

И. ТЕХВЕР

РАСЧЕТ СПЕКТРА РЕЗОНАНСНОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ F -ЦЕНТРА В KCl

В работах [1, 2] на основе второго приближения по взаимодействию электромагнитного поля и вещества была разработана теория резонансного вторичного свечения примесных центров кристаллов, в которой получили совместное описание люминесценции и релеевское и комбинационное рассеяния. Было показано, что несмотря на малую относительную интенсивность спектра комбинационного рассеяния (в $10^3 \div 10^5$ раз меньше интенсивности люминесценции), последний может наблюдаться, так как он расположен в иной спектральной области, чем люминесценция. Недавно Ворлок и Порто [3] выполнили экспериментальное исследование резонансного комбинационного рассеяния в кристаллах NaCl и KCl при температуре жидкого азота с лазерным источником возбуждения. В связи с указанной экспериментальной работой мы провели на основе полученных в [1] формул конкретный расчет спектра резонансного комбинационного рассеяния F -центров в KCl.

Модель, используемая в работе [1], следующая. Предполагалось адиабатическое приближение Борна-Оппенгеймера. Не учитывалась зависимость электронного матричного элемента от колебательных координат (приближение Кондона). Принималось во внимание изменение положений равновесия ядер при электронном переходе. Рассматривается случай больших stokсовых потерь. Из экспериментальных исследований полос поглощения и люминесценции F -центра в KCl (см. напр., [4]) следует, что указанная модель в рассматриваемом случае хорошо применима.

Исходной являлась формула (17) работы [1]. Учитывая, что локальные колебания у F -центра в KCl отсутствуют [3], спектр однофононного комбинационного рассеяния дается функцией [1]

$$f_1(\omega) = \xi^2(\omega) \omega^2 \begin{cases} \bar{n}(\omega) + 1 & \text{— stokсовая часть} \\ \bar{n}(\omega) & \text{— антистоксовая часть,} \end{cases} \quad (1)$$

где $\xi^2(\omega)$ — функция распределения stokсовых потерь, определяющая спектр поглощения и люминесценции [5]. Форма спектра двухфононного комбинационного рассеяния определяется сверткой функции $f_1(\omega)$

$$f_2(\omega) = \int d\omega' f_1(\omega - \omega') f_1(\omega'), \quad (2)$$

Трехфононное комбинационное рассеяние определяется двойной сверткой $\tilde{f}_1(\omega)$ и т. д.

При вычислении $\xi^2(\omega)$ мы считали, что при электронном переходе в F -центре происходит полносимметричное изменение положений равновесия ближайших к вакансии шести ионов K^+ . В таком случае

$$\xi^2(\omega) = (2\hbar)^{-1} M d^2 \omega^2(\omega) \omega, \quad (3)$$

где $\omega^2(\omega)$ — функция, определяющая зависимость коэффициента разложения по нормальным координатам полносимметричной комбинации приведенных смещений ближайших соседей от частоты колебаний ω ; M — масса ионов K^+ ; d — величина сдвига равновесного положения рассматриваемой полносимметричной координаты при электронном переходе.

Функция $\omega^2(\omega)$ вычислялась с учетом искажения колебаний около F -центра в предположении взаимодействия ближайших соседей. Использовалась полученная в [6] формула

$$\omega^2(\omega) = \frac{1}{6\pi} \operatorname{Im} G(\omega) \left\{ [1 - (p-1) \frac{\alpha}{2} \operatorname{Re} G(\omega)]^2 + [(p-1) \frac{\alpha}{2} \operatorname{Im} G(\omega)]^2 \right\}^{-1}, \quad (4)$$

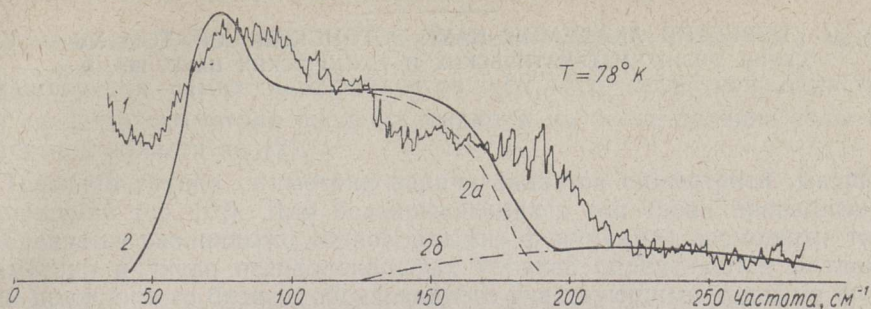
(Здесь $p = \gamma'_1/\gamma_1$ — относительное изменение констант взаимодействия; $\alpha = \gamma_1[\gamma_1 + 2\gamma_2]^{-1} = 0,614$, γ_1 и γ_2 — константы центрального и нецентрального взаимодействия ионов в KCl; $G(\omega)$ — определенная линейная комбинация классических функций Грина).

Мы имели возможность использовать функции Грина, рассчитанные Завтом для KCl в приближении взаимодействия ближайших соседей (учитывались центральные и нецентральные взаимодействия) [7]. Константа p определялась из температурного поведения второго центрального момента полосы поглощения F -центра в KCl на основе экспериментальных данных Маркхэма и Коницера [8] (p оказалась равной — 0,6). При вычислении спектра были учтены однофононные и двухфононные рассеяния. Отношение их интегральных интенсивностей (I_2/I_1) при использованном в [3] возбуждении на краю полосы поглощения в соответствии с [1] равно

$$I_2/I_1 = 2b^{-2} [\bar{S}_2(T) + \bar{S}_2(0)] \approx 1/5, \quad (5)$$

где $\bar{S}_2(T)$ — второй центральный момент полосы поглощения при температуре T ; b — разность между частотой возбуждения и максимумом полосы поглощения.

Рассчитанный на основе формул (1) — (5) и функций Грина [7] контур стоксовой части спектра комбинационного рассеяния приведен на рисунке (сплошная линия). Для сравнения приведены результаты измерений Ворлока и Порто [3]. Сравнение расчетной кривой с экспериментальными данными показывает, что контур спектра определяется в основном однофононными переходами, двухфононные переходы дают заметный вклад только в высокочастотную область спектра выше 150 см^{-1} . Главный максимум однофононных переходов расчетной кривой находится около 75 см^{-1} , хорошо совпадая с экспериментально наблюдаемым максимумом при $60\text{--}90 \text{ см}^{-1}$.



Спектр резонансного комбинационного рассеяния F -центра в KCl (стоксовая часть) при возбуждении светом с длиной волны $\lambda = 632,8$ нм:

1 — спектр, измеренный Ворлоком и Порто [3]; 2 — рассчитанный спектр (2а — однофононная часть, 2б — двухфононная часть рассчитанного спектра).

Учитывая степень точности эксперимента и сравнительную простоту использованной модели, можно считать совпадение удовлетворительным.

Автор глубоко признателен К. К. Ребане, Г. Завту и В. Хижнякову за обсуждение работы, а также К. Лойде за помощь в расчетах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Техвер И. Ю., Тр. ИФА АН ЭССР, № 32 (1967) (в печати).
2. Техвер И., Хижняков В., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 15, № 1, 9 (1966).
3. Worlock J. M., Porto S. P. S., Phys. Rev. Lett., 15, No. 17, 697 (1965).
4. Schulman J. H., Compton W. D., Color Centers in Solids, Pergamon Press, 1962, p. 52.
5. Ребане К. К., Кристофель Н. Н., Трифонов Е. Д., Хижняков В. В., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 13, № 2, 87 (1964).
6. Завт Г. С., Кристофель Н. Н., ФТТ, 8, № 8, 2273 (1966).
7. Завт Г. С., Теория колебаний кристаллов типа $NaCl$ с примесью, Диссертация. Ин-т физ. и астрон. АН ЭССР, Тарту, 1966.
8. Konitzer J. D., Markham J. J., J. Chem. Phys., 32, No. 31, 843 (1960).

Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
18/VIII 1966

I. TEHVER

KCl-KRISTALLI F -TSENTRI RESONANTSKOMBINATSIOON- HAJUMISSPEKTRI ARVUTAMINE

Töös [1] esitatud üldiste valemite alusel arvutatakse resonantskombinatsioonhajumise ühe- ja kahefoononsete üleminekute spektraalne jaotus F -tsentri jaoks KCl -kristallis. Arvutustulemusi, mis antakse spektraalkõverate kujul, võrreldakse Worlocki ja Porto eksperimentidega [3].

I. TEHVER

CALCULATION OF RESONANCE RAMAN SPECTRUM OF F -CENTRE IN KCl

On the basis of the theory of secondary radiation by impure crystals [1, 2] the intensity distribution of one- and two-phonon Raman transitions in an F -centre in KCl is calculated. The distribution function of Stokes shifts determining both the absorption and resonance Raman spectra is found on the assumption that the electronic transition in the F -centre causes the total-symmetric shift of equilibrium positions of the nearest six ions K^+ . The theoretical curves are compared with the experimental ones measured by Worlock and Porto [3].