

УДК 535.375.5

Г. ЗАВТ, Имби ТЕХВЕР, В. ХИЖНЯКОВ

ВОЗБУЖДАЮЩИЙ ПРОФИЛЬ РЕЗОНАНСНОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ТРИГОНАЛЬНОГО КОЛЕБАНИЯ КУБИЧЕСКОГО ЦЕНТРА

G. ZAVT, Imbi TEHVER, V. HIZNIAKOV. RESONANTSE KOMBINATSIOONHAJUMISE ERGASTUS-PROFIIL TRIGONAALSE VONKUMISE JAOKS KUUBILISE SOMMEETRIAGA LISANDI-TSENTRIS

G. ZAVT, Imbi TEHVER and V. HIZHNYAKOV. THE EXCITATION PROFILE OF RESONANCE RAMAN SCATTERING ON THE TRIGONAL MODE OF A CUBIC IMPURITY CENTRE

Резонансное комбинационное рассеяние (РКР) широко используется для изучения электронно-колебательного взаимодействия в молекулах и кристаллах. Возбуждающие профили РКР — изменение интенсивностей линий РКР при сканировании частоты падающего света по полосе оптического поглощения — проявляют колебательную структуру, обычно более четкую, чем в соответствующем спектре поглощения. Анализ этой структуры на основе теории возбуждающих профилей РКР [1–3] позволяет получить детальную информацию о микропараметрах электронно-колебательного взаимодействия [2–8].

В данной работе проведен модельный анализ возбуждающих профилей РКР неполносимметричных колебаний центров с учетом эффекта Яна—Теллера в вырожденном возбужденном электронном состоянии. Рассматривается поляризованное рассеяние кубических центров в случае возбуждения в резонансе с электронным переходом $A_{1(g)} \rightarrow T_{1(u)}$. Электронно-колебательное взаимодействие в возбужденном электронном состоянии T_1 описывается в линейном приближении по смещениям ядер матрицей

$$V = \begin{pmatrix} aQ_0 + b \left(Q_1 - \frac{1}{\sqrt{3}} Q_2 \right) & cQ_5 & cQ_4 \\ cQ_5 & aQ_0 - b \left(Q_1 + \frac{1}{\sqrt{3}} Q_2 \right) & cQ_3 \\ cQ_4 & cQ_3 & aQ_0 + \frac{2b}{\sqrt{3}} Q_2 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где a, b, c являются константами взаимодействия с $a_1(Q_0)$ -, $e(Q_1, Q_2)$ - и $t_2(Q_3, Q_4, Q_5)$ -колебаниями.

Вычисляется возбуждающий профиль РКР первого порядка на неполносимметричном недиагональном (в смысле вклада в матрицу V) t_2 -колебании, приводящем к деполаризации рассеяния. Отметим, что возбуждающие профили a_1 - и e -колебаний, как показано в [9], описываются формулами стандартного метода преобразования [1, 2], рассматривавшегося в целом ряде работ (см., напр., [10–13]).

Возбуждающий профиль РКР первого порядка на t_2 -колебании частоты ω_h рассчитывается по формуле [14]

$$I_{\perp}(\omega) = |A_{\alpha\beta}(\omega)|^2, \quad (2)$$

где

$$A_{\alpha\beta}(\omega) = c_k (\bar{n}_k + 1)^{1/2} \int_0^{\infty} d\tau \exp \left[-i\omega\tau - \gamma\tau + g_0(\tau) - \frac{1}{3} g_1(\tau) \right] \times \\ \times \int_0^{\tau} ds \exp [i\bar{\omega}_k s + g_1(s) + g_1(\tau - s)] \quad (3)$$

— амплитуда рассматриваемого рассеяния, $\omega = \Omega - \Omega_0$, Ω — частота возбуждающего света, Ω_0 — частота чисто-электронного перехода, γ — радиационная ширина возбужденного электронного уровня, $\alpha, \beta = x, y, z$ — декартовы компоненты поляризации падающего (α) и рассеянного (β) света ($\alpha \neq \beta$),

$$g_0(x) = a^2 (\langle Q_0 Q_0(x) \rangle - \langle Q_0^2 \rangle), \\ g_1(x) = 2b^2 (\langle Q_1 Q_1(x) \rangle - \langle Q_1^2 \rangle) \quad (4)$$

— фоновые корреляционные функции a_1 - и e -колебаний, равные

$$g_m(x) = \sum_i \xi_{mi} [(\bar{n}_i + 1)(e^{i\bar{\omega}_i x} - 1) + \bar{n}_i(e^{-i\bar{\omega}_i x} - 1)], \quad (5)$$

$m=0, 1$, $\bar{n}_i = (\exp(-\omega_i/kT) - 1)^{-1}$, $\pm\bar{\omega}_i = \pm\omega_i - i\Gamma_i$; Γ_i — константа затухания нормального колебания i , ξ_{mi} — безразмерные стоковсы потери на данном колебании. Функции $g_m(x)$ в каждом конкретном случае могут быть вычислены методами локальной динамики решетки [15]. В данной работе эти функции выбираются из модельных соображений.

Ниже использовались $g_m(x)$ -функции

$$g_m(x) = \xi_m (e^{i\bar{\omega}_m x} - 1), \quad (6)$$

соответствующие модели локальных колебаний в случае нулевой температуры. На рис. 1, 2 представлены модельные расчеты возбуждающих профилей (ВП) $I_{\perp}(\omega)$ РКР первого порядка на τ_2 -колебании по формуле (2) с учетом (3) и (6).

1. Рис. 1 демонстрирует зависимость ВП РКР τ_2 -колебания от параметра взаимодействия с e -колебанием ξ_1 . Как следует из рис. 1, эта зависимость немонотонная: например, пик при $\omega/\omega_k = 1$, соответствующий τ_2 -колебанию, вначале (при $\xi_1 = 0,5$) исчезает, а затем при увеличении ξ_1 начинает возрастать.

На рис. 3 также показано немонотонное поведение пиков ВП при увеличении ξ_1 в случае разных отношений частот e -(ω_1) и τ_2 -колебаний (ω_k). Пиковые интенсивности ВП τ_2 -колебания на частотах $\omega = n_0\omega_0 + n_1\omega_1$ и $\omega = \omega_k + n_0\omega_0 + n_1\omega_1$ вычислялись по формулам

$$I(n_0\omega_0 + n_1\omega_1) = \left(\frac{\xi_0^{n_0} \xi_1^{n_1}}{n_0! n_1! (\gamma + n_0\Gamma_0 + n_1\Gamma_1)} \right)^2 |S_+(n_1)|^2, \quad (7)$$

$$I(\omega_k + n_0\omega_0 + n_1\omega_1) = \left(\frac{\xi_0^{n_0} \xi_1^{n_1}}{n_0! n_1! (\gamma + \Gamma_k + n_0\Gamma_0 + n_1\Gamma_1)} \right)^2 |S_-(n_1)|^2, \quad (8)$$

где n_0 и n_1 — номера квантов полносимметричной a_1 -моды и неполносимметричной e -моды соответственно;

$$S_{\pm}(n_1) = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{\xi_1^p}{p!} \sum_{m=0}^{n_1} \binom{n_1}{m} \frac{\left(-\frac{1}{3}\right)^m}{\bar{\omega}_k \pm (p - n_1 + m)\omega_1} \quad (9)$$

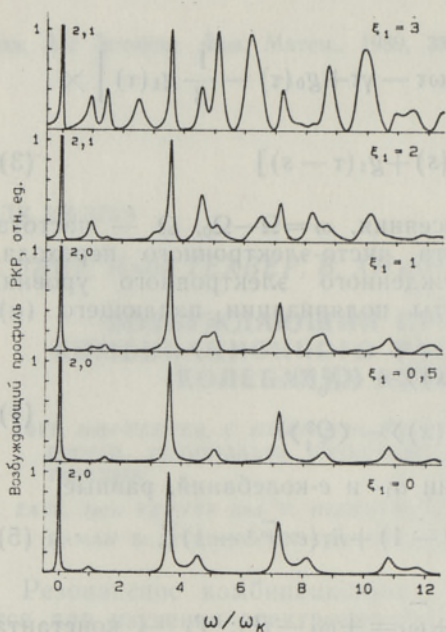


Рис. 1. Возбуждающие профили РКР τ_2 -колебания при разных стоксовых потерях ξ_1 на e -колебание; $\xi_0=2,5$; $\omega_0=3,6$; $\Gamma_0=0,05$; $\omega_1=1,5$; $\Gamma_1=0,075$; $\omega_h=1$; $\Gamma_h=0,1$; $\gamma=0,02$.

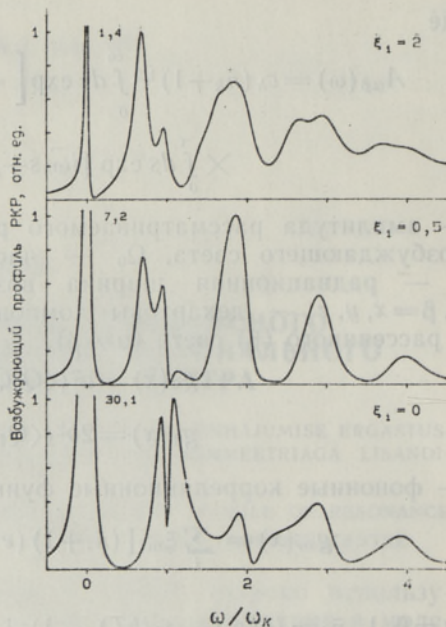


Рис. 2. Возбуждающий профиль РКР τ_2 -колебания в случае колебательного резонанса $\omega_h=\omega_0$ (частота τ_2 -колебания совпадает с частотой полносимметричного a_1 -колебания); $\xi_0=2,5$; $\omega_0=1$; $\Gamma_0=0,1$; $\omega_1=0,7$; $\Gamma_1=0,075$; $\omega_h=1$; $\Gamma_h=0,04$; $\gamma=0,02$.

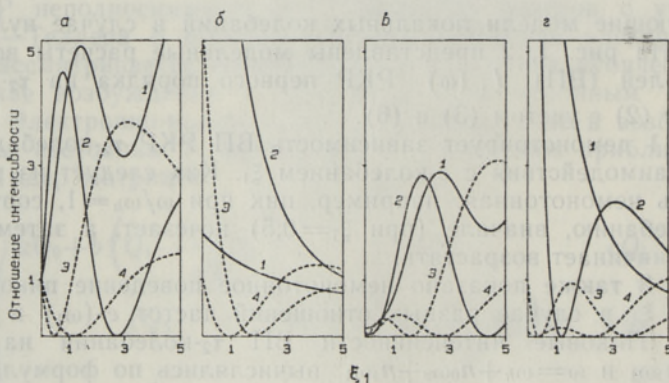


Рис. 3. Отношения пиковых интенсивностей возбуждающего профиля τ_2 -колебания в зависимости от стоксовых потерь на e -колебание ξ_1 в частотах: а — ω_k , б — ω_1 , в — $\omega_k+\omega_1$, г — $2\omega_1$. Отношения частот e -колебания и τ_2 -колебания $\omega_1/\omega_k=0,4$ (1), 0,75 (2), 1,5 (3), 2,5 (4).

Формулы (7)–(9) получены разложением формулы (3) в ряд по степеням $g(x)$ с последующим интегрированием по τ . Представленные на рис. 3 относительные пиковые интенсивности ВП в частотах $\omega=\omega_k, \omega_1, \omega_1+\omega_k, 2\omega_1$ равны $R_{\pm}(m)=|S_{\pm}(m)|^2/|S_{\pm}(0)|^2$.

Отметим, что эти зависимости могут быть использованы для определения стоксовых потерь ξ_1 на e -колебания.

2. В частном случае слабого вибронного взаимодействия с неполносимметричными e -колебаниями можно приближенно взять $g_1(x)\simeq 0$. Тогда амплитуда (3) приводится к виду

$$A_{\alpha\beta}(\omega) = c_k (\bar{n}_k + 1)^{1/2} \int_0^{\infty} d\tau \exp[-i\omega\tau - \gamma\tau + g_0(\tau)] (e^{i\bar{\omega}_k\tau} - 1), \quad (10)$$

где первое в скобках слагаемое описывает резонанс по рассеянному, а второе — по возбуждающему свету. (Формула (10) аналогична формуле для амплитуды РКР полносимметричного колебания, т. е. соответствует основной модели.) В этом случае при $\omega_k = \omega_0$ (но $\Gamma_k \neq \Gamma_0$) возникает интересный эффект расщепления линий ВП первого и второго порядков, обусловленный интерференцией резонансов по возбуждающей и рассеянной частотам (см. рис. 2). Действительно, согласно (10) интенсивность ВП (2) вблизи частоты $\omega \equiv \Omega - \Omega_0 = 0$ равна

$$I_{\perp} \sim |(\Delta\omega + i\Delta\Gamma_k)^{-1} - \xi_0(\Delta\omega + i\Delta\Gamma_0)|^2, \quad (11)$$

где $\Delta\omega = \omega_0 - \omega$, $\Delta\Gamma_l = \gamma + \Gamma_l$ ($l=0, k$).

При равных ширинах $\Gamma_0 = \Gamma_k \equiv \Gamma$

$$I_{\perp} \sim (1 - \xi_0)^2 (\Delta\omega^2 + \Delta\Gamma^2)^{-1}$$

— расщепления нет. Однако если $\Gamma_0 \neq \Gamma_k$ и $\Delta\Gamma_k = \xi_0^{-1}\Delta\Gamma_0$, то $I_{\perp} = 0$ при $\Delta\omega = 0$ и $I_{\perp} > 0$ при $\Delta\omega \neq 0$. Следовательно, при $\Gamma_0 \neq \Gamma_k$ и $\Delta\Gamma_k \simeq \xi_0^{-1}\Delta\Gamma_0$ линия действительно расщепляется.

При включении взаимодействия с e -колебаниями (рис. 2) расщепление исчезает. Поэтому отмеченный интерференционный эффект может наблюдаться только в ВП РКР недиагонального неполносимметричного колебания при совпадении частот последнего с частотой полносимметричного колебания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hizhnyakov, V., Tehver, I. // Phys. stat. sol., 1967, **21**, 755—768.
2. Tonks, D. L., Page, J. B. // Chem. Phys. Lett., 1979, **66**, 449.
3. Siebrand, W., Zgierski, M. Z. // Excited States (ed. E. C. Lim). New York, Academic Press, 1979, **4**, 1—136.
4. Максимова Т. И., Решетняк Н. Б. // ФТТ, 1979, **21**, 2677—2684.
5. Ребане Л. А., Хаав А. А. // ФТТ, 1982, **24**, 2558—2563.
6. Хаав А. А., Халлер К. Э., Техвер И. Ю., Ребане Л. А. // ФТТ, 1984, **26**, 3280—3289.
7. Максимова Т. И., Мунтаилов А. М. // ФТТ, 1987, **29**, 1422—1435.
8. Блумберг Г., Ребане Л. // Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., 1987, **36**, 387—397.
9. Hizhnyakov, V. V., Tehver, I. J. // Proc. Intern. Symp. «Synergetics and Cooperative Phenomena in Solids and Macromolecules». Tallinn, 1982, 133—144.
10. Page, J. B., Tonks, D. L. // J. Chem., Phys., 1981, **75**, 5694—5708.
11. Blazej, D. C., Peticolas, W. L. // J. Chem. Phys., 1980, **72**, 3134—3142.
12. Chinsky, L., Laigle, A., Peticolas, W. L., Turpin. P.-X. // J. Chem. Phys., 1982, **76**, 1—5.
13. Champion, P. M., Albrecht, A. C. // Ann. Rev. Phys. Chem., 1982, **33**, 353—376.
14. Хижняков В., Техвер И. // Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., 1989, **38**, 25—33.
15. Zavt, G. S., Plekhanov, V. G., Hizhnyakov, V. V., Shepelev, V. V. // J. Phys. C: Solid State Phys., 1984, **17**, 2839—2858.

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Получила в редакцию
23/1 1989