

СДК 535.342.2

© 1990

## ПРОФИЛИ ВОЗБУЖДЕНИЯ РЕЗОНАНСНОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ КРИСТАЛЛА KI С ПРИМЕСЬЮ ИОНОВ $MnO_4^-$ И $MnO_4^{2-}$

Т. И. Максимова, А. М. Минтаиров

Исследованы спектры резонансного комбинационного рассеяния примесных центров  $MnO_4^-$  и  $MnO_4^{2-}$  в кристалле KI, а также спектры их оптического поглощения. Измерены и теоретически рассчитаны профили возбуждения резонансного комбинационного рассеяния для колебания  $\nu_1$  и его обертонов при возбуждении в область оптических переходов  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$  и  ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$ . Сопоставление теоретических и экспериментальных кривых для различных порядков рассеяния позволило определить величину стоксовых потерь на полносимметричное колебание, которая не могла быть получена из спектра оптического поглощения, и проверить справедливость франк-кондоновской модели. Сделан вывод о влиянии эффектов интерференции на характер резонансов в профилях возбуждения.

Методы оптической спектроскопии являются основными в исследовании вибронного взаимодействия в кристаллах с примесными ионами, причем спектроскопия резонансного комбинационного рассеяния (РКР) по информативности существенно превышает возможности люминесцентной и абсорбционной спектроскопии. Изучение интенсивности РКР при сканировании частоты возбуждения по полосе примесного поглощения позволяет получить профили возбуждения РКР (ПВ РКР) для каждого колебания в отдельности, что дает детальную информацию о механизмах вибронного взаимодействия примесных центров. В работах [1-3] были изучены ПВ РКР для колебаний различной симметрии иона  $MnO_4^-$  в кристаллах KBr и RbBr, характеризующихся полосой примесного поглощения с четко выраженной вибронной структурой. Из сопоставления теоретических и экспериментальных данных были определены относительные константы разных типов взаимодействия: стоксовы потери на полносимметричное колебание, константы ян-теллеровского и герцберг-теллеровского взаимодействия с неполносимметричными колебаниями.

В настоящей работе на примере тетраэдрических ионов  $MnO_4^-$  и  $MnO_4^{2-}$  в кристаллах KI продемонстрирована эффективность метода ПВ РКР для определения важных характеристик вибронного взаимодействия также для случая слабоструктурных полос примесного поглощения. Впервые получены экспериментальные и теоретические ПВ РКР для колебания  $\nu_1$  и его обертонов при сканировании частоты возбуждения с помощью перестраиваемого лазера в области полосы поглощения примесного центра. Определены значения стоксовых потерь на колебание  $\nu_1$  для центров того и другого типов. Из сравнения полученных ПВ РКР со спектром оптического поглощения при низких температурах сделан вывод о важной роли интерференционных эффектов в формировании ПВ РКР.

### 1. Экспериментальные результаты

а) Спектры оптического поглощения. Кристаллы KI с примесью ионов  $MnO_4^-$  и  $MnO_4^{2-}$  были синтезированы из расплава с последующим окрашиванием в электрическом поле по способу, описанному

в [4]. Как показали измерения, в матрицах KI удается получить концен-трацию примесных ионов на порядок больше, чем в KBr и RbBr. Это свя-зано, по-видимому, с увеличением размера элементарной ячейки матрицы, а также с уменьшением величины объемного модуля упругости, которая характеризует «мягкость» кристаллической решетки.

Полосы оптического поглощения исследованных кристаллов находятся в области частот 470—700 нм, наиболее удобной для возбуждения РКР

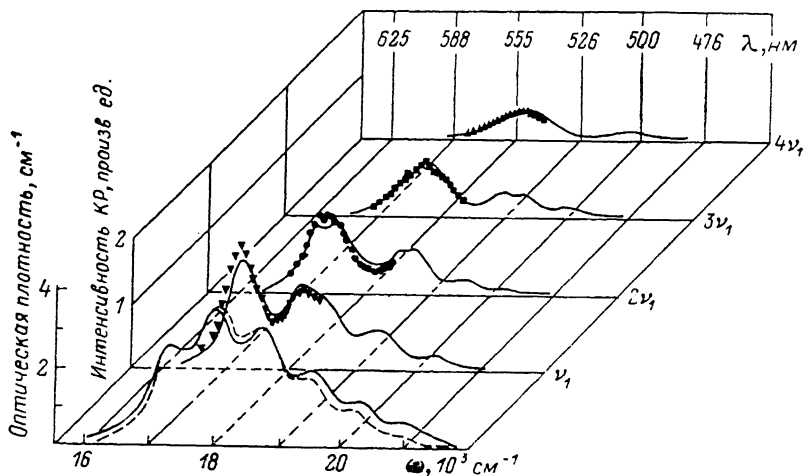


Рис. 1. Экспериментальные (точки) и теоретические ПВ РКР четырех порядков полно-симметричного колебания  $\nu_1$  пона  $\text{MnO}_4^-$  в KI.

с помощью лазера на красителе. На переднем плане рис. 1 приведена по-лоса оптического поглощения кристалла KI ( $\text{MnO}_4^-$ ) (сплошная кривая — эксперимент, штриховая — расчет), соответствующая дипольно разре-шенному электронному переходу  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2 (It_1-2e)$ , в области которой сканировалась частота при возбуждении спектра РКР. Полоса охватывает

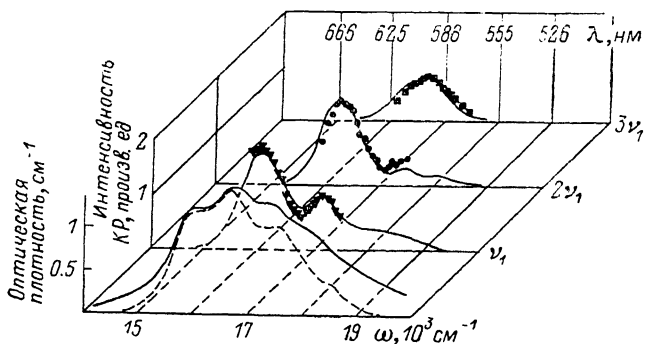


Рис. 2. Экспериментальные (точки) и теоретические ПВ РКР трех порядков полносим-метричного колебания  $\nu_1$  иона  $\text{MnO}_4^{2-}$  в KI.

диапазон частот 16 000—21 000  $\text{см}^{-1}$ . При 100 К она состоит из шести не-перекрывающихся электронно-колебательных максимумов, первый из кото-рых, имеющий частоту 17 310  $\text{см}^{-1}$ , соответствует бесфононной линии (БФЛ). Расстояние между максимумами, оцененное из спектра, составляет 760  $\text{см}^{-1}$  и равно частоте полносимметричного колебания иона  $\text{MnO}_4^-$  в воз-бужденном электронном состоянии. Аналогичная полоса поглощения в кристалле KI ( $\text{MnO}_4^{2-}$ ), обусловленная электронным переходом  ${}^2E-{}^2T_2(1t_1-2e)$  иона  $\text{MnO}_4^{2-}$  расположена в более низкочастотной области 15000—20000  $\text{см}^{-1}$  (рис. 2). Она также обнаруживает электронно-колебатель-ную структуру, которая, однако, выражена слабее, чем у иона  $\text{MnO}_4^-$ .

Из четырех максимумов наиболее четко проявляются первые два: бесфононный ( $M=0$ ) на частоте  $16\ 000\text{ см}^{-1}$  и отстоящий от него на  $750\text{ см}^{-1}$  максимум, соответствующий первому колебательному повторению БФЛ ( $M=-1$ ). Следует заметить, что в отличие от бромидов [3, 5], где наблюдаемая вибронная структура примесных полос практически полностью разрешена при азотной температуре, в кристалле KI наблюдается сильное перекрывание электронно-колебательных максимумов даже при низких температу-

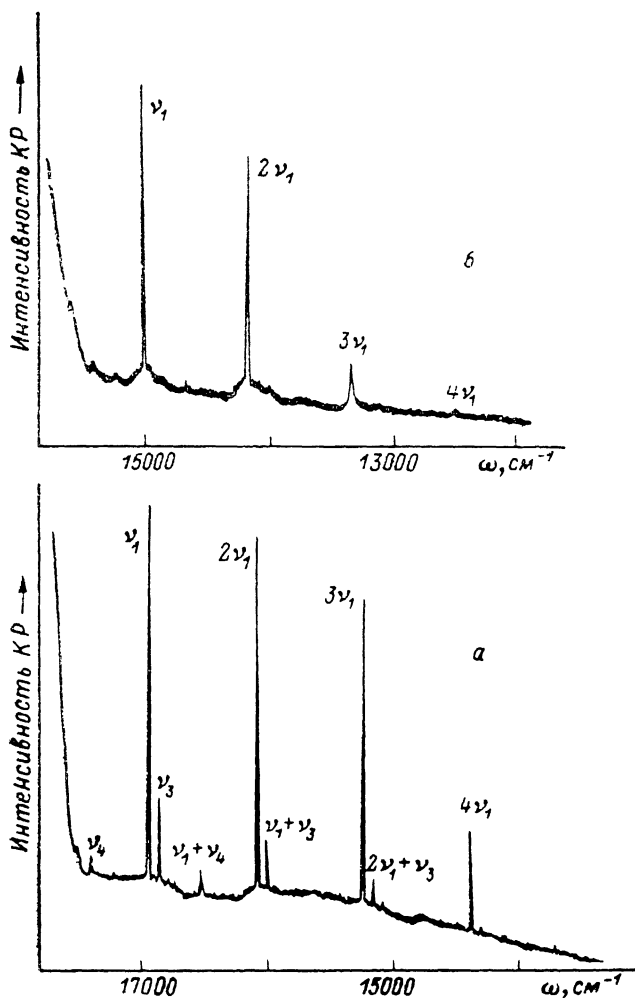


Рис. 3. Спектры РКР кристаллов KI ( $\text{MnO}_4^-$ ) (а) и  $\text{KI}(\text{MnO}_4^{2-})$  (б).  
 $T=100\text{ К}$ .  $\lambda=5629$  (а) и  $6087\text{ \AA}$  (б).

рах, что затрудняет определение констант электрон-фононного взаимодействия из спектра поглощения. В этом случае ПВ РКР являются единственным надежным источником информации об электрон-фононном взаимодействии примесных центров.

б) Спектр РКР и профили возбуждения РКР. Наиболее интенсивные спектры РКР кристаллов  $\text{KI}(\text{MnO}_4^-)$  и  $\text{KI}(\text{MnO}_4^{2-})$  при 100 К были получены при возбуждении линиями 5629 и 6087  $\text{\AA}$ , попадающими в центральную часть примесной полосы поглощения (рис. 3, а, б). Видно, что в спектре иона  $\text{MnO}_4^-$  наблюдается серия узких интенсивных линий, расположенных эквидистантно, с периодом  $849\text{ см}^{-1}$ . Эти линии соответствуют четырем порядкам рассеяния на полностью симметричном колебании  $\nu_1$  ( $A_1$ ). Кроме того, в спектре видны более слабые линии, интерпретированные из поляризационных измерений как трижды вырожден-

ные колебания  $\nu_3$  ( $F_2$ ) и  $\nu_4$  ( $F_2$ ), а также их комбинации с полносимметричным колебанием. В спектре РКР кристалла  $KI(MnO_4^-)$  удалось наблюдать только три узкие линии, расположенные эквидистантно с частотой  $810\text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют основному тону и двум обертонам полносимметричного колебания  $\nu_1$  иона  $MnO_4^{2-}$ . Сравнивая спектры РКР кристаллов  $KI(MnO_4^-)$  и  $KI(MnO_4^{2-})$ , полученные при возбуждении в бесфононовый максимум, можно видеть, что они отличаются распределением интенсивности. В последнем случае наблюдается значительно более резкое спадание интенсивности с порядком рассеяния. Кроме того, в спектре РКР иона  $MnO_4^{2-}$  не удалось наблюдать неполносимметричных колебаний, что свидетельствует об их слабом взаимодействии с электронным переходом. Слабость этого взаимодействия, возможно, связана с понижением симметрии и расщеплением вырожденного электронного состояния иона  $MnO_4^{2-}$ , что затрудняет смешивание компонент  ${}^2T_2$  состояния неполносимметричными колебаниями и уменьшает тем самым вероятность электронно-колебательных переходов [6].

Профили возбуждения РКР в кристалле  $KI(MnO_4^-)$  измерялись с помощью перестраиваемого лазера на красителе родамин 110 в диапазоне  $500\text{--}600\text{ нм}$  ( $16\ 600\text{--}18\ 500\text{ см}^{-1}$ ), охватывающем два вибронных максимума полосы  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$  ( $I_{t_1} \rightarrow 2e$ ): область бесфононного перехода и область его одноквантового повторения по полносимметричному колебанию. Полученные экспериментально ПВ РКР представлены на рис. 1, где для сравнения приведена также полоса примесного поглощения. Как видно из этого рисунка, для основного тона колебания  $\nu_1$  наблюдается резонанс в сечении рассеяния на частоте  $17\ 250\text{ см}^{-1}$ , который смещен в низкочастотную сторону от аналогичного максимума в спектре поглощения. Полуширина этого максимума составляет  $300\text{ см}^{-1}$  при  $100\text{ К}$ . На расстоянии  $1000\text{ см}^{-1}$  от него можно наблюдать другой, более слабый, резонанс, который, однако, полностью проследить не удастся ввиду ограниченности области перестройки лазера. Для трех обертонов полносимметричного колебания в ПВ наблюдались резонансы соответственно на частотах  $17\ 400$ ,  $17\ 800$  и  $18\ 200\text{ см}^{-1}$ . Наблюдаются смещение положения резонанса с номером обертона в высокочастотную сторону и рост его полуширины, которая для  $4\nu_1$  составляет уже  $600\text{ см}^{-1}$ .

Сходная картина наблюдается для ПВ РКР иона  $MnO_4^{2-}$  в  $KI$  (рис. 2). Здесь область возбуждения спектров РКР  $560\text{--}630\text{ нм}$  ( $15\ 800\text{--}17\ 500\text{ см}^{-1}$ ) несколько смещена в красную сторону вследствие более низкочастотного расположения полосы  ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$  ( $I_{t_1} \rightarrow 2e$ ) иона  $MnO_4^{2-}$ . В профиле возбуждения основного тона имеются два резонанса с максимумами  $16\ 550$  и  $17\ 100\text{ см}^{-1}$ . Профили возбуждения обертонов  $2\nu_1$  и  $3\nu_1$  имеют по одному резонансу с максимумами  $16\ 350$  и  $17\ 600\text{ см}^{-1}$  и полушириной  $400$  и  $500\text{ см}^{-1}$  соответственно. Из значений частот максимумов и полуширин резонансов видно, что здесь также имеют место высокочастотное смещение и уширение резонансов в ПВ РКР с увеличением порядка рассеяния.

Таким образом, детальное исследование ПВ РКР в кристаллах  $KI$  с примесью молекулярных ионов  $MnO_4^-$  и  $MnO_4^{2-}$  показывает, что, несмотря на слабую структуру спектра поглощения, в профилях возбуждения различных порядков колебания  $\nu_1$  наблюдаются достаточно острые резонансы. Тот факт, что положение и ширина этих резонансов изменяются с порядком РКР и существенно отличаются от положения максимумов вибронной структуры спектра оптического поглощения, указывает на значительную роль интерференционных эффектов в процессах резонансного рассеяния.

## 2. Теоретический анализ

Для сопоставления с экспериментальными данными нами был произведен расчет ПВ РКР для колебания  $\nu_1$  и его обертонов для ионов  $MnO_4^-$  и  $MnO_4^{2-}$  в  $KI$  при  $100\text{ К}$ . Для расчета использовались соотношения, связывающие интенсивность РКР со спектром оптического поглощения, из

теоретических работ [7-9]. Интенсивность рассеяния с возбуждением  $n$  квантов полносимметричного колебания во франк-кондоновском приближении может быть выражена через функцию диэлектрической проницаемости  $\Phi(\omega_0)$  в виде

$$i_n(\omega_0) = c\omega_0\omega_s^3 |M_{g\sigma}^{\alpha} z_n^{\alpha} M_{g\sigma}^{\alpha}|^2 |\hat{\Delta}^n(\omega^e) \Phi(\omega_0)|^2 / n! \quad (1)$$

Здесь  $\xi^2$  — стоксовы потери на полносимметричное колебание;  $c$  — постоянная;  $\omega^e$  — частота полносимметричного колебания в возбужденном состоянии;  $\hat{\Delta}(\omega^e) \Phi(\omega_0) = \Phi(\omega_0) - \Phi(\omega_0 - \omega^e)$ ;  $\hat{\Delta}^n$  —  $n$ -я степень оператора разностного преобразования.

Как видно из формулы (1), частотная зависимость интенсивности рассеяния, т. е. форма ПВ РКР, определяется через разностное преобразование  $\hat{\Delta}(\omega^e)$  функцией  $\Phi(\omega_0)$ , а относительные интенсивности различных порядков (масштаб ПВ) — величиной стоксовых потерь  $\xi^2$ .

Как следует из [9],

$$\Phi(\omega_0) = p \int_{-\infty}^{\infty} d\omega I(\omega) (\omega - \omega_0)^{-1} + i\pi I(\omega_0), \quad (2)$$

где  $I(\omega_0)$  — нормированная функция формы оптической полосы поглощения

$$I(\omega_0) = \left[ \int d\omega' \alpha(\omega') / \omega' \right]^{-1} \alpha(\omega_0) / \omega_0.$$

В [8] было предложено подставлять в формулу для сечения рассеяния экспериментальный спектр оптического поглощения. Этот метод является весьма эффективным, так как позволяет избежать подгоночных модельных параметров и автоматически учитывает все особенности электронного строения и электрон-фононного взаимодействия примесного центра, которые проявляются в электронно-колебательном спектре.

В наших расчетах экспериментальный спектр поглощения задавался в численном виде в 200 частотных точках. При этом производились вычитание фонового поглощения и нормирование спектра на частотный множитель  $\omega_0$ . Малый шаг сканирования частоты, а также относительно большой частотный диапазон перестройки лазера на красителе позволяют произвести детальное сопоставление экспериментальных ПВ РКР с рассчитанными теоретически. На рис. 1, 2 представлены экспериментальные и расчетные ПВ РКР для кристаллов  $KI(MnO_4^-)$  и  $KI(MnO_4^{2-})$  соответственно. В обоих случаях наблюдается хорошее согласие экспериментальной и теоретической кривых. Это указывает на справедливость франк-кондоновской модели, использованной для описания взаимодействия электрона с полносимметричными колебаниями. Из масштабных множителей, полученных при сопоставлении ПВ РКР различных порядков, была определена величина стоксовых потерь для каждого из исследованных ионов. Полученные значения  $\xi^2$  приведены в таблице. Для проверки правильности определенных из ПВ РКР значений  $\xi^2$  нами была рассчитана форма полос поглощения рассмотренных ионов в одноосцилляторной модели. Спектр поглощения представлялся в виде лоренцевских контуров шириной  $\gamma$ , расположенных эквидистантно с частотой полносимметричного колебания в возбужденном состоянии  $\omega^e$ , что является разумным приближением при отсутствии тонкой структуры и сильном перекрывании максимумов, имеющем место в нашем случае. Площади контуров при этом задаются формулой  $\xi^{2M}/M$ , где  $M$  — номер колебательного повторения [10]. Следует, однако, учитывать, что вследствие изменения частоты при электронном переходе величина стоксовых потерь, определенная из ПВ РКР, будет отличаться в  $\omega_0/\omega_g$  раз от величины  $\xi_1^2$ , определяющей относительные интенсивности электронно-колебательных максимумов спектра поглощения [9]. С учетом этой перенормировки для ионов  $MnO_4^-$  и  $MnO_4^{2-}$  величины  $\xi_1^2$  составили 1.46 и 1.23 соответственно. Величины  $\gamma$  и  $\omega^e$  оценивались из

экспериментального спектра поглощения и варьировались в пределах погрешности измерений для получения лучшего согласия с экспериментом (см. таблицу).

Для иона  $MnO_4^-$  расчетная и экспериментальная кривые находятся в хорошем согласии во всей области полосы поглощения. Для иона  $MnO_4^{2-}$  согласие расчетной и экспериментальной полосы поглощения хуже в высокочастотной области спектра. Варьирование параметра  $\xi^2$  не приводит к улучшению согласия. Вероятной причиной наблюдаемого расхождения эксперимента и теории в этом случае является то, что в исследуемую полосу поглощения может давать вклад

Модельные параметры центров  $MnO_4^-$  и  $MnO_4^{2-}$  в кристалле KI (100 К), определенные из профилей возбуждения РКР и спектров оптического поглощения

Параметр	$MnO_4^-$	$MnO_4^{2-}$
$\Omega^e$ , $cm^{-1}$	17310	16000
$\omega^e$ , $cm^{-1}$	760	750
$\omega^g$ , $cm^{-1}$	840	810
$\gamma$ , $cm^{-1}$	300	450
$\xi^2$	1.33	1.19

по крайней мере еще одно возбужденное электронное состояние, которое не учитывается в модельном расчете. Рассматриваемую полосу поглощения обычно относят к переходу  ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$  ( $It_1 \rightarrow 2e$ ). Однако одноэлектронный переход  $It_1 \rightarrow 2e$  в случае  $MnO_4^{2-}$  приводит к возбужденной электронной конфигурации, содержащей два состояния  ${}^2T_2$  и два  ${}^2T_1$ . Как следует из имеющихся расчетов электронной структуры  $MnO_4^{2-}$  [11], четыре возбужденных электронных состояния участвуют в формировании двух низкочастотных полос

оптического поглощения, что подтверждает предположение о вкладе соседнего электронного состояния в исследуемую полосу.

Таким образом, проведенные исследования показали, что данные, полученные из ПВ РКР, могут быть успешно использованы для определения механизмов и количественной оценки констант вибронного взаимодействия примесных центров, что является особенно важным в случае слабоструктурных полос примесного поглощения, когда эта информация не может быть получена из спектров оптического поглощения.

Авторы выражают благодарность А. А. Каплянскому за интерес к работе и полезные обсуждения.

#### Список литературы

- [1] Максимова Т. И., Минтаиров А. М. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 3. С. 827—832.
- [2] Ребане Л. А., Хаав А. А. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 4. С. 1026—1034.
- [3] Максимова Т. И., Минтаиров А. М. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 5. С. 1422—1436.
- [4] Максимова Т. И., Решетняк Н. Б. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 4. С. 1164—1166.
- [5] Максимова Т. И., Минтаиров А. М. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 8. С. 2468—2474.
- [6] Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1976. 349 с.
- [7] Huzhnyakov V., Tehver I. // Phys. St. Sol. 1967. V. 21. N 2. P. 755—768.
- [8] Tonks D. L., Page J. B. // Chem. Phys. Lett. 1979. V. 66. N 3. P. 449—453.
- [9] Tonks D. L., Page J. B. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. N 12. P. 5820—5826.
- [10] Ребане К. К. Элементарная теория колебательной структуры примесных центров в кристаллах. М.: Наука, 1968. 232 с.
- [11] Jasinski J. P., Holt S. L. // J. Chem. Soc. Faraday Frans II. 1976. V. 72. N 8. P. 1304—1312.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
7 августа 1989 г.