

Предположим $\Delta\omega\Delta t_2 \gg \Theta_2$, что при центральном возбуждении справедливо для крыльев неоднородно уширенной линии. Имея в виду, что $\Delta t_1 \ll \Delta t_2$, τ , выражение (2) записываем в виде

$$F(t) = i \frac{\Theta_1 \Theta_2^2}{2\Delta t_1 \Delta t_2^2} \int_{-\infty}^{\infty} d(\Delta\omega) g(\Delta\omega) \left\{ \frac{1}{\Delta\omega^3} [\sin(t - 2\tau - \Delta t_2) \Delta\omega - 2 \sin(t - 2\tau - 2\Delta t_2) \Delta\omega - i \sin(t - 2\tau + 2\Delta t_2) \Delta\omega] \right\} A \sum_j e^{i(2k_2 - k_1 - k_0) r_j}, \quad (3)$$

где

$$A = \left[1 - \frac{c^2 \Delta t_2^2}{2} (\cos^2 \gamma + \sin^2 \gamma \cos 2C\tau) \right]^{1/2}.$$

Первый член в фигурной скобке соответствует «запертому» СЭ, которое генерируется в момент времени $t = 2\tau + \Delta t_2$. Вторым и третьим членами соответствуют обычному сигналу СЭ в момент времени $2(\tau + \Delta t_2)$. Оба сигнала генерируются в направлении $\mathbf{k}_c = 2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$ (при $\omega_c = \omega_1 = \omega_2$). Двойное суммирование по местоположениям частиц в (1) проводится аналогично [6] и при $\mathbf{k}_1 \parallel \mathbf{k}_2$ приводит к множителю $(N^2 \lambda^2 / 4\epsilon S)$, где N — число активных центров, λ — длина волны излучаемого света, S — рабочее сечение образца, ϵ — диэлектрическая проницаемость среды.

Множитель A^2 описывает модуляцию интенсивности СЭ, обязанную СТВ и ССТВ.

При $\gamma = \pi/2$ он принимает простой вид: $\left[1 - \frac{C^2 \Delta t_2^2}{2} \cos 2C\tau \right]$. При $C = 0$ этот множитель равен единице. Снимая зависимость интенсивности ЗСЭ от τ , получаем информацию о константах СТВ и ССТВ. Описанная методика обещает оказаться эффективной в спектроскопии крыльев линии.

Литература

- [1] P. F. Liao, S. R. Hartmann. Phys. Lett., 44 A, 361, 1973.
- [2] A. Bloom. Phys. Rev., 98, 1105, 1955.
- [3] R. G. Liao, P. Hu, R. Leight, S. R. Hartmann. Phys. Rev. 9A, 332, 1974.
- [4] З. М. Кавеева, В. В. Самарцев. Опт. и спектр., 35, 379, 1973; 37, 812, 1974.
- [5] В. В. Самарцев, Р. Г. Усманов, Г. М. Ершов, Б. Ш. Хамидуллин. ЖЭТФ, 74, 1979, 1978.
- [6] V. V. Samartsev, R. G. Usmanov, I. Kh. Khadiev, E. F. Kustov, M. N. Vaganov. Phys. Stat. Sol., 76(b), 55, 1976.

Поступило в Редакцию 12 июня 1978 г.

УДК 535.36+621.373 : 535

ВЫНУЖДЕННОЕ РАССЕЯНИЕ МАНДЕЛЬШТАМА—БРИЛЛЮЭНА НА КОЛЕБАНИЯХ ДИПОЛЬНОЙ ПЛАЗМЫ

Р. Г. Дёминов и Ю. Е. Котельников

В [1] было показано, что в молекулярных кристаллах при температурах, много меньших энергии дипольного взаимодействия молекул, возможно возникновение коллективных колебаний плотности экситонов с линейным законом дисперсии — КДП. Вопрос об обнаружении КДП по обычному мандельштам-бриллюэновскому рассеянию света исследовался в [2], где показано, что интенсивность рассеяния света на КДП может быть величиной того же порядка, что и интенсивность рассеяния света на фонах, и даже может существенно превосходить последнюю. Это говорит о возможности обнаружения КДП по рассеянию света. С экспериментальной точки зрения может оказаться более удобным использование ВРМБ, поскольку возбуждение КДП и вынужденное рассеяние света на них осуществляется одним и тем же лазерным лучом. Исследование ВРМБ на КДП и составляет предмет данной работы.

Рассмотрим, как и в [1, 2], систему синглетных экситонов Френкеля нижней зоны в молекулярных кристаллах кубической симметрии с одной молекулой в элементарной ячейке. Гамильтониан системы на временах порядка времени жизни экситонов, которое много больше времени их термализации, имеет вид [1, 2]

$$\mathcal{H} = \left(\Delta + \frac{V_0}{2} \right) \sqrt{N} S_0^z + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} (B_{\mathbf{k}} S_{\mathbf{k}}^+ S_{-\mathbf{k}}^- + V_{\mathbf{k}} S_{\mathbf{k}}^z S_{-\mathbf{k}}^z), \quad (1)$$

где Δ — энергия возбуждения изолированной молекулы; $B_{\mathbf{k}}, V_{\mathbf{k}}$ — Фурье-образы матричных элементов дипольного взаимодействия молекул; $S_{\mathbf{k}}^{\pm}, S_{\mathbf{k}}^z$ — Фурье-образы операторов спина $S = 1/2$; N — число молекул в кристалле.

Поскольку КДП являются коллективными колебаниями плотности экситонов, то их можно исследовать с помощью функции Грина «плотность—плотность»

$$\langle\langle \rho_{\mathbf{q}} | \rho_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle = -i\theta(t-t') \langle \rho_{\mathbf{q}}(t) \rho_{-\mathbf{q}}(t') - \rho_{-\mathbf{q}}(t') \rho_{\mathbf{q}}(t) \rangle, \quad (2)$$

где

$$\rho_{\mathbf{q}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} S_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} S_{\mathbf{k}}^{-} \quad (3)$$

оператор плотности экситонов. Функция Грина (2) была вычислена в [2] в приближении случайных фаз и имеет в пределе длинных волн вид

$$\langle\langle \rho_{\mathbf{q}} | \rho_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle = \frac{\hbar C q^2 \left(\frac{L}{k_B T} \cos^2 \alpha + 1 \right)}{\omega^2 - s_{\mathbf{q}}^2 q^2}. \quad (4)$$

Спектр КДП определяется полюсами (4) и имеет вид [2]

$$\omega_{\mathbf{q}} = s_{\mathbf{q}} q; \quad s_{\mathbf{q}}^2 = \frac{C(V_{\mathbf{q}} - B_{\mathbf{x}})}{m} \left(\frac{L}{k_B T} \cos^2 \alpha + 1 \right); \quad \alpha = \widehat{\mathbf{q}, \mathbf{d}}. \quad (5)$$

Здесь

$$L = \frac{\pi d^2}{a^3}, \quad m \approx \frac{3\hbar^2}{4La^2}, \quad B_{\mathbf{x}} = -\frac{4}{3}L, \quad (6)$$

C — концентрация экситонов, \mathbf{d} — вектор дипольного момента перехода молекулы из основного состояния в возбужденное, a — постоянная решетки, \mathbf{x} — волновой вектор дна экситонной зоны, T — температура в (К).

Рассмотрим ВРМБ на КДП, используя уравнения движения для средних от операторов рождения и уничтожения квантов КДП и света, подобно тому, как это сделано в случае ВРМБ на фононах [3]. Для этого введем бозе-операторы $b_{\mathbf{q}}^{\dagger}, b_{\mathbf{q}}$ рождения и уничтожения квантов КДП

$$\rho_{\mathbf{q}} = \alpha_{\mathbf{q}} (b_{\mathbf{q}}^{\dagger} + b_{-\mathbf{q}}), \quad (7)$$

где $\alpha_{\mathbf{q}}$ — константа. Введение операторов $b_{\mathbf{q}}^{\dagger}, b_{\mathbf{q}}$ по формуле (7) возможно, поскольку функция Грина (4) обладает ярко выраженным пиком в окрестности частоты $\omega_{\mathbf{q}}$, и, следовательно [4], КДП представляют собой коллективные возбуждения фононного типа. Константу $\alpha_{\mathbf{q}}$ легко определить, подставляя (7) в (4). Тогда гамильтониан, описывающий взаимодействие КДП со светом, можно представить в виде

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{p}} \hbar \Omega_{\mathbf{p}} a_{\mathbf{p}}^{\dagger} a_{\mathbf{p}} + \mathcal{H}_{\text{int}}, \quad (8)$$

где $\Omega_{\mathbf{p}}, a_{\mathbf{p}}^{\dagger}, a_{\mathbf{p}}$ — частота, операторы рождения и уничтожения фотона соответственно. \mathcal{H}_{int} описывает рассеяние света на КДП и с учетом (7) имеет вид

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = \sum_{\mathbf{p}\mathbf{q}} D_{\mathbf{p}\mathbf{q}} (b_{\mathbf{q}}^{\dagger} + b_{-\mathbf{q}}) (a_{-\mathbf{p}} + a_{\mathbf{p}}^{\dagger}) (a_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} + a_{-\mathbf{p}-\mathbf{q}}^{\dagger}), \quad (9)$$

$$D_{\mathbf{p}\mathbf{q}} = \frac{\hbar \omega_0^2 f (\mathbf{e}_{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{p}+\mathbf{q}})}{4 \sqrt{\Omega_{\mathbf{p}} \Omega_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} N}} \sqrt{\frac{\hbar C q}{2ms_{\mathbf{q}}} \left(\frac{L}{k_B T} \cos^2 \alpha + 1 \right)}, \quad (10)$$

где ω_0 — плазменная частота электронов, f — число оптически активных электронов молекулы, $\mathbf{e}_{\mathbf{p}}$ — вектор поляризации электромагнитной волны.

Рассмотрим, как и в [3], взаимодействие только трех мод, две из которых электромагнитные (падающий и рассеянный свет), а третья — мода КДП. Кроме того, используем приближение заданной возбуждающей волны, т. е. предполагаем, что амплитуда накачки является постоянной величиной. Это допущение оправдано для начальных моментов времени развития процесса ВРМБ. В этом случае достаточно написать уравнения для моды КДП и рассеянного света

$$\frac{\partial \langle b_{\mathbf{q}} \rangle}{\partial t} = -i\omega_{\mathbf{q}} \langle b_{\mathbf{q}} \rangle - \frac{i}{\hbar} D_{\mathbf{p}\mathbf{q}} \langle \widetilde{a_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}} \rangle e^{-i\Omega_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} t} \langle a_{\mathbf{p}}^{\dagger} \rangle - \frac{\langle b_{\mathbf{q}} \rangle}{\tau_{\text{КДП}}}, \quad (11)$$

$$\frac{\partial \langle a_{\mathbf{p}}^{\dagger} \rangle}{\partial t} = i\Omega_{\mathbf{p}} \langle a_{\mathbf{p}}^{\dagger} \rangle + \frac{i}{\hbar} D_{\mathbf{p}\mathbf{q}} \langle \widetilde{a_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}} \rangle e^{i\Omega_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} t} \langle b_{\mathbf{q}} \rangle - \frac{\langle a_{\mathbf{p}}^{\dagger} \rangle}{\tau_{\text{phot}}}. \quad (12)$$

В уравнениях (11), (12) величина $\langle \widetilde{a_{p+q}} \rangle$ ($\langle \widetilde{a_{p+q}^+} \rangle$) — постоянная амплитуда накачки, а $\tau_{\text{КДП}}$, τ_{phot} — введенные феноменологически времена затухания для КДП и световой моды соответственно. Осуществляя замену $\langle \widetilde{b_q} \rangle = \langle \widetilde{b_q} \rangle \exp(-i\omega_q t)$ и $\langle \widetilde{a_p^+} \rangle = \langle \widetilde{a_p^+} \rangle \exp(i\Omega_q t)$ и считая, что переменные $\langle \widetilde{b_q} \rangle$, $\langle \widetilde{a_p^+} \rangle$ зависят от времени по закону $\exp \beta t$, получим выражение для показателя нарастания

$$\beta = \frac{1}{2} \left\{ - \left(\frac{1}{\tau_{\text{КДП}}} + \frac{1}{\tau_{\text{phot}}} \right) \pm \sqrt{\left(\frac{1}{\tau_{\text{КДП}}} + \frac{1}{\tau_{\text{phot}}} \right)^2 + 4 \left(\frac{D_{\text{pq}}^2}{\hbar^2} |\langle \widetilde{a_{p+q}} \rangle|^2 - \frac{1}{\tau_{\text{КДП}} \tau_{\text{phot}}}} \right)} \right\}. \quad (13)$$

Порог ВРМБ определяется условием положительности β

$$|\langle \widetilde{a_{p+q}} \rangle|^2 \geq \frac{\hbar^2}{\tau_{\text{КДП}} \tau_{\text{phot}} D_{\text{pq}}^2}. \quad (14)$$

Выражением, аналогичным (14), определяется и порог ВРМБ на фононах, если произвести замену D_{pq} на D'_{pq} и $\tau_{\text{КДП}}$ на τ_{phon} , где D'_{pq} — постоянная рассеяния света на фононах

$$D'_{\text{pq}} = \frac{\hbar \omega_0^2 f (\mathbf{e}_p \cdot \mathbf{e}_{p+q}) (\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}_q)}{4 \sqrt{\Omega_p \Omega_{p+q} N}} \sqrt{\frac{\hbar}{\mu \nu q}}, \quad (15)$$

а τ_{phon} — время затухания фононов. Здесь ν — скорость звука в кристалле, μ — масса молекулы, \mathbf{l}_q — вектор поляризации фононов.

Отношение порогов ВРМБ на фононах и на КДП определяется выражением

$$\frac{W_{\text{phon}}}{W_{\text{КДП}}} = \frac{D_{\text{pq}}^2 \tau_{\text{КДП}}}{D'^2_{\text{pq}} \tau_{\text{phon}}} \quad (16)$$

С учетом (5), (10) и (15) соотношение (16) можно записать в виде

$$\frac{W_{\text{phon}}}{W_{\text{КДП}}} = \frac{\mu \nu^2}{V q} \frac{\lambda_{\text{КДП}}}{B_x \lambda_{\text{phon}}}, \quad (17)$$

где $\lambda_{\text{КДП}} = s_q \tau_{\text{КДП}}$, $\lambda_{\text{phon}} = v \tau_{\text{phon}}$ — длины пробега квантов КДП и фононов соответственно. Оценим отношение порогов ВРМБ на фононах и на КДП в кристалле антрацена при температуре жидкого гелия $T=4.2$ К для перехода в нижайшее синглетное возбужденное состояние (частота перехода $\Delta/\hbar \approx 26\,500$ см⁻¹, сила осциллятора $F \approx 0.23$ [5]). При этом воспользуемся выражением $a^2 = e^2 \hbar^2 F / 2m_e \Delta$ [5] (e , m_e — заряд и масса электрона соответственно) и следующими значениями параметров: $v_0 = 474$ А³ [6] (поскольку антрацен не обладает кубической симметрией, a^3 заменим на объем элементарной ячейки v_0), $\mu \approx 3 \cdot 10^{-22}$ г, $\nu \approx 10^5$ см/с. Поскольку молекулы антрацена содержат центр инверсии, то $V_q = 0$ [7]. При концентрациях экситонов $C \geq 10^{-4}$ затухание КДП типа Ландау экспоненциально мало [1], поэтому будем считать, что длина пробега квантов КДП определяется линейным размером кристалла, как и длина пробега фононов, т. е. $\lambda_{\text{КДП}} \approx \lambda_{\text{phon}}$. В итоге для отношения порогов имеем

$$\frac{W_{\text{phon}}}{W_{\text{КДП}}} \approx 10 (C \geq 10^{-4}). \quad (18)$$

Таким образом, порог ВРМБ на КДП может быть существенно ниже порога ВРМБ на фононах, что указывает на реальную возможность обнаружения КДП по ВРМБ.

В заключение отметим, что условие $C > 10^{-4}$ легко выполнимо для современной лазерной техники.

Авторы выражают благодарность Б. И. Кочелаеву за обсуждение результатов работы.

Литература

- [1] Ю. Е. Котельников, Б. И. Кочелаев. ФТТ, 18, 3678, 1976.
- [2] Ю. Е. Котельников, Б. И. Кочелаев. ФТТ, 20, 2036, 1978.
- [3] А. Я р и в. Квантовая электроника и нелинейная оптика. «Советское радио», М., 1973.
- [4] Д. П а й н с. Проблема многих тел. ИЛ, М., 1963.

- [5] А. С. Давыдов. Теория молекулярных экситонов. «Наука», М., 1968.
 [6] А. И. Китайгородский. Молекулярные кристаллы. «Наука», М., 1971.
 [7] В. М. Агранович. Теория экситонов. «Наука», М., 1968.

Поступило в Редакцию 13 июня 1978 г

УДК 548.732+535.37

ЛИНИИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ${}^5D_0-{}^7F_1$ -ПЕРЕХОДЕ Eu^{3+} В КРИСТАЛЛАХ ФЛЮОРИТА ПРИ РЕНТГЕНОВСКОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

Н. Н. Еришов

В кристаллах CaF_2 , активированных трехвалентными ионами европия, в зависимости от способа компенсации избыточного заряда образуются центры люминесценции различной симметрии. В работах [1-3] с помощью магнито-оптических и кинетических измерений фотолюминесценции (ФЛ) Eu^{3+} в CaF_2 установлено, что в наиболее интенсивном магнитном дипольном переходе (${}^5D_0-{}^7F_1$) центрам люминесценции кубической симметрии (O_h) соответствует линия 5904.7 Å, центрам люминесценции тетрагональной симметрии (C_{4v}) — 5891 Å и центрам люминесценции ромбической симметрии (C_{2v}) — 5906, 5927, 5932 Å.

На рис. 1 представлены спектры рентгенолюминесценции (РЛ) и ФЛ для магнитного дипольного перехода ${}^5D_0-{}^7F_1$, трехвалентного иона европия в CaF_2 при температуре 80 К.

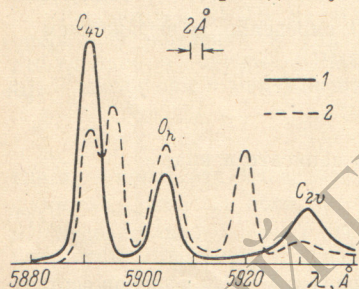


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции (1) и рентгенолюминесценции (2) ${}^5D_0-{}^7F_1$ -перехода Eu^{3+} в CaF_2 (конц. 0.1 мол.%) при $T=80$ К.

только при концентрациях ионов Eu^{3+} , больших 0.01 мол.%, при наличии центров люминесценции Eu^{3+} тетрагональной симметрии ($\lambda=5891$ Å). При концентрациях ионов Eu^{3+} , меньших 0.01 мол.%, в спектрах РЛ наблюдается только одна линия 5905 Å, которая соответствует центру люминесценции кубической симметрии. На основании хода зависимости эффективности РЛ различных линий от времени (рис. 2, а) можно предположить, что линии 5895 и 5920 Å принадлежат одному и тому же центру люминесценции.

В спектрах ФЛ $\text{CaF}_2-\text{Eu}^{3+}$ (${}^5D_0-{}^7F_1$ -переход), облученных при 80 К и измеренных при этой же температуре, обнаружить линии 5895 и 5920 Å не удалось. Полученные результаты позволяют утверждать, что время жизни излучающего центра мало и он существует только в поле рентгеновской радиации.

В кристаллическом поле кубической симметрии, например кубическом центре люминесценции (O_h), волновые функции европия преобразуются по неприводимым представлениям $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5$ кубической группы симметрии. При понижении симметрии кристаллического поля до тетрагональной триплет Γ_4 (уровень 7F_1) будет расщепляться на две компоненты: дублет E и синглет A_2 [3].

Согласно [5], РЛ $\text{CaF}_2-\text{TR}^{3+}$ в области низких температур происходит в результате рекомбинации восстановленных при облучении ионов в кубическом окружении с V_k -центрами, линии тетрагональных центров появляются при повышенных температурах вследствие рекомбинации этих же центров с междуузельным атомом фтора (F_4^0).

Однако при рентгеновском возбуждении в кристаллах $\text{GaF}_2-\text{TR}^{3+}$ происходит восстановление ионов TR^{3+} до TR^{2+} , находящихся не только в кубическом, но и в тетрагональном окружении; при этом возникают электронные центры $\text{TR}^{2+}-F_7^-$ и в большем