

УДК 537.228.5 : 548.0

## ЭФФЕКТ ШТАРКА НА $U$ -ПОЛОСЕ И ЭФФЕКТ ЯНА—ТЕЛЛЕРА В ВОЗБУЖДЕННОМ ${}^4T_2$ -СОСТОЯНИИ ИОНА $\text{Cr}^{3+}$ В РУБИНЕ

В. С. Визнин, А. П. Скворцов, В. К. Тихомиров

С помощью чувствительной модуляционной методики при 77 К исследовано влияние внешнего электрического поля на бесфононную линию 597 нм  $U$ -полосы (переход  ${}^4A_2(t_2^3) \rightarrow {}^4T_2(t_2^2e)$ ) в спектре иона  $\text{Cr}^{3+}$  в кристаллах рубина. Линейный эффект Штарка наблюдался как в поле  $\mathcal{E} \parallel C_3$ , так и в поле  $\mathcal{E} \perp C_3$ . Свойства эффекта Штарка свидетельствуют об отклонении электрического дипольного момента  ${}^4T_2$ -состояния от тригональной оси кристалла и о понижении позиционной симметрии иона  $\text{Cr}^{3+}$  в возбужденном  ${}^4T_2$ -состоянии от тригональной  $C_3$  до триклинной  $C_1$ . Результаты работы подтверждают гипотезу о существовании эффекта Яна—Теллера в возбужденном  ${}^4T_2$ -состоянии иона  $\text{Cr}^{3+}$  в рубине. Предложена модель эффекта Яна—Теллера с учетом квадратичного вибронного взаимодействия с полярными искажениями. Эта модель позволила объяснить результаты эксперимента, в том числе и непараллельность дипольного момента возбужденного  ${}^4T_2$ -состояния и тригональной оси кристалла. Результаты теоретического рассмотрения согласуются с экспериментом при разумных значениях параметров.

Как известно, ионы  $\text{Cr}^{3+}$ , изоморфно замещая в решетке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (симметрия  $D_{3d}$ ) ионы  $\text{Al}^{3+}$ , находятся в безинверсионном кристаллическом поле с тригональной симметрией  $C_3$  и образуют две энергетически эквивалентные группы (А и В) ионов, которые могут быть переведены друг в друга посредством операции, включающей инверсию. Дипольные моменты ионов, находящихся в поле  $C_3$ , ориентированы по этой оси. Поэтому во внешнем электрическом поле  $\mathcal{E} \parallel C_3$  ( $C_3$  — тригональная ось кристалла) энергетические уровни ионов А и В будут испытывать сдвиг, одинаковый по величине, но противоположный по направлению. Это приводит к симметричному «псевдоштарковскому» расщеплению линий в дублеты, одна из компонент которых отвечает переходам в ионах А, а другая — в ионах В. Сдвиг частоты перехода удобно описывать эффективным дипольным моментом  $\Delta d$  — векторной разницей постоянных дипольных моментов иона в возбужденном и основном состояниях. В центрах  $C_3$ -симметрии постоянные дипольные моменты основного и возбужденного состояний должны быть направлены вдоль оси  $C_3$ . Так же, очевидно, должен быть ориентирован и  $\Delta d$ . Наблюдение псевдоштарковского расщепления на  $R$  ( ${}^4A_2(t_2^3) \rightarrow {}^2E(t_2^3)$ )- и  $B$  ( ${}^4A_2(t_2^3) \rightarrow {}^2T_2(t_2^3)$ )-линиях рубина в поле  $\mathcal{E} \parallel C_3$  и отсутствие эффекта Штарка в поле  $\mathcal{E} \perp C_3$  подтвердили ориентацию дипольных моментов по  $C_3$  и тем самым позиционную  $C_3$ -симметрию, характеризующую ионы  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в основном  ${}^4A_2$  и возбужденных  ${}^2E(t_2^3)$ - и  ${}^2T_2(t_2^3)$ -состояниях. Исследования ЭПР также устанавливают  $C_3$ -симметрию основного  ${}^4A_2(t_2^3)$ -состояния  $\text{Cr}^{3+}$  в рубине.

В спектре поглощения рубина, кроме  $R$ - и  $B$ -линий, наблюдается также интенсивная  $U$ -полоса, связанная с переходом с изменением орбитального состояния электрона из основного  ${}^4A_2(t_2^3)$ -состояния в возбужденное  ${}^4T_2(t_2^2e)$ -состояние в ионе  $\text{Cr}^{3+}$  [1]. При 77 К полоса состоит из бесфононной линии 597 нм и нескольких фононных повторений. Каплянский и Пржеvusкий [2] при изучении влияния одноосной деформации на линию 597 нм наблюдали сложное поляризованное триплетное расщепление, картина которого удовлетворяла расчетной, полученной для случая три-

клининого  $C_1$ -центра в решетке  $D_{3d}$ , что связывалось в [2] с понижением симметрии в возбужденном состоянии  $Cr^{3+}$  за счет эффекта Яна—Теллера (ЭЯТ). Гипотеза о существовании ЭЯТ в возбужденном  ${}^4T_2$ -состоянии иона  $Cr^{3+}$  в рубине была высказана ранее в [3, 4].

Во внешнем статическом электрическом поле  $\mathcal{E}||C_3$  наблюдалось псевдоштарковское расщепление линии 597 нм в симметричный дублет [5]. В поле  $\mathcal{E} \perp C_3$  вплоть до 400 кВ/см какого-либо влияния на линию не было обнаружено. Из отсутствия Штарк-эффекта  $U$ -полосы в поле  $\mathcal{E} \perp C_3$  авторы [5] сделали вывод о слабом влиянии статического ян-теллеровского искажения симметрии окружения  $Cr^{3+}$  в  ${}^4T_2$ -состоянии на ориентацию постоянного дипольного момента этого состояния, который, по [5], остается направленным вдоль  $C_3$ .

В настоящей работе вновь изучен вопрос о направлении дипольного момента в  ${}^4T_2$ -состоянии. С этой целью проведено исследование Штарк-

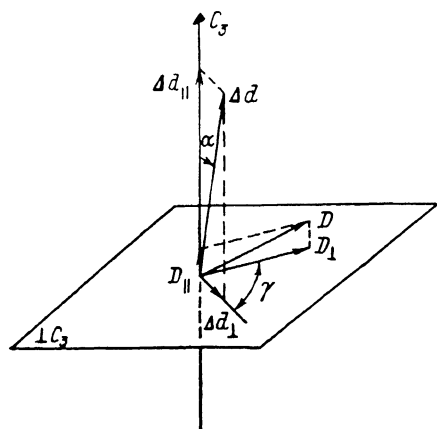


Рис. 1. Схема расположения дипольных моментов одного из  $C_1$ -центров  $Cr^{3+}$  в рубине.

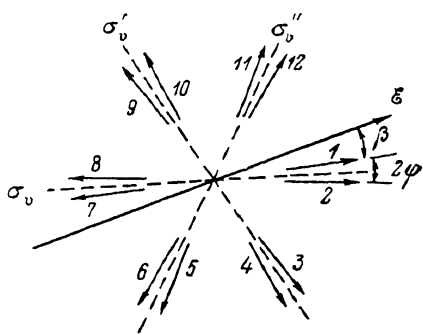


Рис. 2. Схема расположения проекций дипольных моментов  $\Delta d_1$  центров хрома в  ${}^4T_2$ -состоянии в плоскости, перпендикулярной тригональной оси кристалла.

эффекта на бесфононной линии  $U$ -полосы с помощью чувствительной дифференциальной методики [6]. Подробно исследовано влияние внешнего поля  $\mathcal{E}||C_3$  и  $\mathcal{E} \perp C_3$  на линию 597 нм. Обнаружение линейного эффекта Штарка при  $\mathcal{E} \perp C_3$  позволило установить, что дипольный момент в  ${}^4T_2$ -состоянии в действительности не параллелен  $C_3$ -оси кристаллического поля, что согласуется с  $C_1$ -симметрией иона  $Cr^{3+}$  в возбужденном  ${}^4T_2$ -состоянии. В работе предложена вибронная модель такого эффекта, позволявшая объяснить эксперимент.

### 1. Свойства эффекта Штарка для $C_1$ -центров в рубине

Рассмотрим отдельный ион хрома в решетке  $Al_2O_3$ , находящийся в  ${}^4T_2$ -состоянии в локальном кристаллическом поле  $C_1$ . Число различных положений центров в решетке  $D_{3d}$  (кратность ориентационного вырождения)  $r=G/g=12$  ( $G=12$  и  $g=1$  — порядки точечных групп кристалла  $D_{3d}$  и центра  $C_1$ ). Легко видеть, что проекция эффективных электрических дипольных моментов  $\Delta d$  ориентационно-вырожденных центров на ось  $C_3$  —  $\Delta d_{||}$  (рис. 1) будет одинаковой по величине для всех центров и противоположной по направлению для центров, отличающихся инверсией. Проекция на плоскость, перпендикулярную оси  $C_3$  ( $\Delta d_{\perp}$ ), даст картину, изображенную на рис. 2. Линейный сдвиг частоты перехода в поле  $\mathcal{E}$  описывается выражением  $\Delta\nu = \Delta d \mathcal{E}$ . Отсюда следует, что в поле  $\mathcal{E}||C_3$ , так же как и в случае  $C_3$ -центров, должно наблюдаться псевдоштарковское расщепление в симметричный дублет. Внешнее поле  $\mathcal{E} \perp C_3$  вызывает сдвиг частоты пере-

Таблица 1

Характеристики псевдоштарковского расщепления линии 597 нм.  
Наблюдение вдоль  $C_3$  в поле  $\mathcal{E} \perp C_3$  ( $\mathcal{E}_0 = 1$  В/см)

i	$\Delta v_i$	$I_i$	
		$E \parallel \mathcal{E}$	$E \perp \mathcal{E}$
1	2	3	4
1.7	$\pm  \Delta d_{\perp}  \cos \beta$	$1/6 \cos^2(\beta + \gamma)$	$1/6 \sin^2(\beta + \gamma)$
2.8	$\pm  \Delta d_{\perp}  \cos(\beta + 2\varphi)$	$1/6 \cos^2(\beta + 2\varphi - \gamma)$	$1/6 \sin^2(\beta + 2\varphi - \gamma)$
3.9	$\pm  \Delta d_{\perp}  \cos(\beta + 60^\circ)$	$1/6 \cos^2(\beta + \gamma + 60^\circ)$	$1/6 \sin^2(\beta + \gamma + 60^\circ)$
4.10	$\pm  \Delta d_{\perp}  \cos(\beta + 2\varphi + 60^\circ)$	$1/6 \cos^2(\beta + 2\varphi - \gamma + 60^\circ)$	$1/6 \sin^2(\beta + 2\varphi - \gamma + 60^\circ)$
5.11	$\pm  \Delta d_{\perp}  \cos(\beta + 120^\circ)$	$1/6 \cos^2(\beta + \gamma + 120^\circ)$	$1/6 \sin^2(\beta + \gamma + 120^\circ)$
6.12	$\pm  \Delta d_{\perp}  \cos(\beta + 2\varphi + 120^\circ)$	$1/6 \cos^2(\beta + 2\varphi - \gamma + 120^\circ)$	$1/6 \sin^2(\beta + 2\varphi - \gamma + 120^\circ)$

хода  $\Delta v$ , пропорциональный проекции  $\Delta d_{\perp}$  на  $\mathcal{E}$  и поэтому разный для центров, по-разному расположенных относительно поля. В табл. 1 (стб. 2) эти сдвиги для 12 групп центров указаны для поля  $\mathcal{E} \perp C_3$ , направленного под углом  $\beta$  к  $\Delta d_{\perp}$  для одной из групп центров (рис. 2).

Оптический переход в каждом из 12  $C_1$ -центров может быть описан линейным оптическим дипольным моментом  $D$ , который в общем случае не совпадает по направлению с  $\Delta d$  (рис. 1). Не составляет труда получить интенсивности  $I_i$  псевдоштарковского компонента в состояниях поляризации  $E \parallel \mathcal{E}$  ( $I_i^{\parallel}$ ) и  $E \perp \mathcal{E}$  ( $I_i^{\perp}$ ), проецируя  $D_{\perp}$  на направление  $\mathcal{E}$  и  $\perp \mathcal{E}$  в плоскости  $\perp C_3$  (табл. 1, стб. 3, 4). Здесь  $\gamma$  — угол между  $\Delta d_{\perp}$  и  $D_{\perp}$  для одного из центров симметрии  $C_1$ .

Используя значения  $I_i$  и  $\Delta v_i$  из табл. 1, можно рассчитать интегральные характеристики расщепления — вторые дифференциальные моменты  $\Delta M^{(2)}$ . Так, при наблюдении вдоль оси  $C_3$  в поле  $\mathcal{E} \perp C_3$  имеем

$$\Delta M_{E \parallel \mathcal{E}}^{(2)} = \sum_{i=1}^{12} I_i^{\parallel} (\Delta v_i)^2 = |\Delta d_{\perp}|^2 \cdot 1/4 (1 + 2 \cos^2 \gamma),$$

$$\Delta M_{E \perp \mathcal{E}}^{(2)} = \sum_{i=1}^{12} I_i^{\perp} (\Delta v_i)^2 = |\Delta d_{\perp}|^2 \cdot 1/4 (1 + 2 \sin^2 \gamma). \quad (1)$$

Как видно из (1), так же как и в случае гексагональных кристаллов [7], величины  $\Delta M^{(2)}$  не зависят от направления поля в плоскости  $\perp C_3$ , а зависят лишь от  $|\Delta d_{\perp}|$  и угла  $\gamma$ . Выражения  $\Delta M^{(2)}$  для наблюдения в направлении, перпендикулярном оси  $C_3$ , в поле  $\mathcal{E} \parallel C_3$  и  $\mathcal{E} \perp C_3$  приведены в табл. 2 (стб. 2, 5).

Таблица 2

Дифференциальные вторые моменты для случая наблюдения  $\perp C_3$  и полученные из них величины проекций эффективного дипольного момента ( $\Delta d_{\parallel}$  и  $\Delta d_{\perp}$ )

Направление поля $\mathcal{E} \parallel C_3$	$\Delta M^{(2)} \cdot 10^{10}, \text{ см}^{-2}/(\text{В/см})^2$ $\Delta d_{\parallel} \cdot 10^5, \text{ см}^{-1}/(\text{В/см})$		Направление поля $\mathcal{E} \perp C_3$	$\Delta M^{(2)} \cdot 10^{10}, \text{ см}^{-2}/(\text{В/см})^2$ $\Delta d_{\perp} \cdot 10^5, \text{ см}^{-1}/(\text{В/см})$	
	расчет	экспер.		расчет	экспер.
1	2	3	4	5	6
Поляризация $E \parallel C_3$	$\Delta M^{(2)} =  \Delta d_{\parallel} ^2$	$\Delta M^{(2)} = 35 \pm 9,$ $\Delta d_{\parallel} = \pm (5.9 \pm 0.8)$	Поляризация $E \parallel C_3$	$\Delta M^{(2)} = 1/2  \Delta d_{\perp} ^2$	$\Delta M^{(2)} = 0.7 \pm 0.2,$ $\Delta d_{\perp} = \pm (1.2 \pm 0.4)$
$E \perp C_3$	$\Delta M^{(2)} =  \Delta d_{\parallel} ^2$	$\Delta M^{(2)} = 36 \pm 7,$ $\Delta d_{\parallel} = \pm (6.0 \pm 0.6)$	$E \perp C_3$	$\Delta M^{(2)} = 1/4  \Delta d_{\perp} ^2 \times$ $\times (1 + 2 \cos^2 \gamma)$	$\Delta M^{(2)} = 0.45 \pm 0.08,$ $\Delta d_{\perp} = \pm (1.1 \pm 0.2)$

## 2. Методика исследования и экспериментальные результаты

При 77 К исследовались кристаллы рубина с концентрацией хрома 0.1—0.2 вес. %. Из булек вырезались плоскопараллельные пластинки размерами  $5 \times 10 \times 1$  мм. Неточность ориентировки образцов, как показала проверка с помощью рентгеновского дифрактометра, не превышала  $15'$ . Дополнительным подтверждением правильности ориентировки явилось наблюдение на  $B_1$ - и  $B_2$ -линиях квадратичного эффекта Штарка в поле  $\mathcal{E} \perp C_3$ . К образцу прикладывалось переменное электрическое поле  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \cos 2\pi ft$  и на частоте  $2f$  измерялся дифференциальный сигнал пропускания  $\Delta J(\nu, \mathcal{E}_0)$ , возникающий из-за периодического изменения контура линии в поле. Для интересующего нас случая линейного эффекта Штарка в примесных спектрах centrosимметричных кристаллов [6] при расщеплении линий, много меньшем ее ширины, сигнал имеет вид

$$\Delta J(\nu, \mathcal{E}_0) = 1/4 J_0(\nu) e^{-k(\nu)} k''(\nu) \mathcal{E}_0^2 \sum_i I_i (\Delta\nu_i)^2. \quad (2)$$

При регистрации дифференциального сигнала входящая в (2) в виде множителя величина пропускания  $J(\nu) = J_0(\nu) e^{-k(\nu)}$  поддерживалась постоянной. Интегрированием обеих частей (2) можно получить

$$\Delta M^{(2)} = \sum_i I_i (\Delta\nu_i)^2 = \frac{2 \int (\nu - \bar{\nu})^2 \Delta J(\nu, \mathcal{E}_0) d\nu}{J_{\text{const}} \mathcal{E}_0^2 \int k(\nu) d\nu}, \quad (3)$$

где  $\bar{\nu}$  — положение центра тяжести линии. Таким образом, из экспериментально измеряемых величин  $\Delta J(\nu, \mathcal{E}_0)$  и  $k(\nu)$  можно по (3) найти вторые дифференциальные моменты  $\Delta M^{(2)}$ .

Линия 597 нм имела в исследованных образцах полуширину около  $45 \text{ см}^{-1}$  и несколько асимметричный контур. Высокая чувствительность методики позволила наблюдать дифференциальный сигнал как в поле  $\mathcal{E} \parallel C_3$ , так и в поле  $\mathcal{E} \perp C_3$  в поляризациях  $\mathbf{E} \parallel C_3$  и  $\mathbf{E} \perp C_3$ . В области линии 597 нм в электрическом поле был обнаружен дифференциальный сигнал  $\Delta J(\nu, \mathcal{E}_0)$ , спектральная форма которого во всех случаях отвечала ходу второй производной контура линии по частоте  $k''(\nu)$ . На рис. 3, а, б приведены типичные картины дифференциального сигнала и соответствующие контуры поглощения. Зависимость амплитуды сигнала от квадрата напряженности поля, в согласии с (2), оказалась линейной [8].

Для centrosимметричных кристаллов, к которым относится и рубин, сигнал такой формы свидетельствует [6] о линейном эффекте Штарка, приводящем к симметричному уширению линий. Наблюдение линейного эффекта Штарка подтверждает безынверсионность центров  $\text{Cr}^{3+}$ . Обнаружение же линейного эффекта Штарка в поле  $\mathcal{E} \perp C_3$  свидетельствует об отклонении постоянного дипольного момента возбужденного  ${}^4T_2$ -состояния от оси  $C_3$ , что позволяет сделать важный вывод о триклинной  $C_1$ -симметрии центров в возбужденном  ${}^4T_2$ -состоянии.

Из экспериментально измеренных  $\Delta J(\nu, \mathcal{E}_0)$  и  $k(\nu)$  по (3) были определены величины  $\Delta M^{(2)}$  для различных случаев ориентации  $\mathcal{E}$  и  $\mathbf{E}$  относительно тригональной оси кристалла. Так, при наблюдении вдоль оси  $C_3$  в поле  $\mathcal{E} \perp C_3$  определены  $\Delta M_{\mathbf{E} \parallel \mathcal{E}}^{(2)} = (0.47 \pm 0.09) \cdot 10^{-10}$  и  $\Delta M_{\mathbf{E} \perp \mathcal{E}}^{(2)} = (0.73 \pm 0.15) \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-2}/(\text{В/см})^2$ . Зная эти величины, можно по (1) определить угол  $\gamma$  между  $\Delta d_{\perp}$  и  $D_{\perp}$ :  $\gamma = \pm(57 \pm 10^\circ)$ . Значения  $\Delta M^{(2)}$  для других направлений наблюдения, поля и поляризации света приведены в табл. 2 (стб. 3, 6). Там же представлены и вычисленные из  $\Delta M^{(2)}$  значения  $\Delta d_{\parallel}$  и  $\Delta d_{\perp}$ . Из табл. 2 видно, что величины  $\Delta d_{\parallel}$  и  $\Delta d_{\perp}$ , полученные из опытов в поляризации  $\mathbf{E} \parallel C_3$ , оказались близкими к соответствующим величинам для  $\mathbf{E} \perp C_3$ .

Здесь уместно заметить, что в [5] удалось непосредственно наблюдать дублетное расщепление линии 597 нм в статическом электрическом поле

500 кВ/см, направленном вдоль  $C_3$  в поляризации  $E \perp C_3$ . Величина расщепления  $\Delta = 10.5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}/(\text{В/см})$  хорошо согласуется с определенной в данной работе величиной  $\Delta = 2|\Delta d_{\parallel}| = (12.0 \pm 1.2) \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}/(\text{В/см})$ .

Используя экспериментально полученные значения  $\Delta d_{\parallel}$  и  $\Delta d_{\perp}$ , можно определить (рис. 1) величину отклонения  $\Delta d$  от оси  $C_3$  (угол  $\alpha$ ). Из опытов в поляризации  $E \perp C_3$ :  $\alpha = (10 \pm 1)^\circ$ . Близкое значение получается и из опытов в поляризации  $E \parallel C_3$ :  $\alpha = (11 \pm 2)^\circ$ . Величина эффективного дипольного момента  $|\Delta d|$  оказалась равной  $(6.1 \pm 0.9) \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}/(\text{В/см})$ .

Как следует из [2], направление оптического дипольного момента  $D$  перехода  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  перпендикулярно оси  $C_2$  кристалла рубина. Принимая во внимание полученное в настоящей работе значение угла между  $D_{\perp}$

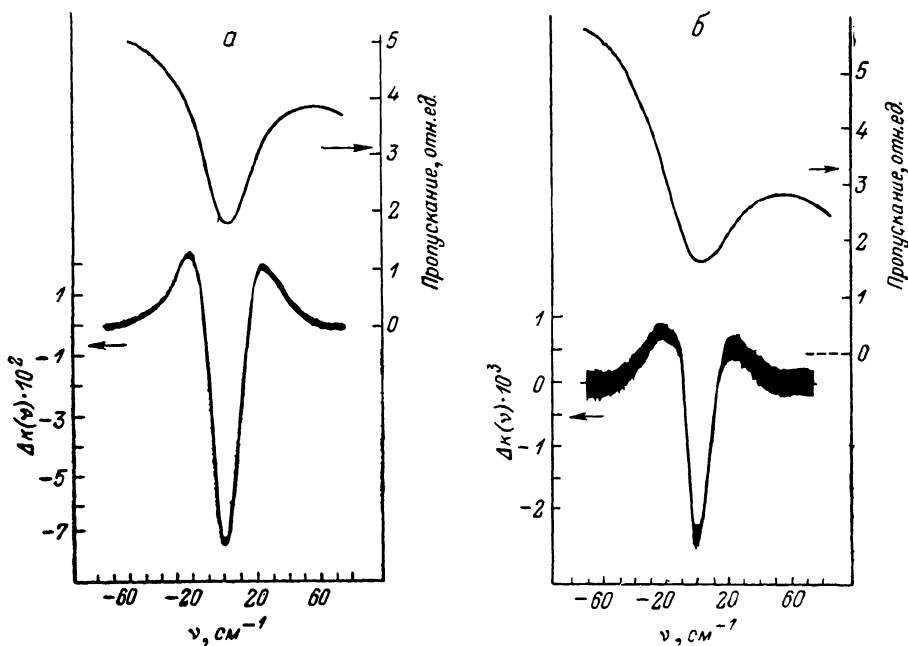


Рис. 3. Спектральные кривые пропускания и дифференциального сигнала  $\Delta k(\nu) = \Delta J(\nu)/J_{\text{const}}$  в поле  $\mathcal{E}_0 = 137$  (а) и 130 кВ/см (б) в области линии 597 нм.  $E \perp C_3$ ;  $\mathcal{E} \parallel C_3$  (а),  $\mathcal{E} \perp C_3$  (б).

и  $\Delta d_{\perp}$  ( $\approx 60^\circ$ ), можно сделать заключение о том, что проекция эффективного дипольного момента  $\Delta d_{\perp}$  также близка к направлению, перпендикулярному кристаллической оси  $C_2$ , т. е. близка к плоскости  $\sigma_v$ .

Необходимо упомянуть о работе [9], где сообщается о наблюдении в поле  $\mathcal{E} \perp C_3$  ( $\mathcal{E}_0 = 70$  кВ/см) квадратичного эффекта Штарка на линии 597 нм. Этот результат представляется нам ошибочным. Причиной расхождения результатов настоящей работы и [9] является, на наш взгляд, недостаточно высокая чувствительность используемой в [9] установки, малая напряженность внешнего поля и асимметрия контура линии 597 нм, вызывающая асимметрию дифференциального сигнала, что при малости эффекта в поле  $\mathcal{E} \perp C_3$  и привело, по-видимому, к неправильной интерпретации.

Особенностью полученных в настоящей работе экспериментальных результатов является то, что измеренный эффективный дипольный момент  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  перехода  $\Delta d$  ориентирован не вдоль кристаллической оси  $C_3$ , а отклонен на  $10^\circ$ . Такая ситуация находит объяснение в случае существования многоямого (трехъямого) потенциала в возбужденном  $T$ -состоянии, в каждом из минимумов которого симметрия  $C_{1v}$ , а  $\Delta d$  ориентирован не вдоль оси  $C_3$ . При этом необходима локализация центра в одном из таких минимумов (статический ЭЯТ в возбужденном состоянии). Отметим, что эти результаты подтверждают вывод [2] о существовании статического ЭЯТ в  ${}^4T_2$ -состоянии  $\text{Cr}^{3+}$ .

Как будет показано ниже, рассматриваемый случай не сводится к ситуации независимого действия  $T \times e$  ЭЯТ и  $C_3$ -кристаллического поля, также соответствующей симметрии  $C_1$  при локализации в одном из тетрагональных минимумов. Непараллельность  $\Delta d$  и оси  $C_3$  требует учета других типов взаимодействия. Какова минимальная модель, необходимая для обоснования существования многоямого потенциала подобного типа? Мы покажем, что учет квадратичного вибронного взаимодействия (КВВ) с полярными искажениями наряду с рассмотренным ранее [2] проявлением линейного  $T \times e$  ЭЯТ и приводит к искомому результату.

### 3. Природа низкосимметричных полярных искажений

Результаты исследования влияния одноосного сжатия на оптические спектры  $\text{Cr}^{3+}$  в рубине [2, 10] и результаты наших экспериментов указывают на реализацию ЭЯТ в  ${}^4T_2$ -состоянии. Хотя активными в ЭЯТ  $T$ -состояний могут быть как тетрагональные  $e_g$ , так и тригональные  $t_g$  деформации, при рассмотрении вклада четных искажений мы будем принимать во внимание лишь  $e_g$ -деформации, которые позволили интерпретировать эксперимент в [2, 10]. Однако учет вибронных  $T \times e$  взаимодействий (т. е. лишь с четными искажениями) вместе с эффектом кристаллического поля  $C_3$ -симметрии не позволяет объяснить характера полярных искажений центра, которые наблюдались в настоящей работе, так как не приводит к отклонению  $\Delta d$  от оси  $C_3$ . В связи с этим представляется важным рассмотреть возможную модель ЭЯТ в кристаллическом  $C_3$ -поле, в которой наряду с  $e$ -деформациями возникают и полярные ян-теллеровские искажения, и на ее основе проанализировать экспериментальные данные.

Возникновение полярных локальных искажений вследствие ЭЯТ было рассмотрено в [11] как один из эффективных механизмов образования нецентральности примесей. При этом полярные искажения возникают в результате КВВ. Значительная величина константы КВВ с полярными искажениями для примесей группы железа в ионном кристалле была получена в [12] в рамках полуэмпирического расчета вибронных констант. Кроме того, учет нелинейных вибронных взаимодействий с полярными искажениями, преобразующимися по  $T_{1u}$ -представлению группы  $O_h$ , позволил объяснить достаточно сложную структуру многоямого потенциала для нецентральных примесей  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  в кубическом  $\text{SrO}$  [13]. Все это указывает на важность учета КВВ с полярными искажениями. Мы покажем, что подобное взаимодействие в условиях ЭЯТ и действия кристаллического электрического поля будут приводить к появлению электрического дипольного момента  $T$ -состояния, соответствующего  $C_1$ -симметрии, и, вообще говоря, непараллельного оси  $C_3$ , что согласуется с экспериментом. При этом критерий нецентральности иона [11] будет полагаться невыполняющимся, так что в отсутствие кристаллического поля электрический дипольный момент центра равен нулю. Тем самым для объяснения экспериментальных результатов в используемой модели нет необходимости привлекать значительное КВВ с полярными искажениями, которое описывается константой, превосходящей соответствующую константу упругости, как это имеет место в случае нецентральных ионов.

Вибронный гамильтониан для  $T$ -состояний с учетом вибронного взаимодействия с тетрагональными и полярными искажениями представляется в виде

$$H_V = V_E (\hat{\epsilon}_\theta Q_\theta + \hat{\epsilon}_\epsilon Q_\epsilon) + V_u [\hat{\epsilon}_\theta (2Q_z^2 - Q_x^2 - Q_y^2) + \hat{\epsilon}_\epsilon \sqrt{3} (Q_x^2 - Q_y^2)], \quad (4)$$

где  $V_E$  — константа линейного вибронного взаимодействия с тетрагональными ( $Q_\theta, Q_\epsilon$ ), а  $V_u$  — константа КВВ с полярными ( $Q_x, Q_y, Q_z$ ) искажениями;  $\hat{\epsilon}_\theta, \hat{\epsilon}_\epsilon$  — операторы на базисе электронных  $T$ -состояний [14].

Потенциальная энергия иона  $\text{Cr}^{3+}$  в рубине без учета вибронного взаимодействия в кристаллическом электрическом поле  $C_3$ -симметрии с ком-

понентами  $E_x = E^{(0)}(1 - \delta)$ ,  $E_y = E^{(0)}(1 + \delta)$ ,  $E_z = E^{(0)}$ , где  $\delta \approx 0.0375$ , может быть записана в виде

$$U = \frac{m\omega_E^2}{2}(Q_\theta^2 + Q_z^2) + \frac{\kappa}{2}(Q_x^2 + Q_y^2 + Q_z^2) - ez(Q_x E_x + Q_y E_y + Q_z E_z), \quad (5)$$

где первое и второе слагаемые описывают гармонические вклады в энергию колебаний тетрагональных и полярных искажений ( $m\omega_E^2/2$ ,  $\kappa$  — соответствующие константы упругости), последнее слагаемое — энергия иона  $\text{Cr}^{3+}$  ( $z=3$ ) в кристаллическом электрическом поле. Результирующий вибронный гамильтониан есть  $H = H_v + U$ , причем на базисе  $T$ -состояний в рассматриваемом приближении он является диагональным (адиабатический ЭЯТ). В случае сильного по  $T \times e$  взаимодействию ЭЯТ для равновесных искажений в одном из минимумов адиабатического потенциала находим

$Q_\theta^r = V_E/m\omega_E^2$ ,  $Q_z^r = 0$ , причем  $\Delta \mathbf{d} = ez(Q^T - Q^A)$  определяется

$$\Delta d_x = e^2 z^2 E^{(0)}(1 - \delta) \left[ \frac{1}{\kappa + 2V_u} - \frac{1}{\kappa} \right], \quad (6)$$

$$\Delta d_y = e^2 z^2 E^{(0)}(1 + \delta) \left[ \frac{1}{\kappa + 2V_u} - \frac{1}{\kappa} \right], \quad (7)$$

$$\Delta d_z = e^2 z^2 E^{(0)} \left[ \frac{1}{\kappa - 4V_u} - \frac{1}{\kappa} \right]. \quad (8)$$

Здесь мы полагаем, что  $\kappa > 4|V_u|$ , т. е. критерий нецентральности [11] не выполняется. Однако КВВ с полярными искажениями приводит к изменению направления наведенного кристаллическим полем дипольного момента центра, в результате  $1/2 \cdot |\Delta d_x + \Delta d_y| \neq |\Delta d_x|$ , что соответствует эксперименту. Действительно, сравнение (6)–(8) с найденными экспериментально значениями  $\Delta \mathbf{d}$  ( $\Delta d_x = 2.96$ ,  $\Delta d_y = 3.05$ ,  $\Delta d_z = -4.36$  в единицах  $10^{-5} \text{ см}^{-1}/(\text{В/см})$ ) показывает, что согласие может быть получено при  $|V_u|/\kappa = 0.056$ . Таким образом, достаточно небольшое значение константы КВВ с полярными искажениями позволяет объяснить эксперимент.

#### 4. Обсуждение результатов

Основной чертой рассмотренного механизма появления новых полярных искажений, не совпадающих по направлению с кристаллическим электрическим полем, которые возникают в возбужденном вырожденном электронном состоянии, является ЭЯТ, а именно: совместное действие сильного линейного ЭЯТ на тетрагональных деформациях и КВВ с полярными искажениями. Фактически сильный линейный ЭЯТ на тетрагональных искажениях формирует электронную волновую функцию, соответствующую одной из трех ям адиабатического потенциала. В результате КВВ с полярными искажениями, соответствующее этому же электронному состоянию, отражает возникшую анизотропию, связанную с рассматриваемой ян-теллеровской конфигурацией. Как следствие, КВВ с полярными искажениями приводит здесь к соответствующей анизотропии колебательных частот полярных искажений, заданной тетрагональной ян-теллеровской деформацией. Это и является причиной отклонения наведенного кристаллическим электрическим полем дипольного момента  $T$ -состояния от оси  $C_3$  кристаллического поля. При этом само по себе (т. е. в отсутствие кристаллического поля) КВВ не вызывает появления равновесных полярных искажений и нецентральности примеси. По сути роль КВВ с полярными искажениями в условиях сильного статического  $T \times e$  ЭЯТ сводится к возникновению тензора локальной электрострикции, приводящей во внутреннем поле  $e$ -деформации (вследствие  $T \times e$  ЭЯТ) и в кристаллическом электрическом поле  $C_3$ -симметрии к наведенному электрическому дипольному моменту  $T$ -состояния, который отклонен от оси  $C_3$ .

Как видно, рассматриваемый вибронный механизм реализуется при вполне обычных значениях параметров вибронного взаимодействия, что

позволяет считать его достаточно общим для вырожденных электронных состояний в низкосимметричном кристаллическом поле. Действительно, в [9] при исследовании  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$  переходов  $\text{Co}^{3+}$  и  ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$  переходов  $\text{V}^{3+}$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдался значительный линейный эффект Штарка в поле  $\mathcal{E} \perp C_3$ , что указывает на заметное смещение ионов  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{V}^{3+}$  в  $T$ -состоянии от оси  $C_3$ . Подобный эффект также может быть связан с вкладом КВВ с полярными искажениями в условиях статического ЭЯТ в возбужденных вырожденных состояниях.

Рассматриваемый эффект отклонения  $\Delta d$  центра от направления кристаллического поля является следствием статического ЭЯТ: в случае делокализованных когерентных туннельных состояний понижение симметрии отсутствует. Важно отметить, что для возбужденных состояний реализация статического ЭЯТ требует выполнения значительно более мягкого критерия, чем для основных. Действительно, кроме одинаково актуального и для основных, и для возбужденных состояний критерия локализации, связанного с вкладом внутренних полей дефектов, создающих разность энергий одноямыных состояний  $\Delta U > \Gamma$  ( $\Gamma$  — туннельный матричный элемент), для возбужденных состояний определяющим критерием локализации при обычно реализуемых параметрах является фононный критерий локализации. Это связано с тем, что возбужденные состояния характеризуются достаточно большой скоростью распада  $\omega \downarrow$  с переходом в низколежащие состояния, обычно превосходящей  $\Gamma$ . Таким образом,  $\omega \downarrow > \Gamma$ , что соответствует фононному критерию локализации и тем самым статическому ЭЯТ. Отметим, что выполнение этого критерия не зависит от дефектности образца, что не позволяет перейти к случаю туннельных состояний при любой степени приближения матрицы к идеальной. Таким образом, можно сделать вывод, что реализация статического ЭЯТ в возбужденных состояниях является типичной ситуацией.

Авторы благодарны А. А. Каплянскому за полезные обсуждения и критические замечания, М. Е. Бойко за проверку ориентации образцов.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Sugano S., Tanabe V. J. Phys. Soc. Jap., 1958, vol. 13, N 8, p. 880—889.
- [2] Kaplyanskii A. A., Przhhevuskii A. K. Phys. St. Sol., 1965, vol. 11, N 2, p. 629—634.
- [3] Ford R. A., Hill O. F. Spectrochim. Acta, 1960, vol. 16 N 5, p. 493—496.
- [4] McClure D. S. J. Chem. Phys., 1962, vol. 36. N 10, p. 2757—2779.
- [5] Каплянский А. А., Медведев В. Н. ФТТ, 1967, т. 9, № 9, с. 2704—2706.
- [6] Каплянский А. А., Медведев В. Н., Скворцов А. П. Опт. и спектр., 1970, т. 29, № 5, с. 905—915.
- [7] Каплянский А. А., Медведев В. Н., Скворцов А. П. Опт. и спектр., 1974, т. 36, № 2, с. 368—374.
- [8] Скворцов А. П., Тихомиров В. К. Опт. и спектр., 1988, т. 65, № 1.
- [9] Champagnon B., Hog J. H. Chem. Phys. Lett., 1977, vol. 51, N 3, p. 429—432.
- [10] Duval E., Louat R., Lacroix R. Phys. St. Sol. (b), 1972, vol. 50, N 2, p. 627—640.
- [11] Вилнин В. С. ФТТ, 1981, т. 23, № 8, с. 2370—2375.
- [12] Шашкин С. Ю., Никифоров А. Е. ФТТ, 1985, т. 27, № 1, с. 118—125.
- [13] Вилнин В. С. Тез. докл. VIII Феофиловского симпозиума по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов. Свердловск, 1985, ч. 2, с. 67.
- [14] Берсужер И. Б., Полингер В. З. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М.: Наука, 1983. 336 с.

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

Поступило в Редакцию  
9 февраля 1988 г.