

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ НА ПЕРЕНОС ВОЗБУЖДЕНИЯ В НЕУПОРЯДОЧЕННОЙ ЛИНЕЙНОЙ ЦЕПОЧКЕ

М.В.Белоусов, Б.Е.Вольф, Е.А.Иванова

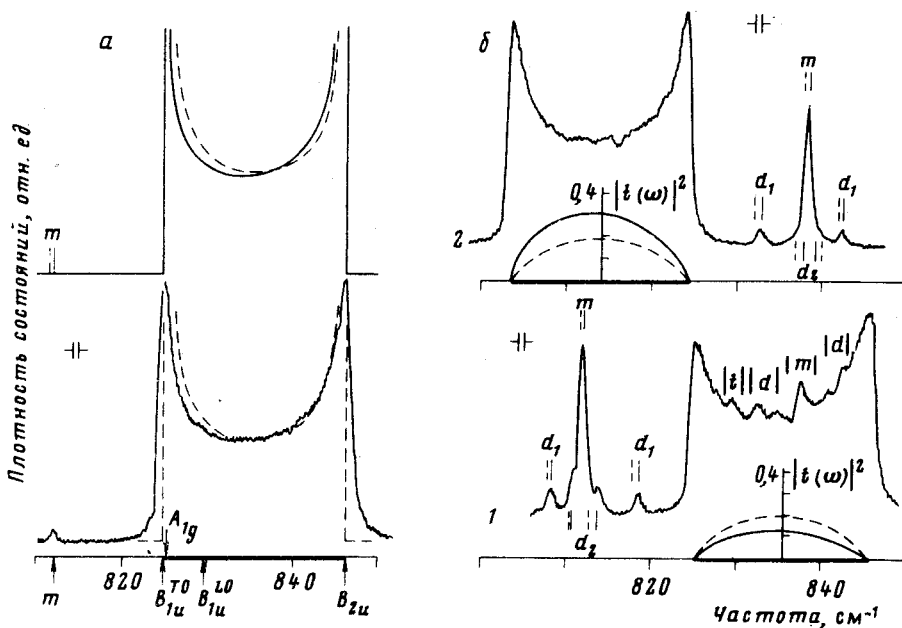
Экспериментально исследована плотность состояний квазиодномерного колебательного экситона ω_2 в изотопосмешанных кристаллах $K^{15}N_x^{14}N_{1-x}O_3$. Обнаружено, что вероятность переноса возбуждения через легкую примесь существенно больше, чем через тяжелую. Эффект объясняется интерференцией колебательных и электронных состояний.

Спектр возбуждений неупорядоченной одномерной цепочки обычно рассматривается в одноуровневом приближении взаимодействия ближайших соседей ¹. В этом приближении

спектры цепочек, содержащих легкую (L), $\Delta > 0$ и тяжелую (H), $\Delta < 0$ примеси, подобны (Δ — дефект энергии на примеси). В данной работе впервые показано, что в реальной квазиодномерной системе L - и H -примеси не эквивалентны. Этот вывод следует из анализа спектров плотности состояний $g(\omega, x)$ квазиодномерного колебательного экситона ω_2 в изотопсмешанных кристаллах $K^{15}N_x^{14}N_{1-x}O_3$, экспериментально исследованных по спектрам КРС полносимметричных переходов $\omega_2 + \omega_2$.

Возможность прямого измерения $g(\omega, x)$ по спектрам составных переходов отмечена в ². Там же была обнаружена квазиодномерность зоны ω_2 в KNO_3 . В этом кристалле плоские квазимолекулярные ионы NO_3^- расположены стопками (цепочками), параллельными оси c . Внутреннее колебание ω_2 также поляризовано вдоль c . Изотопический сдвиг ω_2 при замене ^{14}N на ^{15}N $\Delta = -21,5 \text{ см}^{-1}$. Ангармонический сдвиг оберточного уровня ω_{22} пренебрежимо мал $|\Delta_{22}| < 0,5 \text{ см}^{-1}$. Отсутствие ангармонического взаимодействия и внутримолекулярный характер оберточного перехода позволяют утверждать, что спектр полносимметричных $\omega_2 + \omega_2$ -переходов как в чистом, так и в изотопсмешанном кристаллах совпадает со спектром $g(\omega, x)$, растянутым вдвое по шкале частот.

Экспериментально исследовались спектры КРС изотопсмешанных монокристаллов $K^{15}N_x^{14}N_{1-x}O_3$. Содержание изотопов определялось с точностью не хуже 1%. Спектры возбуждались аргоновым лазером ($p \approx 0,8 \text{ Вт}$, $\lambda_0 = 514,5 \text{ нм}$) и регистрировались на спектрометре Spex Ramalog-6 методом многократного сканирования с накоплением посредством микро-ЭВМ. Приведенные спектры $\omega_2 + \omega_2$ -переходов нормализованы по интегральной интенсивности и перенесены в область ω_2 -состояний.



Спектры плотности ω_2 -состояний в кристаллах $K^{15}N_x^{14}N_{1-x}O_3$. Кривые с шумами — экспериментальные спектры КРС $\omega_2 + \omega_2$ -переходов при 90К, перенесенные в область ω_2 -состояний. Результаты расчетов с $T_2 = 21,5 \text{ см}^{-1}$ приведены штриховыми ($\beta = 0$) и сплошными ($\beta = 0,13$) линиями. Вертикальными отрезками указаны вычисленные частоты колебаний m , d_1 и d_2 -кластеров. Расчетные области экситонных зон выделены на оси частот. a — $0,37\% \text{ } ^{15}N$ и расчет $g(\omega, x = 0)$. Стрелками указаны частота локального колебания (m) $^{15}NO_3^-$ и частоты давидовских компонент, измеренные по спектрам первого порядка; b — $10\% \text{ } ^{15}N$ (H — примесь), 2 — $10\% \text{ } ^{14}N$ (L — примесь) и расчетные зависимости вероятности $|t(\omega)|^2$ переноса возбуждения через H - и L -примесь

Как видно на рис. а, экспериментальный спектр $\omega_2 + \omega_2$ -переходов в KNO_3 довольно близок к модельному спектру $g(\omega, x=0)$ одномерного экситона. Ширина полосы определяется шириной экситонной зоны $T_2 \cdot T_2 = 21,5 \text{ см}^{-1}$ при 90К и монотонно уменьшается до $17,5 \text{ см}^{-1}$ при 300К. Сопоставление этой зависимости с тепловым расширением кристалла ($\alpha_c = 18 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, $\alpha_b \approx \alpha_a = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$) показывает, что взаимодействие колебаний ω_2 убывает как $r^{-5,5 \pm 1}$, т. е. является близкодействующим.

Локальное колебание одиночной примеси (m) наблюдается уже в кристалле с естественным (0,37%) содержанием изотопа ^{15}N . При 10% ^{15}N в этой области спектра возникают еще 4 линии (рис. б, кривая 1), положение и интенсивность которых однозначно свидетельствуют об их принадлежности колебаниям димеров d_1 (. LLHLL . .) и d_2 (. LLHLHLL . .). Расщепление дублета d_1 в основном определяется прямым взаимодействием колебаний соседних молекул цепочки, а расщепление d_2 — косвенным взаимодействием примесей через разделяющую их основную молекулу. Отсутствие компонент, соответствующих кластерам из молекул соседних цепочек, доказывает, что взаимодействие в цепочке по крайней мере в 20 раз сильнее, чем между цепочками.

Исследование концентрационного поведения спектра $g(\omega, x)$ показывает, что структура, возникающая на фоне квазисплошного спектра L -состояний при 10% H -примеси, генетически связана с колебаниями, локализованными на группах из одной ($|m\rangle$), двух ($|d\rangle$) и трех ($|t\rangle$) L -молекул. Существование сильно локализованных L -колебаний в кристалле, содержащем 90% L -молекул, означает, что H -примеси почти полностью блокируют перенос возбуждения по L -цепочке, разделяя ее на слабосвязанные отрезки.

В случае 10% L -примеси (рис. б, кривая 2) в спектре $g(\omega, x)$ также видны m и d_1 линии. Однако d_2 -дублет удается обнаружить только при максимальном разрешении, так как его расщепление вдвое меньше, чем в случае H -примеси. Величина d_2 -расщепления является мерой вероятности переноса возбуждения через молекулу, разделяющую примеси. Следовательно, вероятность переноса H -возбуждений через L -молекулу в два раза больше, чем L -возбуждений через H -молекулу. Об этом же говорит отсутствие явно выраженной структуры в сплошном спектре H -состояний кристалла, содержащего 10% L -примеси.

Таким образом, результаты эксперимента, с одной стороны, доказывают высокую степень одномерности и близкодействующий характер взаимодействия ω_2 -колебаний, а с другой стороны указывают на неэквивалентность H - и L -примесей, что не может быть объяснено в рамках обычно рассматриваемой одномерной модели. Это противоречие можно устранить, если учесть взаимодействие и интерференцию колебательных (v) и электронных (e) состояний (в NO_3^- нет других внутренних колебаний той же симметрии, что ω_2). Вклад далекого e -состояния в момент p_m , наводимый на m -ой молекуле полем $E_m = \gamma(p_{m-1} + p_{m+1})$, создаваемым колебаниями соседей, равен $\alpha_0 E_m$, где α_0 — фоновая поляризуемость молекулы. Величина и знак v -вклада в p_m зависят от разности частот возбуждения и резонансной частоты молекулы $\omega_m = \omega_0 + \delta_m \Delta$, где $\delta_m = 0$ для основной и 1 для примесной молекул.

$$p_m = \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{\omega_m - \omega} \right) E_m = \gamma \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{\omega_m - \omega} \right) (p_{m-1} + p_{m+1}). \quad (1)$$

Здесь $\mu = \partial p_m / \partial q_m$, q_m — нормальная координата колебания. Из (1) можно получить следующие выражения для дисперсии колебаний ω_k упорядоченной цепочки и вероятности переноса $|t(\omega)|^2$ возбуждения через примесь:

$$\omega_0 - \omega_k = \frac{\Gamma \cos ka}{1 - \beta \cos ka}, \quad (2)$$

$$|t(\omega)|^2 = \left| \frac{-iA'(\omega) \sin ka}{1 - A'(\omega) e^{ika}} \right|^2, \quad (3)$$

где $\Gamma = 2\gamma\mu^2$, $\beta = 2\gamma\alpha_0$, $A'(\omega) = \beta + \frac{\Gamma}{\omega_0 + \Delta - \omega_k}$, a — постоянная цепочки. Ширина экситонной зоны $T_v = 2\Gamma / (1 - \beta^2)$. Выражения для $g(\omega, x=0)$ и частот m -, d_1 - и d_2 -состояний могут быть найдены из (2). Результаты расчетов с $\beta = 0$ и $\beta = 0,13$ показаны на рисунке. Видно, что учет поляризуемости существенно влияет на расчетный спектр и позволяет получить полное согласие с экспериментом.

Проведенная оценка показывает, что непосредственный вклад e -состояний в $g(\omega, x=0)$ мал. Однако v - и e -моменты, наводимые на примеси колебанием цепочки, сравнимы по величине. При $\Delta < 0$ эти моменты противофазны и компенсируют друг друга. В результате даже не слишком глубокая ($|\Delta| \approx T_v$) H -примесь может полностью блокировать перенос возбуждений по цепочке, если $\beta \approx -\Gamma/\Delta$. С другой стороны при $\Delta > 0$ v - и e -моменты синфазны, что значительно увеличивает вероятность переноса возбуждения через L -примесь.

Литература

1. Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982.
2. Белоусов М.В., Погарев Д.Е. Письма в ЖЭТФ, 1982, 36, 152.
3. Lonappan M.A. Proc. Ind. Acad. Sci., 1955, 41 A, 239.

Институт физики
 ленинградского государственного университета

Поступила в редакцию
 7 июня 1983 г.

2 сентября 1983 г.