УДК 537.632

СПИНОВОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА НА ПАРАМАГНИТНЫХ ИОНАХ

Б. И. Кочелаев, О. В. Недопекин

Рассмотрено спиновое комбинационное рассеяние света на парамагнитных ионах группы железа и редких земель. Получен спиновый оператор рассеяния. Анализируются правила поляризации и форма линии рассеянного света. Показана возможность сверхрассеяния при когерентном движении спинов.

В последнее время ведутся исследования различных спиновых систем методом спинового комбинационного рассеяния света (СКРС). Первоначально исследования проводились на полупроводниковых и магнитоориентированных образцах [1]. На системе парамагнитных ионов этот эффект впервые наблюдался в работе [2]. СКРС позволяет получить важную информацию о поведении спиновой подсистемы (см., например, [3]), аналогичную информации, которую дает ЭПР; однако, как будет показано ниже, в некоторых случаях метод СКРС предпочтительнее. В настоящей работе мы рассмотрим основные свойства СКРС на парамагнитных ионах элементов группы железа и редких земель.

Комбинационное рассеяние света является двухфотонным процессом, описываемым вторым порядком теории возмущений. В случае СКРС переход между нижними спиновыми подуровнями реализуется как дипольный переход через виртуальные электронные состояния. Спектральную интенсивность рассеянного света удобно выразить через дифференциальное сечение рассеяния

$$I(\omega', \mathbf{k}') = I(\omega, \mathbf{k}) \frac{\omega'}{\omega} \frac{d^2\sigma}{d\omega' d\Omega}. \tag{1}$$

Здесь $I(\omega\mathbf{k})$ — интенсивность падающего света; $\omega\mathbf{k}$, $\omega'\mathbf{k}'$ — частота и волновой вектор падающего и рассеянного света соответственно. В случае, когда ион совершает двухфотонный переход из состояния $|i\rangle$ в $|f\rangle$, имеем (см., например, [4])

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega' d\Omega} = \frac{\omega\omega'^3}{\hbar^2 c^4} |\langle f | V | i\rangle|^2 \delta(\omega' - \omega - \omega_{if}), \tag{2}$$

где оператор рассеяния V в дипольном приближении имеет следующий вид:

$$V = \sum_{\alpha\beta} C_{\alpha\beta} \varepsilon_\alpha^* \cdot e_\beta, \quad \alpha, \beta = x, y, z, \tag{3}$$

$$C_{\alpha\beta} = e^{i\mathbf{qr}} \sum_n \frac{d_\alpha | n\rangle\langle n | d_\beta}{\omega_{ni} - \omega} + \frac{d_\beta | n\rangle\langle n | d_\alpha}{\omega_{ni} + \omega'},$$

где $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$; $\mathbf{e}$ и ε — векторы поляризации падающего и рассеянного света; $\mathbf{d}$ — оператор дипольного момента. В суммирование по n дают вклад переходы, разрешенные для оператора дипольного момента. Так как оператор электрического дипольного момента непосредственно не связывает между собой состояния, отличающиеся спиновым числом, отличная от нуля вероятность СКРС обусловлена перемешиванием волновых функций электронных состояний за счет спин-орбитального взаимодействия. Нижние «спиновые» уровни, к которым относятся начальное и конечное состояния парамагнитного иона $|i\rangle$ и $|f\rangle$, отделены от возбужденных $|n\rangle$ значительным энергетическим интервалом $\omega_{ni} \gg \omega_{if}$. Это позволяет существенно упростить оператор рассеяния V, спроектировав его на подпространство нижних спиновых состояний подобно тому, как строится спиновый гамильтониан в теории ЭПР [5]. Спиновый оператор рассеяния будет отражать основные свойства СКРС — симметрию парамагнитного центра, наличие разрешенных линий, правила поляризации.

Разложим сначала тензор рассеяния на симметричную и антисимметричную части

$$V_s = \sum_{\alpha\beta} (d_\alpha A d_\beta + d_\beta A d_\alpha)(\varepsilon_\alpha^* \cdot e_\beta + \varepsilon_\beta^* \cdot e_\alpha),$$

$$V_a = \sum_{\alpha\beta} (d_\alpha B d_\beta - d_\beta B d_\alpha)(\varepsilon_\alpha^* \cdot e_\beta - \varepsilon_\beta^* \cdot e_\alpha),$$

$$A = \frac{1}{2} \sum_n \frac{\omega_n}{\omega_n^2 - \omega^2} |n\rangle\langle n|, \qquad B = \frac{1}{2} \sum_n \frac{\omega}{\omega_n^2 - \omega^2} |n\rangle\langle n|. \tag{4}$$

Здесь мы пренебрегли различием частот ω' и ω и соответственно спиновыми расщеплениями по сравнению с частотами $\omega_{ni} = \omega_n$. Заметим, что, хотя d и A, B инвариантны относительно обращения времени, V_s является эрмитовым оператором, четным относительно обращения времени, а V_a — антиэрмитов оператор, нечетный относительно этого преобразования. В дальнейшем удобнее строить спиновый оператор рассеяния отдельно для ионов группы редких земель и ионов группы железа.

1. Спиновый оператор рассеяния для ионов группы редких земель

В случае ионов группы редких земель энергия кристаллического поля слабее спин-орбитального взаимодействия, поэтому целесообразно сначала спроектировать операторы V_s и V_a на нижний мультиплет, выразив их через компоненты полного момента парамагнитного иона $\mathcal{J}$. На основании теоремы Вигнера—Эккарта можно записать [6]

$$V_a = a_1 \mathcal{J} (\varepsilon^* \times e), \qquad V_s = a_2 \sum_m O_2^m U_2^{-m} + a_0 E (\varepsilon^* \cdot e),$$

$$a_0 = {}^1/_3 \langle \mathcal{J} | d_x A d_x + d_y A d_y + d_z A d_z | \mathcal{J} \rangle,$$

$$a_1 = \langle \mathcal{J} | d_y B d_x - d_x B d_y | \mathcal{J} \rangle / \mathcal{J},$$

$$a_2 = \langle \mathcal{J} | 2 d_z A d_z - d_y A d_y - d_x A d_x | \mathcal{J} \rangle / \mathcal{J} (2\mathcal{J} - 1). \tag{5}$$

Более подробное выражение для a_0, a_1, a_2 см. в [7]. Здесь O_2^m и U_2^m — неприводимые тензорные операторы, составленные из компонент момента $\mathcal{J}$ и векторов поляризации; E — единичная матрица в пространстве нижнего мультиплета. Член, пропорциональный E, не приводит к рассеянию света со сдвигом частоты, поэтому в дальнейшем мы его отбросим.

Под действием осевого кристаллического поля мультиплет расщепляется на дублеты и синглеты. Случай квадруплета Γ_8, образованного в кубическом поле, будет рассмотрен отдельно. Будем рассматривать переходы между состояниями нижнего дублета. Рассмотрение проведем отдельно для ионов с четным и нечетным числом электронов, волновые функции которых ведут себя по-разному по отношению к оператору инверсии времени T.

а) Нечетное число электронов, $T^2 = -1$. В этом случае всегда остается двукратное вырождение, причем волновые функции являются крамерсово сопряженными $|f\rangle - |Ti\rangle$. Согласно теореме Крамерса, имеем

$$\langle Ti \mid V_s \mid i\rangle = 0,$$

т. е. V_s не приводит к рассеянию света со сдвигом частоты. Оператор V_a можно выразить через компоненты эффективного спина $S=1/2$

$$V_a = \frac{a_1}{g_{\mathcal{J}}}\left[(g_{\parallel} - g_{\perp})\,\mathbf{nS}\,(\mathbf{n}\varepsilon^* \times \mathbf{e}) + g_{\perp}\,(\mathbf{S}\varepsilon^* \times \mathbf{e})\right]. \tag{6}$$

Здесь $\mathbf{S}$ — оператор эффективного спина; $\mathbf{n}$ — орт, направленный вдоль оси симметрии кристалла; $g_{\parallel}$, $g_{\perp}$ — g-факторы спектра ЭПР; $g_{\mathcal{J}}$ — фактор Ланде.

б) Четное число электронов, $T^2=1$. Если состояния нижнего дублета являются крамерсово сопряженными, то теорема Крамерса дает

$$\langle Ti \mid V_a \mid i\rangle = 0,$$

и, следовательно, в этом случае антисимметричный оператор не приводит к рассеянию света со сдвигом частоты. У симметричного оператора диагональные матричные элементы равны, а недиагональные могут быть отличными от нуля. Рассмотрим их подробнее. Прежде всего заметим, что в случае осей 6, 4, 2 порядка недиагональные матричные элементы имеют только операторы $O_2^{\pm 2}$. В случае оси 3 порядка могут существовать одновременно матричные элементы для $O_2^{\pm 2}$ и $O_2^{\mp 1}$. Таким образом, симметричный оператор можно записать в виде

$$V_s = a_2\left[S_+\left(wU_2^{-1} + vU_2^{+2}\right) + S_-\left(wU_2^{+1} + vU_2^{-2}\right)\right],$$
$$w = \langle Ti \mid O_2^{+1} \mid i\rangle, \qquad v = \langle Ti \mid O_2^{-2} \mid i\rangle. \tag{7}$$

Отметим, что, хотя ЭПР запрещен для ионов с четным числом электронов $g_{\perp}=0$, на СКРС такого запрета нет. Следует отметить, что спиновый оператор оказался линейным по компонентам эффективного спина только потому, что мы рассматривали дублеты. В случае высокой симметрии вырождение нижнего уровня может оказаться более сильным, что приводит к тому, что спиновый оператор рассеяния будет полиномом различных степеней по компонентам эффективного спина.

в) Квадруплет Γ_8. Спиновый оператор может быть записан через компоненты эффективного спина $S=3/2$. Поскольку компоненты вектора для Γ_8 определяются двумя константами, V_a может быть представлен в следующем виде:

$$V_a = u_1 \mathbf{S}\varepsilon^* \times \mathbf{e} + u_2 \sum_{\alpha\beta\gamma} S_\alpha^3 \cdot e_{\alpha\beta\gamma} \cdot \varepsilon_\beta^* \cdot e_\gamma,$$
$$u_1 = a_1\left(-\frac{1}{12}\left\langle\frac{3}{2}\,|\,\mathcal{J}_z\,|\,\frac{3}{2}\right\rangle + \frac{9}{4}\left\langle\frac{1}{2}\,|\,\mathcal{J}_z\,|\,\frac{1}{2}\right\rangle\right),$$
$$u_2 = a_1\left(\frac{1}{3}\left\langle\frac{3}{2}\,|\,\mathcal{J}_z\,|\,\frac{3}{2}\right\rangle - \left\langle\frac{1}{2}\,|\,\mathcal{J}_z\,|\,\frac{1}{2}\right\rangle\right), \tag{8}$$

$e_{\alpha\beta\gamma}$ — единичный антисимметричный тензор.

Симметричный оператор также определяется двумя константами и может быть записан в виде

$$V_s = \frac{v_1}{6}\sum_\alpha \left(3S_\alpha^2 - S\,(S+1)\right)\left(3\varepsilon_\alpha^* \cdot e_\alpha - \varepsilon\mathbf{e}\right) +$$
$$+ \frac{3v_2}{4}\sum_{\alpha\beta}\left(S_\alpha S_\beta + S_\beta S_\alpha\right) \times \left(\varepsilon_\alpha^* e_\beta + \varepsilon_\beta^* \cdot e_\alpha\right), \tag{9}$$
$$v_1 = a_2\left\langle\frac{3}{2}\,|\,3\mathcal{J}_z^2 - \mathcal{J}\,(\mathcal{J}+1)\,|\,\frac{3}{2}\right\rangle\Big/3, \qquad v_2 = a_2\left\langle\frac{3}{2}\,|\,\mathcal{J}_z\mathcal{J}_+ + \mathcal{J}_+\mathcal{J}_z\,|\,\frac{3}{2}\right\rangle\Big/2\sqrt{3}.$$

2. Спиновый оператор рассеяния для ионов группы железа

Для ионов группы железа в пределах данного терма можно записать V_s и V_a на основании теоремы Вигнера—Эккарта в виде

$$V_a = a_1 \mathbf{L}\varepsilon^* \times \mathbf{e}, \qquad V_s = a_2 \sum_m O_2^m U_2^{-m}. \tag{10}$$

Здесь O_2^m — неприводимые тензорные операторы, построенные из компонент оператора орбитального момента $\mathbf{L}$. В дальнейшем, как и в теории ЭПР, удобно рассмотреть два случая, которые обычно встречаются для ионов группы железа.

а) Ионы с орбитальным синглетом в основном состоянии. Для ионов с орбитальным синглетом в основном состоянии матричные элементы от оператора $\mathbf{L}$ в этом состоянии, по теореме Ван—Флека, равны нулю. СКРС будет существовать за счет примешивания к основному состоянию возбужденных под действием спин-орбитального взаимодействия. Тогда в первом порядке теории возмущений можно получить, что антисимметричный оператор имеет следующий вид:

$$V_a = a_1 [(g_\parallel - g_\perp)(\mathbf{S}\mathbf{n})\,\mathbf{n}\varepsilon \times \mathbf{e} + (g_\perp - g_s)\,\mathbf{S}\varepsilon^* \times \mathbf{e}]. \tag{11}$$

Здесь g_s — спиновый g-фактор; все остальные обозначения аналогичны (6).

Можно легко показать, что симметричный оператор в первом порядке теории возмущений не приводит к СКРС из-за симметрии относительно обращения времени. Во втором порядке теории возмущений он будет иметь вид

$$V_s = \sum_{\alpha\beta m} S_\alpha S_\beta L_{\alpha\beta m} U_2^{-m},$$

$$L_{\alpha\beta m} = \lambda^2 \sum_{n,k} (\langle i \mid O_2^m \mid n\rangle \langle n \mid L_\alpha \mid k\rangle \langle k \mid L_\beta \mid i\rangle + \langle i \mid L_\alpha \mid k\rangle \langle k \mid L_\beta \mid n\rangle \langle n \mid O_2^m \mid i\rangle +$$
$$+ \langle i \mid L_\alpha \mid k\rangle \langle k \mid O_2^m \mid n\rangle \langle n \mid L_\beta \mid i\rangle)/\omega_n\omega_k - \langle i \mid O_2^m \mid i\rangle \langle i \mid L_\alpha \mid n\rangle \langle n \mid L_\beta \mid i\rangle/\omega_n^2, \tag{12}$$

λ — константа спин-орбитального взаимодействия.

б) Ионы с орбитальным триплетом в основном состоянии. В пространстве орбитального триплета можно ввести эффективный орбитальный момент $l = 1$. В первом порядке теории возмущений спин-орбитальной связью $\mathbf{l}$ и $\mathbf{S}$ связываются до эффективного момента $\mathcal{J}$. Тогда антисимметричный оператор можно записать в виде

$$V_a = a_1 g \mathcal{J} \varepsilon^* \times \mathbf{e}, \qquad g = g_l \frac{g_{\mathcal{J}} - g_s}{g_l - g_s}, \tag{13}$$

где g_l — коэффициент связи $\mathbf{L}$ и $\mathbf{l}$.

Симметричный оператор определяется двумя константами и в пределах данного $\mathcal{J}$ может быть записан в виде, аналогичном (9), с

$$v_1 = a_2 m, \qquad v_2 = a_2 n,$$
$$3L_z^2 - L(L+1) = m(3l_z^2 - l(l+1)), \qquad L_x L_y + L_y L_x = n(l_x l_y + l_y l_x).$$

Значения m и n для орбитальных триплетов приводятся в [5].

Если кристаллическое поле содержит некубическую компоненту, то орбитальный триплет расщепляется. Если величина расщепления значительно больше энергии спин-орбитального взаимодействия, то рассмотрение можно провести так же, как и в п. 2а. В противном случае спин-орбитальное взаимодействие и остаточное кристаллическое поле расщепляют уровень на дублеты и синглеты. Рассмотрение их можно провести аналогично п. 1.

3. Правила поляризации и форма линии рассеянного света

Из полученных выражений легко можно найти правила поляризации для рассеянного света. Так как в выражение для антисимметричного оператора векторы поляризации падающего и рассеянного света входят в виде компонент векторного произведения, рассеянный свет будет поляризован перпендикулярно падающему. Кроме того, чтобы неупругое рассеяние существовало, это векторное произведение должно содержать компоненту, перпендикулярную внешнему полю. Наиболее легко проследить эти закономерности на крамерсовых ионах, у которых симметричный оператор не приводит к рассеянию с переворотом спина. В работе [2] наблюдалось рассеяние света на ионах Ce^{3+}. Эффект был максимален, когда магнитное поле лежало в плоскости векторов поляризации, как и следует из сказанного выше. Так как в данном кристалле $g_{\parallel} \approx 0$, это накладывает дополнительные ограничения на правила поляризации (см. (6)). Рассеяние будет отсутствовать, если плоскость, образованная векторами поляризации, перпендикулярна оси симметрии кристалла, этот результат также отмечался в работе [2]. У симметричного оператора правила поляризации более сложные.

Рассмотрим теперь рассеяние света на спин-системе совокупности парамагнитных центров. Если между спинами ионов нет корреляции, то достаточно рассмотреть эффект на одном центре и результат умножить на их число. Тогда, суммируя выражение (2) по конечным состояниям и усредняя по начальным, перейдя к гейзенберговскому представлению операторов, легко получить

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega' d\Omega_j} = \frac{\omega^4}{2\pi\hbar^2 c^4} K(\omega' - \omega),$$

$$K(\omega' - \omega) = N \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dt \langle V(t) V \rangle \exp[i(\omega' - \omega) t], \tag{14}$$

$$\langle A \rangle = \operatorname{sp} \rho A.$$

Таким образом, спектральное распределение интенсивности рассеянного света определяется спектральной плотностью корреляционной функции эффективных спиновых операторов. Имеется косвенная связь функции $K(\omega' - \omega)$ с сигналом ЭПР, которую можно выявить, выразив ее через мнимую часть обобщенной восприимчивости для динамической переменной V

$$K(\omega' - \omega) = \frac{2\hbar}{1 - \exp[\hbar(\omega' - \omega)/kT]} \chi_{VV}(\omega' - \omega). \tag{15}$$

Отсюда видно, что спектр и форма линии СКРС совпадают с соответствующими характеристиками ЭПР только в случае, когда спиновый оператор рассеяния V линеен по компонентам эффективного спина. В других случаях разрешенные переходы и форма линии рассеяния будут иными. Все это говорит о том, что исследование спинового комбинационного рассеяния света может дать существенную информацию о спин-системе парамагнитных ионов, которая может оказаться более богатой по сравнению с методом ЭПР. Отметим также некритичность СКРС к величине магнитного расщепления, что особенно важно при изучении широких линий.

Если между спинами разных центров имеется корреляция, то формулу (14) следует написать в более общем виде

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega' d\Omega} = \frac{\omega^4}{2\pi\hbar^2 c^4} K(\omega' - \omega, \mathbf{q}),$$

$$K(\omega' - \omega, \mathbf{q}) = \sum_{ij} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dt \langle V_i(t) V_j \rangle \exp[i(\omega' - \omega) t + i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)]. \tag{16}$$

Здесь статистический оператор относится ко всей спиновой системе. В частности, если спины полностью скоррелированы, например, электромагнитным СВЧ полем, то интенсивность рассеяния вперед $\mathbf{q}=0$ становится пропорциональной N^2, что приводит к сверхрассеянию. Такой эффект наблюдался в работе [8].

Литература

[1] Рассеяние света в твердых телах. М.: Мир, 1986, в. 4. 408 с.

[2] *Альтшулер Н. С.*, *Назаров Ю. Г.*, *Хасанов А. Х.* Письма в ЖЭТФ, 1981, т. 33, № 10, с. 525—528.

[3] *Кочелаев Б. И.*, *Назаров Ю. Г.*, *Хасанов А. Х.*, *Чистяков Д. В.* Изв. АН СССР. Сер. физ., 1986, т. 50, № 2, с. 213—215.

[4] *Берестецкий В. Б.*, *Лифшиц Е. М.*, *Питаевский А. П.* Квантовая электродинамика. М.: Наука, 1980. 704 с.

[5] *Абрагам А.*, *Блини Б.* Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1973. 349 с.

[6] *Al'tshuler S. A.*, *Khasanov A. Kh.*, *Kochelaev B. I.* In: Spectroscopy of Crystals Containing Rare Earth Ions. Amsterdam, 1987, p. 607—638.

[7] *Guseynov G. Ya.*, *Levitin R. Z.*, *Mukimov K. M.* et al. Czech. J. Phys., 1987, vol. B37, N 1, p. 98—107.

[8] *Кочелаев Б. И.*, *Назаров Ю. Г.*, *Хасанов А. Х.* Письма в ЖЭТФ, 1983, т. 38, № 10, с. 478—481.

Казанский государственный
университет им. В. И. Ульянова-Ленина
Казань

Поступило в Редакцию
18 марта 1988 г.