EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED.
FÜÜSIKA * MATEMAATIKA
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ФИЗИКА * МАТЕМАТИКА
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES OF THE ESTONIAN SSR.
PHYSICS * MATHEMATICS

1987, 36, 4

УДК 535.375.54 https://doi.org/10.3176/phys.math.1987.4.05

Г. БЛУМБЕРГ, Любовь РЕБАНЕ

РАСЧЕТ ПРОФИЛЕЙ ВОЗБУЖДЕНИЯ ЛИНИЙ РЕЗОНАНСНОГО КРС ПОЛНОСИММЕТРИЧНЫХ И ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИХ МОД ЦЕНТРА MnO_4^- В KBr МЕТОДОМ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЕГО СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ

(Представил К. К. Ребане)

1. Введение

Профили возбуждения линий резонансного комбинационного рассеяния (ПВ РКР) примесных молекул содержат информацию о возбужденных электронно-колебательных состояниях примеси, более детальную, чем та, которая содержится в спектре полосы резонансного поглощения [1]. Недавно были исследованы низкотемпературные спектры ПВ РКР для примесной молекулы MnO_4^- в кристалле KBr при резонансном возбуждении в полосу молекулярного перехода $^1T_2$—$^1A_1$ [2]. Как полоса поглощения, так и измеренные при 5К ПВ для молекулярных колебаний ν_1, $2\nu_1$, $3\nu_1$ и ν_4 содержали резонансы, обязанные бесфононным переходам и фононным крыльям. Эти данные позволили поставить вопрос о вкладе в сечение рассеяния переходов с возбуждением фононной подсистемы.

Спектр однофононного рассеяния кристалла $KBr:MnO_4^-$ показал существенное возмущение фононного спектра кристалла-матрицы, а также появление щелевой моды t_2-симметрии и краевой оптической моды симметрии a_1 [3, 4]. Для отдельных участков однофононного спектра были измерены ПВ [5], которые показали наличие резонансного усиления однофононного рассеяния. Частоты резонансов в ПВ хорошо коррелируют с максимумами в фононном крыле полосы поглощения, тем самым идентифицируя их как обусловленные фононами локальной динамики центра [6]: акустическими t_2-симметрии и оптическими a_1-симметрии.

Задачей данной работы явилось вычисление резонансного вклада электрон-фононных переходов в сечение рассеяния как на внутримолекулярных колебаниях, так и на локализованных фононах, для которых имелись измеренные ПВ.

Большое число степеней свободы фононной подсистемы затрудняет вычисление сечения рассеяния и электронной поляризуемости прямым суммированием по промежуточным состояниям, как того требует метод Крамерса-Гейзенберга. В данной работе мы использовали метод преобразования [7], который рассматривает электронно-колебательные взаимодействия во временном представлении и поэтому не имеет ограничений на число колебательных мод. Метод преобразования устанавливает соответствие между спектром поглощения и ПВ, что позволяет вычислять ПВ в рамках данной модели центра исходя из известного спектрального распределения поглощения. Метод преобразования приводит к простым выражениям для ПВ, если переходы в примесном центре

можно описывать в приближениях «основной модели центра», которые рассматривают электронно-колебательные переходы в приближении Кондона между парой сдвинутых друг относительно друга невырожденных гармонических потенциалов. Однако примесная молекула MnO_4^- в анионном узле кубического кристалла KBr сохраняет тетраэдрическую симметрию и актуальное возбужденное состояние $^1T_2$ остается трижды орбитально вырожденным. Тем самым возбужденное электронное состояние центра испытывает вибронное смешивание типа Яна-Теллера (ЯТ). Именно наличие ЯТ-смешивания приводит к резонансному усилению t_2-мод и проявляется также в ПВ полносимметричного колебания ν_1 [3, 8].

Резонансное рассеяние при возбуждении в трижды вырожденное электронное состояние кубического центра рассмотрено в работах [8, 9].

Показано, что для диагонального колебания a_{1g} (колебание, для которого электронно-колебательные переходы разрешены в приближении Кондона) метод преобразования приводит к тем же выражениям для ПВ, к которым приводит основная модель центра, но при условии слабости линейной ЯТ связи с недиагональным колебанием t_{1u}. Интенсивность резонансного рассеяния с возбуждением f квантов полносимметричного колебания частоты ν_k при возбуждении на частоте ω_L и температуре $T=0$ дается формулой

$$I^{0\to f_k}(\omega_L) \sim \omega_L(\omega_L - f_k\nu_k)^3 \frac{(a_k^2/2)^{f_k}}{f_k!} \left| \sum_{l=0}^{f_k} (-1)^l \binom{f_k}{l} \Phi(\omega_L - l\nu_k) \right|^2. \quad (1)$$

Здесь a_k — безразмерный коэффициент линейной связи ($P_k=a_k^2/2$ есть безразмерные стоксовые потери), $\Phi(\omega)$ — функция комплексного показателя преломления, мнимая часть которого есть приведенный коэффициент поглощения (см. раздел 2). Член $l=0$ в сумме равен $\Phi(\omega_L)$, а остальные члены знакопеременного ряда вычисляются при значениях Φ на частотах, сдвинутых от частоты возбуждения на число l квантов колебания, для которого вычисляется ПВ.

В данной работе при вычислении ПВ на полносимметричном колебании ν_1, его обертонах $f\nu_1$, а также квазилокальной фононной моде a_1 частотой 165 $см^{-1}$, мы учли также изменение частоты при электронном переходе. Использовалось выражение, полученное для малого изменения частоты $\left(\delta=\frac{\nu_k-\nu'_k}{\nu_k+\nu'_k}\ll 1\right)$, которое имеет тот же вид, что и выражение (1), но функция Φ вычисляется на частотах $(\omega_L - l\nu'_k)$ и P_k заменяется на $P_k \cdot C_k$, где $C_k=4\nu_k\nu'_k/(\nu_k+\nu'_k)^2$.

Вычисление ПВ для колебаний симметрии t_2 (молекулярного колебания $\nu_4=408$ $см^{-1}$, и акустической щелевой моды частотой 92,5 $см^{-1}$) проводилось в предположении, что они осуществляют ЯТ-смешивание. При этом мы пользовались формулами работы [9], где метод преобразования развит для ЯТ недиагональных мод в предположении слабой линейной связи (безразмерный коэффициент ЯТ-связи $\lambda\ll\alpha$ и $\lambda\ll 1$). В этом приближении и учитывая также малое изменение частоты при электронном переходе, ПВ для перехода $0\to 1$ ЯТ-моды можно вычислить с помощью следующей формулы:

$$I^{0\to 1}(\omega_L) \sim \omega_L(\omega_L - \nu_k)^3 C_k P_k |\Phi(\omega_L) - \Phi(\omega_L - \nu'_k)|^2, \quad (2)$$

где $P_k=\lambda_k^2/2$.

Вычисления ПВ проводились по формулам, полученным для $T=0$, тогда как измерения были проведены при $T=5$K. Мы считали допущенную при этом ошибку несущественной, поскольку наименьшая частота фонона, для которого вычислялся ПВ, равнялась 92,5 $см^{-1}$ и за-

селением более высоких, чем нулевое, фононных состояний можно было пренебречь.

2. Вычисление функции $\Phi(\omega)$ по полосе поглощения перехода $^1T_2 \leftarrow {}^1A_1$

Примесь MnO_4^- в KBr обуславливает несколько полос поглощения [10], из которых полоса при 520 нм, в которой измерялись ПВ, принадлежит дипольно разрешенному переходу в электронное состояние $^1T_2$ (переход между орбиталями $1t_1 \rightarrow 2e$).

На рис. 1 приведен спектр поглощения в области 18300—22000 $см^{-1}$ KBr, концентрация центров MnO_4^- в котором близка к использованному для измерений ПВ. Общий подъем поглощения в сторону боль-

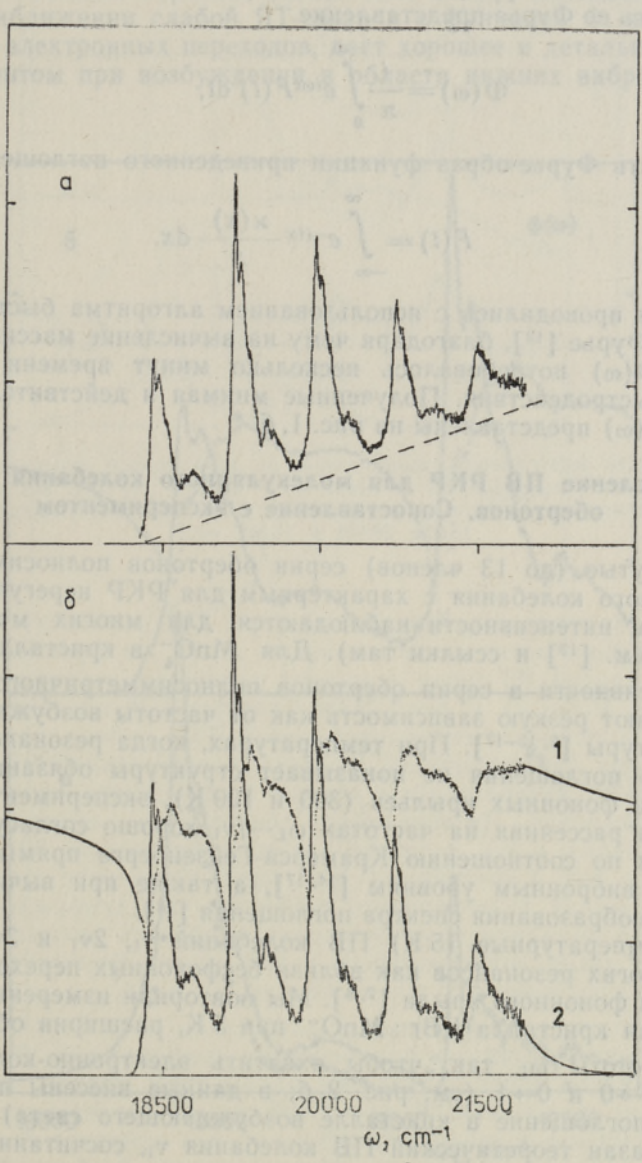

Рис. 1. Приведенное поглощение кристалла $KBr:MnO_4^-$ при 5K в полосе перехода $^1T_2$—$^1A_1$ (*а*); вычисленные на основании спектра (*а*) и формулы (3) действительная (кривая *1*) и мнимая (кривая *2*) части функции комплексного показателя преломления Ф (*б*).

ших частот свидетельствует о перекрытии данной полосы с длинноволновым крылом полос более высоколежащих электронных переходов (полосы 390 нм и, возможно, также интенсивной полосы 336 нм [10]). Это бесструктурное поглощение было аппроксимировано прямой (см. рис. 1, *а*) и после ее вычитания к концам оставшегося спектра были добавлены экспоненциально затухающие крылья, удовлетворяющие условиям непрерывности и дифференцируемости функции. Полученное таким образом спектральное распределение поглощения принималось за спектр поглощения перехода $^1T_2$—$^1A_1$. Далее, с помощью алгоритма программы «Spline» [11] было проведено сглаживание шума и получен массив точек функции спектра приведенного поглощения $\varkappa(\omega)/\omega$ с шагом 3 см$^{-1}$.

При вычислении функции комплексного показателя преломления использовалось ее Фурье-представление

$$\Phi(\omega)=\frac{i}{\pi}\int_0^\infty e^{i\omega t}F(t)\,\mathrm{d}t, \tag{3}$$

где $F(t)$ есть Фурье-образ функции приведенного поглощения

$$F(t)=\int_{-\infty}^{\infty} e^{-itx}\frac{\varkappa(x)}{x}\,\mathrm{d}x. \tag{4}$$

Вычисления проводились с использованием алгоритма быстрого преобразования Фурье [12], благодаря чему на вычисление массива 10^4 точек функции $\Phi(\omega)$ потребовалось несколько минут времени процессора среднего быстродействия. Полученные мнимая и действительная части функции $\Phi(\omega)$ представлены на рис. 1, *б*. *

3. Вычисление ПВ РКР для молекулярного колебания ν_1 и его обертонов. Сопоставление с экспериментом

Развернутые (до 13 членов) серии обертонов полносимметричного молекулярного колебания с характерным для РКР нерегулярным распределением интенсивности наблюдаются для многих молекулярных примесей (см. [13] и ссылки там). Для MnO_4^- в кристаллах $KClO_4$ и KBr интенсивности в серии обертонов полносимметричного колебания ν_1 показывают резкую зависимость как от частоты возбуждения, так и от температуры [2, 13–17]. При температурах, когда резонансная полоса оптического поглощения не показывает структуры обязанной выделению БФЛ и фононных крыльев (300 и 100 К), экспериментальные интенсивности рассеяния на частотах ω_L—$f\nu_1$ хорошо согласуются с вычисленными по соотношению Крамерса-Гейзенберга прямым суммированием по вибронным уровням [14, 17], а также при вычислении ПВ методом преобразования спектра поглощения [18].

Низкотемпературные (5 К) ПВ колебаний ν_1, $2\nu_1$ и $3\nu_1$ показали наличие многих резонансов как вблизи бесфононных переходов ν_{00}, так и в области фононного крыла [2, 3]. Мы повторили измерение ПВ колебания ν_1 для кристалла $KBr : MnO_4^-$ при 5 К, расширив область перестройки частоты ω_L так, чтобы охватить электронно-колебательные переходы 0→0 и 0→1 (см. рис. 2, *б*; в данные внесены поправки на различное поглощение в кристалле возбуждающего света). Сплошной линией показан теоретический ПВ колебания ν_1, сосчитанный по фор-

---

* Напомним, что $\mathrm{Im}\,\Phi(\omega)=\varkappa(\omega)/\omega$, а $\mathrm{Re}\,\Phi(\omega)=\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\varkappa(x)/x}{x-\omega}\,\mathrm{d}x$.

муле (1) с учетом $\nu \neq \nu'$ и функцией комплексного показателя преломления $\Phi(\omega_L)$, которая изображена на рис. 1, *б* и 2, *б*. Видно, что теоретический ПВ хорошо воспроизводит положения и интенсивности всех резонансов в экспериментальном спектре, включая резонансы, обязанные некондоновским переходам в спектре поглощения. В частности, ПВ ν_1 содержит резонансы на переходах с возбуждением некондоновских t_2-колебаний.

Как расчет, так и эксперимент показывают, что вблизи $\omega_L = 19000$ см$^{-1}$ сечение рассеяния для ν_1 обращается в ноль, хотя поглощение имеет здесь конечное значение. Антирезонанс образуется за счет компенсации в действительной и мнимой частях разности $\Phi(\omega_L) - \Phi(\omega_L - \nu'_1)$, в чем легко убедиться непосредственно, используя рис. 2, *б*. Таким образом, вычисление ПВ ν_1 методом преобразования в приближении слабой ЯТ-связи и с функцией Ф, не включающей других электронных переходов, дает хорошее и детальное согласие с экспериментом при возбуждении в области нижних вибронных переходов.

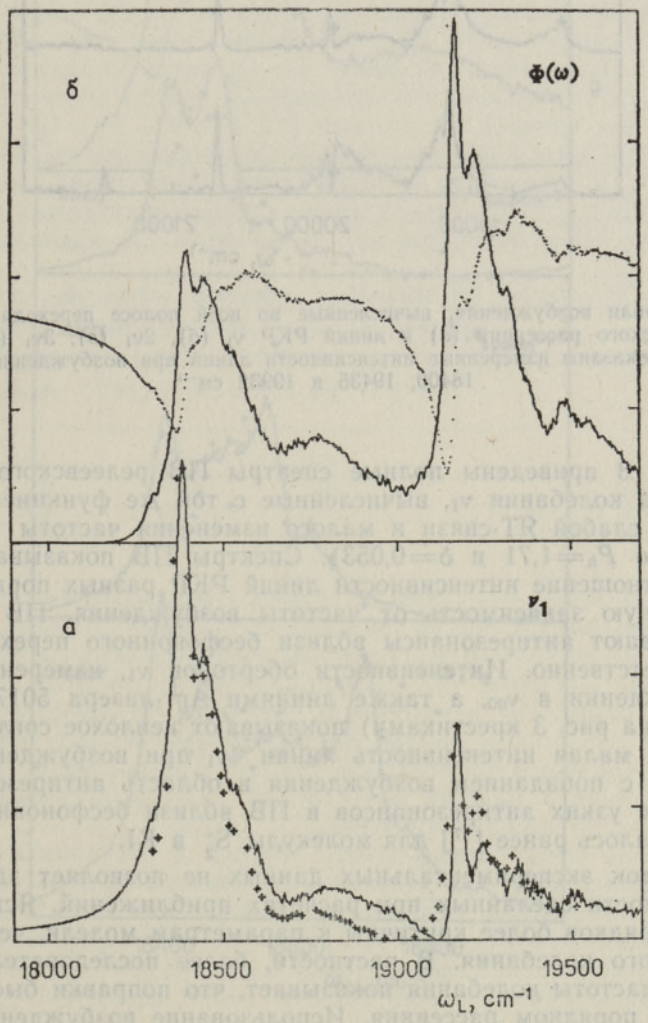

Рис. 2. Профиль возбуждения полносимметричного колебания ν_1 примесной молекулы в спектре РКР; сплошная линия — расчет с функцией Ф рис. 1; крестиками приведены экспериментальные значения при 5К (*а*); участок функции Ф рис. 1 показан в увеличенном масштабе (*б*).

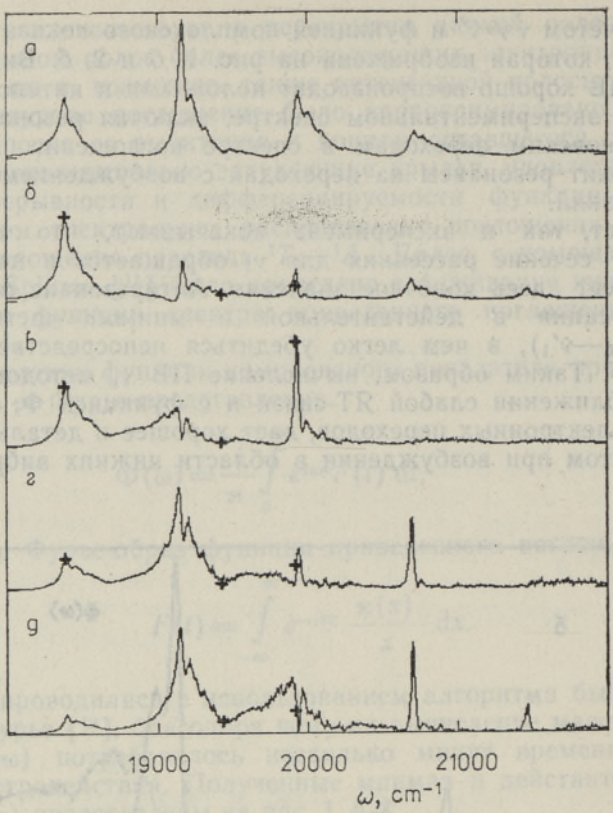

Рис. 3. Профили возбуждения, вычисленные во всей полосе перехода $^1T_2$—$^1A_1$ для линии релеевского рассеяния (*а*) и линий РКР ν_1 (*б*), $2\nu_1$ (*в*), $3\nu_1$ (*г*) и $4\nu_1$ (*д*). Крестиками показаны измеренные интенсивности линий при возбуждении с частотами 18400, 19435 и 19932 см$^{-1}$.

На рис. 3 приведены полные спектры ПВ релеевского рассеяния и обертонов колебания ν_1, вычисленные с той же функцией Ф в приближениях слабой ЯТ-связи и малого изменения частоты (в формуле (1) принято $P_k=1{,}71$ и $\delta=0{,}053$). Спектры ПВ показывают нерегулярное соотношение интенсивности линий РКР разных порядков и его нетривиальную зависимость от частоты возбуждения. ПВ для $2\nu_1$ и $4\nu_1$ показывают антирезонансы вблизи бесфононного перехода $0\to1$ и $0\to2$ соответственно. Интенсивности обертонов ν_1, измеренные в [2] при возбуждении в ν_{00}, а также линиями Ar^+-лазера 5017 и 5145 Å (отмечены на рис. 3 крестиками) показывают неплохое согласие с расчетом. Так, малая интенсивность линии $4\nu_1$ при возбуждении 5017 Å согласуется с попаданием возбуждения в область антирезонанса. Существование узких антирезонансов в ПВ вблизи бесфононных переходов наблюдалось ранее [17] для молекулы S_2^- в KI.

Недостаток экспериментальных данных не позволяет здесь судить о выполнимости сделанных при расчетах приближений. Ясно, что ПВ высоких порядков более критичны к параметрам модели, чем ПВ фундаментального колебания. В частности, более последовательный учет изменения частоты колебания показывает, что поправки быстро увеличиваются с порядком рассеяния. Использование возбуждений в области более высоких вибронных переходов также должно показать ухудшение согласия с расчетом и потребовать учета отброшенных при составлении функции Ф вкладов от других электронных переходов.

4. Вычисление ПВ РКР для молекулярных и фононных ян-теллеровских мод

Низкотемпературный спектр РКР центра MnO_4^- в KBr при возбуждении в электронное состояние $^1T_2$ содержит линии молекулярных колебаний ν_3 и ν_4 симметрии t_2, их комбинаций с колебанием ν_1, а также

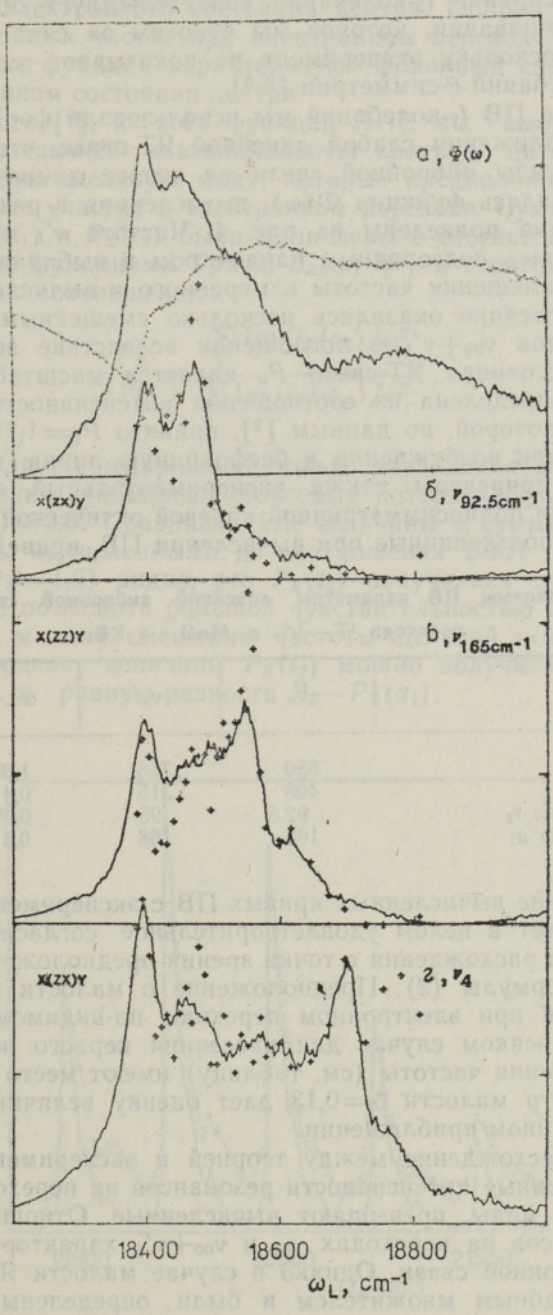

Рис. 4. Вычисленные (сплошные линии) и измеренные (крестики), по данным [5], профили возбуждения для квазилокального щелевого акустического фонона (*б*), краевого оптического фонона (*в*) и молекулярного колебания ν_4 (*г*) в спектре РКР кристалла $KBr : MnO_4^-$

фононы локальной динамики t_2-симметрии [2, 15]. Низкотемпературные ПВ, измеренные на колебании ν_4 и t_2-щелевой моде частотой 92,5 см$^{-1}$ при сканировании ω_L в пределах вибронной полосы 0→0 перехода содержат максимумы резонансного усиления [2, 5]. Экспериментальные данные для ПВ t_2-колебаний приведены на рис. 4. Как известно, тензор поляризуемости t_2-колебаний недиагонален и поэтому в приближении Кондона резонансное усиление для них запрещено. Наблюдаемое резонансное усиление t_2-колебаний свидетельствует об их участии в вибронном смешивании, которое мы относим за счет ЯТ-смешивания типа $T_2 \times t_2$, поскольку эксперимент не показывает резонансного усиления для колебаний e-симметрии [2, 5].

При расчете ПВ t_2-колебаний мы использовали формулу (2), полученную в приближении слабой линейной ЯТ-связи, что не противоречит оценкам силы вибронной связи на основе данных эксперимента [5]. Использовалась функция $\Phi(\omega)$, вычисленная в разделе 2. Результаты вычисления приведены на рис. 4. Частота ν'_k в возбужденном состоянии явилась подгоночным параметром и выбиралась из условия наилучшего совмещения частоты измеренного и вычисленного резонансов в ПВ; последние оказались несколько смещенными относительно частот переходов $\nu_{00}+\nu'_k$ в поглощении вследствие эффектов интерференции. Постоянная ЯТ-связи P_k является масштабным множителем и была определена из соотношения интенсивностей линии колебания ν_1, для которой, по данным [2], принято $P_1=1{,}71$, и линии ν_k в спектре РКР при возбуждении в бесфононную линию ν_{00}.

На рис. 4 приведены также экспериментальный и вычисленный спектры ПВ для полносимметричной краевой оптической моды 165 см$^{-1}$. Параметры, использованные при вычислении ПВ, приведены в таблице.

Полученные по данным ПВ параметры линейной вибронной связи электронного перехода $^1T_2$—$^1A_2$ в MnO_4^- в KBr

	ν_k	ν_k'	α_k, λ_k	P_k
$\nu_1(a)_1$	850	765	1,85	1,71
$\nu_4(t_2)$	408	315	0,4	0,08
Щел. мода t_2	92,5	95	0,35	0,06
Опт. мода a_1	165	168	0,3	0,045

Сопоставление вычисленных кривых ПВ с экспериментальными данными показывает в целом удовлетворительное согласие. Рассмотрим имеющие место расхождения с точки зрения предположений, сделанных при выводе формулы (2). Предположение о малости изменения частоты колебания при электронном переходе, по-видимому, хорошо выполняется, во всяком случае для рассеяния первого порядка. Самые большие изменения частоты (см. таблицу) имеют место для колебания ν_4, где параметр малости $\delta=0{,}13$ дает оценку величине ошибки, допускаемой в данном приближении.

Основное расхождение между теорией и экспериментом состоит в том, что измеренные интенсивности резонансов на переходах, включающих фононные моды, превышают вычисленные. Отношение интенсивностей резонансов на переходах ν_{00} и $\nu_{00}+\nu'_k$ характеризует величину линейной вибронной связи. Однако в случае малости ЯТ-связи P_k являются масштабным множителем и были определены как сказано выше.

Одна из причин большой интенсивности фононных резонансов может состоять в том, что ЯТ-связь с t_2-фононами на самом деле не является слабой. Малость параметров P_k и λ_k в таблице этому не противоре-

чит, т. к. данные параметры характеризуют силу связи с выделенными локализованными фононными модами, тогда как применимость формулы (2) требует малости суммарной связи со всеми фононами, осуществляющими ЯТ-смешивание.

Чтобы оценить суммарную силу ЯТ связи необходимо, прежде всего, знать функции локальной плотности фононных состояний (ЛПС) t_2-симметрии. Такие функции для MnO_4^- в KBr были вычислены в [6] для основного электронного состояния центра. Опираясь на малость изменения фононных частот при электронном переходе, мы предположили что эти же функции характеризуют фононный спектр в возбужденном электронном состоянии центра.

Следуя работе [6], из всех функций ЛПС мы выбрали две, симметрии a_1, включающей квазилокальную краевую оптическую моду, и t_2, включающую щелевую моду, которые предположительно принимают наибольшее участие в электронном переходе. Суммарные стоксовые потери $P_\Sigma(a_1)$ и $P_\Sigma(t_2)$ были вычислены с соответствующими симметризованными функциями Грина $G_k(\omega)$ [6] и стоксовыми потерями P_k из таблицы по соотношению:

$$\frac{P_\Sigma}{P_k}=\frac{\sum_l \operatorname{Im} G_k(\omega_l)/\omega_l^2}{\sum_{l'} \operatorname{Im} G_k(\omega_{l'})/\omega_{l'}^2}, \qquad (5)$$

где l' осуществляет суммирование только квазилокальной моды. Были получены значения суммарных стоксовых потерь на фононы $P_\Sigma(a_1)=$ $=0{,}23$ и $P_\Sigma(t_2)=6{,}6$. Сравнивая эти величины с суммарными стоксовыми потерями, вычисленными из соотношения БФЛ и ФК в полосе поглощения ($P_\Sigma=1{,}6$) видно, что $P_\Sigma(t_2)$ получилась сильно завышенной, что можно объяснить большой чувствительностью отношения площадей в (5) к малому смещению частоты щелевой моды. По-видимому, разумную оценку величины $P_\Sigma(t_2)$ можно получить, если принять $P_\Sigma(t_2)=1{,}37$, т. е. равную разности $P_\Sigma-P_\Sigma(a_1)$.

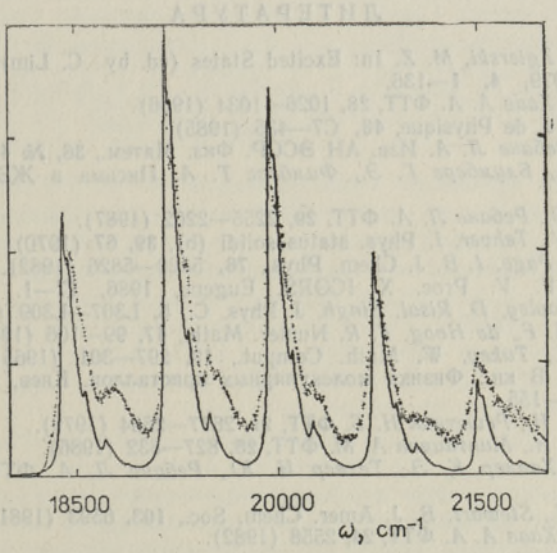

Рис. 5. Сопоставление измеренного приведенного поглощения перехода $^1T_2$—$^1A_1$ и вычисленного по формуле (6) с использованием постоянных электронно-колебательного взаимодействия (таблица) и функций фононной плотности [6]. Параметры $\gamma=15$ см$^{-1}$ и $T=5$K.

С целью проверки разумности полученных из спектров РКР и ПВ параметров электрон-фононной связи и сделанных выводов об участии в электронном переходе фононов локальной динамики мы симулировали спектр приведенного поглощения перехода $^1T_2$—$^1A_1$ с помощью выражения (3), где его Фурье-образ $F(t)$ вычислялся в виде

$$F(t) = \exp\left[-i\nu_{00}t - P_1\varphi(\nu_1, t) - P_4\varphi(\nu_4, t) - \right.$$
$$- P_\Sigma(a_1)\sum_l \varphi(\omega_l, t)\, G_{a_1}(\omega_l)/\omega_l^2 - \qquad (6)$$
$$\left. - P_\Sigma(t_2)\sum_l \varphi(\omega_l, t)\, G_{t_2}(\omega_l)/\omega_l^2 - \gamma t\right],$$

где

$$\varphi(\omega, t) = (2\bar{n}(\omega)+1)(1-\cos\omega t) + i\sin\omega t, \qquad \bar{n}(\omega) = [\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1},$$

а γ — полуширина чисто электронного перехода.

Сравнение симулированного и экспериментального спектров поглощения приведено на рис. 5. Видно, что принятые функции Грина и параметры электрон-фононной связи в целом правильно описывают спектральное распределение электронно-колебательных переходов, включая хорошее воспроизведение тонкой структуры поглощения. Различия измеренного и вычисленного спектров можно отнести за счет участия в переходе также других фононов.

Результаты данной работы показывают, что на основании профилей возбуждения фононных мод можно провести детальный анализ электрон-фононных переходов, включая выделение некондоновских переходов и анализ участия фононов в вибронном смешивании.

Авторы глубоко благодарны В. Хижнякову и И. Техвер за полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Siebrand, W., Zgierski, M. Z.* In: Excited States (ed. by C. Lim). New York, Acad. Press, 1979, **4**, 1—136.
2. *Ребане Л. А., Хаав А. А.* ФТТ, **28**, 1026—1034 (1986).
3. *Rebane, L. A.* J. de Physique, **46**, C7—435 (1985).
4. *Хаав А. А., Ребане Л. А.* Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., **36**, № 4, 418—421 (1987).
5. *Ребане Л. А., Блумберг Г. Э., Фимберг Т. А.* Письма в ЖЭТФ, **44**, 339—342 (1986).
6. *Блумберг Г. Э., Ребане Л. А.* ФТТ, **29**, 2255—2262 (1987).
7. *Hizhnyakov, V., Tehver, I.* Phys. status solidi (b), **39**, 67 (1970); **82**, K89 (1977).
8. *Tonks, D. C., Page, J. B.* J. Chem. Phys., **76**, 5820—5826 (1982).
9. *Hizhnyakov, V. V.* Proc. X ICORS. Eugene, 1986, 17—1.
10. *Jain, S. C., Pooley, D. Risal, Singh.* J. Phys. C., **5**, L307—L309 (1972).
11. *Hutchinson, M. F., de Hoog, F. R.* Numer. Math., **47**, 99—106 (1985).
12. *Cooley, J. W., Tukey, W.* Math. Comput., **19**, 297—301 (1965).
13. *Ребане Л. А.* В кн.: Физика молекулярных кристаллов. Киев, «Наукова думка», 1986, 137—155.
14. *Максимова Т. И., Решетняк Н. Б.* ФТТ, **21**, 2677—2684 (1979).
15. *Максимова Т. И., Минтаиров А. М.* ФТТ, **28**, 827—832 (1986).
16. *Хаав А. А., Халлер К. Э., Техвер И. Ю., Ребане Л. А.* ФТТ, **26**, 3280—3289 (1984).
17. *Clark, R. J. H., Stewart, B.* J. Amer. Chem. Soc., **103**, 6593 (1981).
18. *Ребане Л. А., Хаав А. А.* ФТТ, **24**, 2558 (1982).

Институт химической и биологической физики Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию 1/VII 1987

G. BLUMBERG, Ljubov REBANE

KBr : MnO_4^- TÄISSÜMMEETRILISTE JA JAHN-TELLERI MOODIDE KOMBINATSIOONHAJUMISE ERGASTUSPROFIILIDE ARVUTAMINE NEELDUMISSPEKTRI TEISENDAMISE MEETODIL

KBr : MnO_4^- $^1T_2 - {}^1A_1$ ülemineku neeldumisspektrist (mõõdetud 5K juures) on teisendusmeetodil arvutatud molekulaarvõnkumiste ja lokaliseeritud foononite ergastusprofiilid. On arvesse võetud sageduste väikest muutumist elektronülemineku ja nõrka lineaarset $T_2 \times t_2$ tüüpi Jahn-Telleri segunemist. 5K juures on mõõdetud $\nu_1(a_1)$, $\nu_4(t_2)$ molekulaarvõnkumiste ning a_1 ja t_2 sümmeetriaga lokaliseeritud foononite ergastusprofiilid. Nende võrdlusest arvutatud profiilidega on leitud vastastikmõju parameetrid, mille abil on simuleeritud neeldumisspekter.

G. BLUMBERG, Lyubov REBANE

CALCULATION OF THE EXCITATION PROFILES OF THE TOTALLY SYMMETRIC AND JAHN-TELLER MODES OF THE MnO_4^- CENTRE IN KBr PERFORMED BY ITS ABSORPTION SPECTRA TRANSFORMATION

The transform method was applied to calculate excitation profiles (EPs) for molecular and localized lattice vibrations of MnO_4^- impurity in KBr from the measured 5K absorption spectra of the $^1T_2 - {}^1A_1$ molecular transition. The small frequency shifts and weak Jahn-Teller $T_2 \times t_2$ coupling was taken into account. The electron-vibrational coupling parameters for molecular fundamentals of $\nu_1(a_1)$ and $\nu_4(t_2)$ and for localized phonons of a_1 and t_2 were obtained from the comparison with the experimental 5K EPs. The simulated calculation of the absorption spectra confirms the parameters obtained.