

где ϵ_m — диэлектрическая проницаемость окружающей частицы среды; $\epsilon(\omega)$ — диэлектрическая проницаемость частицы, зависящая от ее размера [5]; a — радиус частицы. Как показано в [3], подстановка (4) в (2), (1) позволяет вычислить $\bar{\epsilon}(\omega)$ по заданной двухчастичной пространственной корреляционной функции $g(r)$ ансамбля частиц.

В качестве модельной корреляционной функции для первых расчетов мы использовали функцию Хевисайда $g(r) = \theta(R - r)$. Корреляционный радиус R выбирался не меньше, чем диаметр частиц. При фиксированном объемном содержании металла f величина $S = (R/a)^3$ характеризует степень упорядоченности системы. Полностью неупорядоченной системе соответствует минимальное значение $S = 8$. «Почти плотной» упаковке с угловым беспорядком соответствует максимальное значение $S = 8\pi/3f\sqrt{2}$. Как показали расчеты системы серебро—желатин при $f = 0.1$, лорентцевой форме поляризуемости одиночной частицы и малых S , спектр $\text{Im } \bar{\epsilon}(\omega)$ близок по форме к лорентцевой, но имеет большую ширину и меньшую резонансную частоту, чем соответствующий спектр системы невзаимодействующих частиц. При увеличении S спектр приобретает несимметричную форму с острым максимумом в длинноволновой части. Как отмечено в [2], поглощению в этом максимуме соответствуют коллективные возбуждения экситонного типа, локализованные на частицах, сближенных на минимальные расстояния.

О соответствии наших модельных расчетов и эксперимента можно судить по рис. 1, 2. Форма спектра коэффициента поглощения существенно зависит от поведения корреляционной функции в окрестности первого корреляционного максимума. Проведенные расчеты для системы серебро—желатин, в которых использовалась корреляционная функция с острым максимумом на расстояниях, близких к диаметру частиц, позволили на качественном уровне объяснить экспериментально наблюдаемые закономерности в спектрах поглощения при двухчастичной коагуляции [6]. Для количественного расчета конкретных систем необходима экспериментальная информация, о корреляционных функциях, которые с необходимостью зависят от технологии изготовления этих систем.

Литература

- [1] Maxwell-Garnett J. C. — *Phylos. Trans. Roy. Soc.*, 1904, v. 203, p. 385.
- [2] Елютин П. В., Келдыш Л. В., Кечек А. Г. — *Опт. и спектр.*, 1984, т. 57, в. 2, с. 282—287.
- [3] Кечек А. Г. Препринт. Л., ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР, 1984. 23 с.
- [4] Лушников А. А., Максименко В. В., Симонов А. Я. — *ДАН СССР*, 1985, т. 282, № 6, с. 1348—1352.
- [5] Kawabata A., Kubo R. — *J. Phys. Soc. Japan*, 1966, v. 21, N 9, p. 1765—1772.
- [6] Kreibig V., Althoff A., Pressman H. — *Sur. Sci.*, 1981, v. 106, p. 308.

Поступило в Редакцию 13 января 1986 г.

ВИБРОННАЯ РЕДУКЦИЯ БЕСФОНОННОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ ПАРНОГО ЦЕНТРА ХРОМА (III) В КУБИЧЕСКОМ КРИСТАЛЛЕ

Цукерблат Б. С., Гамурарь В. Я., Файнзильберг В. Е.

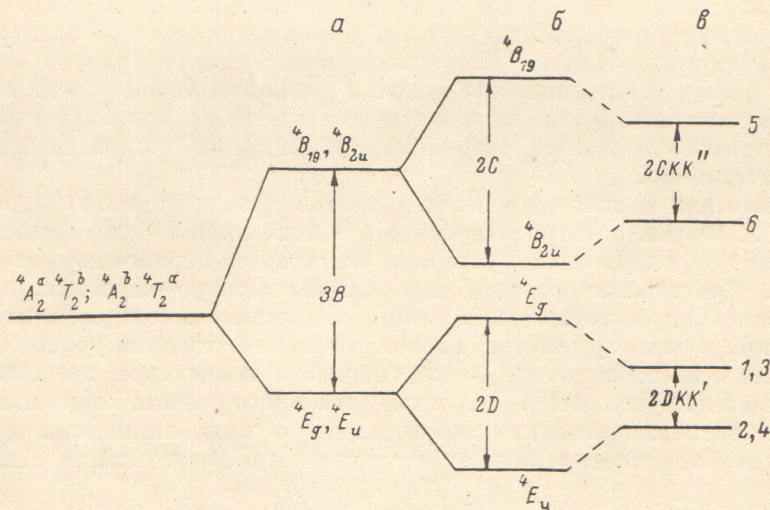
Известно, что ян-теллеровское (ЯТ) электронно-колебательное взаимодействие приводит к редукции статических расщеплений бесфононных линий (БФЛ) примесного центра [1]. В парных примесных центрах БФЛ приобретает структуру, связанную с межзонным взаимодействием. Цель настоящего сообщения — обратить внимание на особенности эффектов вибронной редукции, возникающих благодаря взаимодействию ионов через поле фононов. Рассмотрим U -послу, соответствующую электронно-колебательному переходу ${}^4A_2(t_2^3) \rightarrow {}^4T_2(t_2^2e)$.

Исходная модель включает два октаэдрически координированных центра хрома (III) a и b с общей осью C_4 (z). Пользуясь методикой [2-4] и пренебрегая для простоты спиновыми эффектами, получаем эффективный гамильтониан (ЭФГ) парного центра в виде

$$\hat{H}_{aa} = B \cdot \hat{X}_u^E(a), \quad \hat{H}_{bb} = B \cdot \hat{X}_u^E(b), \quad (1)$$

$$\hat{H}_{ab} = C \cdot \hat{X}_\gamma^{T_1^+}(a) \hat{X}_\gamma^{T_1}(b) + D [\hat{X}_\alpha^{T_1^+}(a) \cdot \hat{X}_\alpha^{T_1}(b) + \hat{X}_\beta^{T_1^+}(a) \cdot \hat{X}_\beta^{T_1}(b)], \quad (2)$$

где \hat{X}_γ^Γ — тензорные операторы, преобразующиеся по представлению Γ (γ — строчный индекс) группы O_h ; базис $u, V, \alpha, \beta, \gamma$ выбран стандартным [5]; B, C и D — полуэмпирические параметры. Порядок базисных функций: $A_2^2 T_2^2$, $A_2^2 T_2^2 \eta$, $A_2^2 T_2^2 \xi$, $A_2^2 T_2^2 \zeta$, $A_2^2 T_2^2 \eta$, $A_2^2 T_2^2 \xi$, $A_2^2 T_2^2 \zeta$. \hat{H}_{aa} , \hat{H}_{bb} и \hat{H}_{ab} — диагональные и недиагональные (связанные с переносом возбуждения) блоки гамильтониана.



Уровни энергии парного центра.

a — расщепление кристаллическим полем, b — уровни с учетом резонансного взаимодействия, c — расщепления, редуцированные вибронным взаимодействием.

Смещения ядер разлагаются по нормальным модам решетки $q_{\nu\gamma}$ (\mathbf{x} — волновой вектор, ν — индекс зоны колебаний). При учете наиболее сильного взаимодействия с полносимметричными A_1 и тетрагональными E модами получаем гамильтониан электрон-фононного взаимодействия для состояний типа ab^*

$$\hat{H}_{eL} = \sum_{\nu\gamma} (\hbar/M\omega_{\nu\gamma})^{1/2} \{ V_{A_1} \hat{a}_{\nu\gamma}^b(A_1) + V_E [\hat{X}_u^E a_{\nu\gamma}^b(u) + \hat{X}_v^E a_{\nu\gamma}^b(v)] \} q_{\nu\gamma}, \quad (3)$$

где V_A и V_E — приведенные матричные элементы операторов $\hat{V}_{A_1}(\mathbf{r})$ и $\hat{V}_E(\mathbf{r})$ в базисе триплета T_2 [1], $a_{\nu\gamma}^b(\Gamma\tilde{\gamma})$ — коэффициенты Ван Флека центра b . Остальные обозначения см. в [1]. Гамильтониан (3) относится к локализации возбуждения на центре b . Для состояний типа a^*b гамильтониан получается заменой $b \rightarrow a$. Минимумам адиабатического потенциала соответствует энергия

$$\Delta E = - (2M)^{-1} \sum_{\nu\gamma} \omega_{\nu\gamma}^{-2} [V_{A_1}^2 b_{\nu\gamma}(A_1) + V_E^2 b_{\nu\gamma}(E)] \equiv \Delta E_A + \Delta E_{JT}; \quad b_{\nu\gamma}(\Gamma) = \sum_{\tilde{\gamma}} a_{\nu\gamma}^2(\Gamma\tilde{\gamma}). \quad (4)$$

Суммирование ведется по направлениям волновых векторов и подразумевает также усреднение по направлениям векторов поляризации фононов. Первый член в формуле (4) представляет собой поляризационную энергию, связанную с полносимметричными смещениями, второй — JT энергию.

При слабом межцентровом взаимодействии по сравнению с электронно-колебательным базис для диагонализации гамильтониана (1), (2) можно ограничить основным вибронным состоянием. Получаем

$$E_{1,2} = E_{3,4} = -B \pm D \cdot K \cdot K'; \quad E_{5,6} = 2B \pm C \cdot K \cdot K'', \quad (5)$$

$$K = K_A K_E, \quad K' = K_{uu}^{-1/4} \cdot K_{vv}^{-3/4} \cdot K_{AA}, \quad K'' = K_{uu}^{-1} K_{AE}^2. \quad (6)$$

На рисунке указаны уровни энергии и соответствующие неприводимые представления. Вычисления факторов редукции приводят к следующим результатам:

$$K_{\Gamma} = \exp \left\{ - (V_{\Gamma}^2 / 2M\hbar) \sum_{xy} \omega_{xy}^{-3} b_{xy}(\Gamma) \right\}, \quad \Gamma = A_1, E; \quad K_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}} = \exp \left\{ - (V_{\bar{E}}^2 / 2M\hbar) \sum_{xy} \omega_{xy}^{-3} d_{xy}(\bar{\gamma}\bar{\gamma}) \right\}, \\ \bar{\gamma} = u, v; \quad K_{AA} = \exp \left\{ (V_A^2 / 2M\hbar) \sum_{xy} \omega_{xy}^{-3} d_{xy}(A) \right\}; \quad K_{AE} = \exp \times \\ \times \left\{ (V_A V_E / 2M\hbar) \sum_{xy} \omega_{xy}^{-3} d_{xy}(u) \right\}, \quad (7)$$

где

$$d_{xy}(A) = \sum_{\Omega_x} a_{xy}^2(A_1) \cos \alpha_x R_0, \quad d_{xy}(u) = \sum_{\Omega_x} a_{xy}(A_1) a_{xy}(u) \cos \alpha_x R_0, \\ d_{xy}(\bar{\gamma}\bar{\gamma}) = \sum_{\Omega_x} a_{xy}^2(\bar{\gamma}) \cos \alpha_x R_0, \quad (8)$$

R_0 — расстояние между центрами. Параметры $K_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}}$ и K_{AE} обусловлены корреляционным взаимодействием электронных оболочек центров через поле фононов. Эти члены убывают с увеличением расстояния между центрами и отсутствуют в предельном случае локализованных колебаний. В этом пределе параметры K_A и K_E имеют смысл факторов редукции и получаются заменой $\sum_{xy} \omega_{xy}^{-3} b_{xy} \rightarrow \omega_A^{-3}$, $\sum_{xy} \omega_{xy}^{-3} e_{xy}(E) \rightarrow \omega_E^{-3}$. При этом $K_A^{\bar{\gamma}} = \exp(-\Delta E_A / \hbar \omega_A)$, $K_E = \exp(-\Delta E_{JT} / \hbar \omega_E)$, поэтому множители K' и K'' в формулах (5) и (6) являются корреляционными вкладками в общие факторы редукции. Вклады кристаллических полей (члены с B) не редуцируются вибронным взаимодействием. Резонансное расщепление (члены с D и C) редуцируется как полностью симметричными колебаниями, так и ЯТ одноцентровыми колебаниями. В молекулярном пределе $K' = K'' = 1$ и факторы редукции для обоих мультиплетов оказываются одинаковыми. Для численных оценок использована точечная модель кристаллического поля, дебаевское приближение и значение параметров хрома (III) в рубине по [1]. При этих значениях параметров получаются следующие результаты: $E_A = 987 \text{ см}^{-1}$, $E_{JT} = 1124 \text{ см}^{-1}$, $K = 0.055$ ($K_A = 0.24$, $K_E = 0.23$), $K' = 0.996$, $K'' = 1.075$. Значение фактора K_E дает правильное по порядку величины редуцированное расщепление ($\sim 30-40 \text{ см}^{-1}$) бесфононной линии U -полосы в рубине. Оценки показывают, что роль корреляционных взаимодействий в рассмотренных эффектах редукции относительно невелика. Поскольку параметры ЭФГ являются полумпирическими, возникает вопрос о целесообразности учета эффектов вибронной редукции в рамках метода ЭФГ. В этой связи отметим, что редуцированные энергетические уровни описывают расщепление БФЛ парного центра, между тем как нередуцированные расщепления относятся к первому моменту электронно-колебательной полосы. Расщепление БФЛ при умеренной электронно-колебательной связи наблюдаемо непосредственно (например, в U -полосе рубина); расщепление электронно-колебательной полосы может быть измерено по поляризационному дихроизму [6]. Указанные измерения дают возможность непосредственного определения факторов редукции межцентрового взаимодействия.

Литература

- [1] Перлин Ю. Е., Цукерблат Б. С. Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов. Кишинев, 1974.
- [2] Nikiforov A. E., Cherepanov V. I. — Phys. St. Sol., 1966, v. 14, p. 391.
- [3] Nikiforov A. E., Mitrofanov V. Ya., Men A. N. — Phys. St. Sol. (b), 1972, v. 51, p. 175.
- [4] Mitrofanov V. Ya., Fishman A. Ya., Men A. N. — Spectrosc. Lett., 1980, v. 13 (5), p. 293.
- [5] Sugano S., Tanabe Y., Kamimura H. Multiplets of Transition — Metal Ions in Crystals. N. Y., L., 1970.
- [6] Perlín Yu. E., Tsukerblat B. S. — In: Dynamical Jahn-Teller Effect in Localised Systems, Elsevier Science Publ. B. B., 1984, p. 251—346.

Поступило в Редакцию 13 января 1986 г.