

УДК 535.375.54

АНИЗОТРОПИЯ МНОГОЧАСТИЧНЫХ СОСТОЯНИЙ В ПОЛЯРИТОННОМ СПЕКТРЕ МОНОКРИСТАЛЛА ЙОДНОВОЙ КИСЛОТЫ

В. М. Иванов, Т. В. Лаптинская, А. Н. Пенн, М. В. Чехова

На примере двухосного кристалла йодноватой кислоты рассматривается вопрос о проявлении анизотропии многочастичных состояний фононов в спектрах рассеяния на поляритонах. Описаны спектры рассеяния в диапазоне $1000-1200 \text{ см}^{-1}$, содержащем зону многочастичных состояний. Исследована угловая форма линий в случае, когда интерференция чисто рамановского и поляритонного вкладов в рассеяние приводит к провалу интенсивности (антирезонансу Фано).

Фононный ангармонизм кристаллической решетки в настоящее время широко исследуется различными методами оптической спектроскопии [1], в том числе и методом рассеяния света на поляритонах (РП). К эффектам ангармонизма можно отнести проявление в спектрах РП связанных состояний фононов, рассеяние света на несвязанных фононных состояниях, наличие резонанса Ферми между колебаниями различных порядков, а также антирезонанса Фано, который описывает интерференцию вкладов в рассеяние несвязанных состояний (континуума) и фонона (дискретной линии) [1, 2]. Эксперименты по рассеянию света на поляритонах показывают, что возбуждения высших порядков, вообще говоря, проявляются в спектре по разному в зависимости от геометрии эксперимента. Это особенно заметно при рассеянии на поляритонах в кристаллах с сильной анизотропией, как например в кристалле йодноватой кислоты, который и будет рассмотрен ниже.

Кристаллическая йодноватая кислота $\alpha\text{-HIO}_3$ относится к классу симметрии 222. Структура и колебательный спектр кристалла подробно описаны, например, в [3]. Наиболее сильным ангармонизмом отличаются колебания водородной связи, имеющие частоты: около 2950 см^{-1} (валентное, ν (ОН)), 1160 и 560 см^{-1} (деформационные, δ (ОН) и γ (ОН)). Для кристалла класса симметрии 222 отличны от нуля шесть компонент тензора квадратичной восприимчивости $\chi_{ijk}(\omega_s, \omega_l - \omega_p)$ — те, для которых $i \neq j \neq k$. Поскольку интенсивность рассеяния на поляритонах определяется квадратом эффективной восприимчивости, т. е. свертки тензора χ с ортами поляризации рассеянной волны e_s , накачки e_l и поляритона e_p [4], то ориентация вектора e_p сильно влияет на интенсивность рассеяния. Если геометрия такова, что рассеяние происходит на необыкновенных поляритонах [5], то изменение e_p следует за изменением k_p (волнового вектора поляритона) и может быть значительным в пределах одного частотно-углового спектра. Именно этим объясняется асимметрия спектра относительно направления волнового вектора накачки, отмечавшаяся еще в первых работах по наблюдению РП в йодноватой кислоте [5]. Кроме того, существенную роль играет анизотропия вкладов фундаментальных колебаний в дисперсию диэлектрической проницаемости и квадратичной восприимчивости.

Рассмотрим подробно угловую форму линии рассеяния на поляритонах в резонансной области спектра. Как известно [4], в этом случае интенсивность рассеяния имеет вид

$$I(\omega, k) \sim -\text{Im} \{ \theta + \chi^2 / (k^2 / \omega^2 - \epsilon^*) \}, \quad (1)$$

где θ — эффективная (свернутая с ортами поляризации) кубичная восприимчивость; χ — эффективная квадратичная восприимчивость; ϵ — диэлектрическая проницаемость; ω — частота поляритона; k — волновой вектор, который определяется из треугольника синхронизма. Вблизи частот оптических фононов, а также двухфононных состояний все восприимчивости в (1) имеют особенности и там нельзя пренебрегать мнимыми

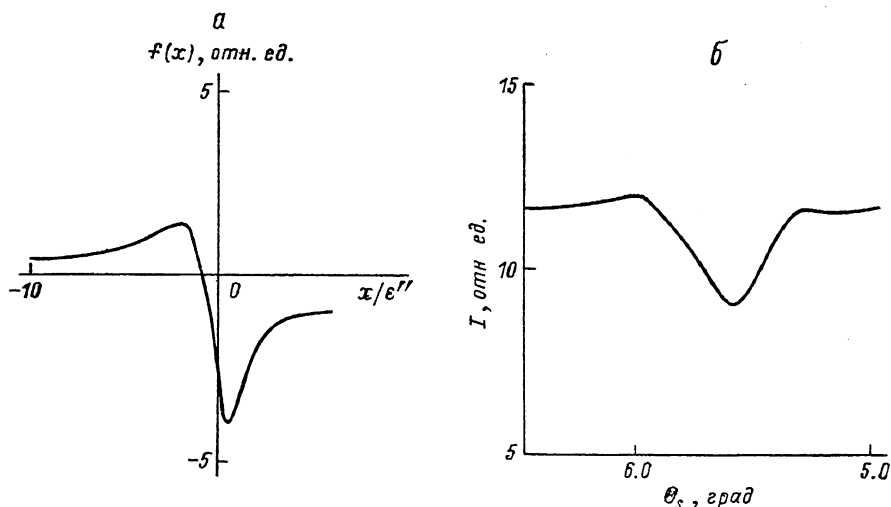


Рис. 1. Угловая форма линии, рассчитанная для $\chi''=2\chi'$ (а) и полученная экспериментально (б) в кристалле α - NiO_3 в геометрии $k_1 \parallel Y, k_2 \in XY, e_1, e_p \in XY, e_s \parallel Z$. Частота поляритона 1100 см^{-1} .

частями χ и ϵ , как это обычно делается при расчете спектров РП в нерезонансной области. Поэтому частотно-угловое распределение интенсивности рассеяния имеет вид

$$I(\omega, k) \sim -\theta'' - \frac{\epsilon''(\chi'^2 - \chi''^2) + 2\chi'\chi''(n^2 - \epsilon')}{(n^2 - \epsilon')^2 + (\epsilon'')^2}, \quad (2)$$

где $n^2 \equiv k^2 / \omega^2$ (здесь выделены действительные и мнимые части восприимчивостей).

Если предположить, что изменение эффективного значения θ'' в пределах угловой ширины линии невелико, то форма линии будет определяться вторым, «резонансным», слагаемым выражения (2). Удобно обозначить $x \equiv n^2 - \epsilon'$ и $I(\omega, k) \sim -\theta'' + f(x)$. Тогда если зафиксировать частоту ω и, следовательно, величины $\epsilon', \epsilon'', \chi', \chi''$, то

$$f(x) = - \frac{\epsilon''(\chi'^2 - \chi''^2) + 2\chi'\chi''x}{x^2 + \epsilon''^2}, \quad (3)$$

заметим, что $\epsilon'' < 0$. Пример зависимости $f(x)$ для значений $\chi''=2\chi'$ показан на рис. 1, а. В общем случае функция $f(x)$ имеет один максимум и один минимум в точках $x_{\max} = \epsilon''\chi''/\chi'$ и $x_{\min} = -\epsilon''\chi'/\chi''$. Значения $f(x)$ в максимуме и минимуме равны соответственно $-(\chi'')^2/\epsilon'' > 0$ и $(\chi'')^2/\epsilon'' < 0$. Отметим интересное соотношение $x_{\max}/x_{\min} = f(x_{\min})/f(x_{\max}) = -(\chi''/\chi')^2$. Таким образом, чем больше отношение χ''/χ' , тем более ярко выражен угловой максимум интенсивности рассеяния. В пределе $\chi'' \rightarrow 0$ форма линии симметрична и лоренцева, имеет вид максимума, а в другом пределе $\chi' \rightarrow 0$ вместо максимума получим провал интенсивности.

Полученная форма линии, будучи преобразованной к $I(\omega, k)$ ($\theta'' < 0$), напоминает контур Фано [6]. Как известно, антирезонанс Фано имеет место в том случае, когда спектр оказывается результатом интерференции двух вкладов — узкой (по частоте) спектральной линии и широкого континуума состояний. Нормированная частотная форма линии при этом имеет вид $g(\epsilon) = (q + \epsilon)^2 / (1 + \epsilon^2)$, где безразмерная переменная ϵ определяется частотой, а безразмерная переменная q характеризует соотношение между вкладами континуума и узкой линии. Если и в (2) перейти к безразмерным переменным $\epsilon \equiv x/\epsilon''$ и $q \equiv \chi'/\chi''$, то интенсивность рассеяния примет вид

$$I(\epsilon) \sim -\theta'' + (\chi'')^2/\epsilon'' - ((\chi'')^2/\epsilon'') (q + \epsilon)^2/(1 + \epsilon^2).$$

Форма линии будет совпадать с традиционным контуром Фано при условии $\theta'' = \chi''^2/\epsilon''$; в противном случае различие между (2) и контуром Фано будет составлять постоянный по углу фон.

Таким образом, угловая форма линии РП в резонансной области спектра подобна контуру Фано. Однако заметим, что в отличие от традиционного антирезонанса Фано, который

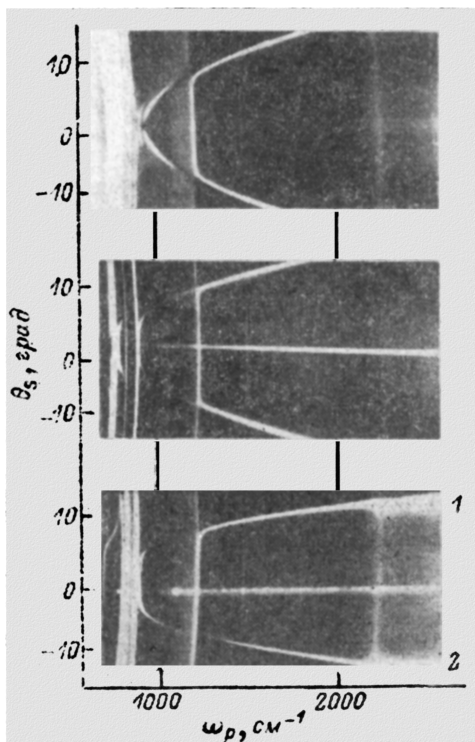


Рис. 2. Участок спектра рассеяния света на поляритонах в кристалле α - HfO_3 , содержащий многочастичные состояния (1075 – 1160 см^{-1}) и колебание δ (ОН) (1160 см^{-1}).

Геометрия рассеяния: $k_I \parallel Y$, $k_S \in XY$, $e_I, e_p \in XY$, $e_S \parallel Z(a)$; $k_I \parallel Z$, $k_S \in XY$, $e_I, e_p \in XZ$, $e_S \parallel Y(b)$; $k_I, k_S \in XY$, $\angle k_I, Y = 54^\circ$, $e_I, e_p \in XY$, $e_S \parallel Z(\epsilon)$.

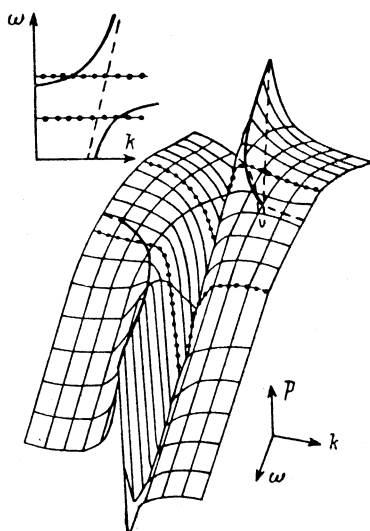


Рис. 3. Частотно-угловое распределение интенсивности — расчет по двухосцилляторной модели.

Параметры осцилляторов: частоты $\omega_1 = 1000 \text{ см}^{-1}$, $\omega_2 = 1100 \text{ см}^{-1}$, константы затухания $\Gamma_1 = \Gamma_2 = 100 \text{ см}^{-1}$, силы осцилляторов $S_1 = S_2 = 0.02$, вклады в квадратичную восприимчивость $b_{1,2} \equiv \Delta\chi_{1,2}/\chi_{00} = 100$. Масштаб: по оси частот одно деление соответствует 20 см^{-1} , по оси волновых векторов — 200 см^{-1} .

наблюдается в частотных спектрах (как уже отмечалось, переменная ϵ обычно задается частотой), в данном случае текущей переменной является величина $(n^2 - \epsilon')/\epsilon''$, которая пересчитывается к волновому вектору k , а следовательно, к углу рассеяния. Контур Фано проявляется в угловом, а не частотном распределении интенсивности. А в качестве двух interfering вкладов в рассеяние выступают: 1) узкая угловая линия, соответствующая чисто параметрическому процессу рассеяния, — ее вклад определяется величиной $\text{Re } \chi \equiv \chi'$; 2) вклад комбинационного рассеяния, занимающий широкий угловой диапазон и определяющийся мнимой частью $\text{Im } \theta = \theta''$.

Типичный пример такого распределения интенсивности имеется в спектрах кристалла α - HfO_3 . Именно в частотной области 1075 — 1160 см^{-1} , которая включает зону несвязанных состояний, образованных двумя квантами деформационного колебания OH -связи γ (OH), и колебание δ (OH), форма линии имеет вид провала, положение которого меняется с изменением частоты. Распределение интенсивности зависит от геометрии рассеяния (рис. 1, б; 2). Так, на рис. 2, а (рассеяние в плоскости XU) виден четкий минимум интенсивности, симметричный для положительных и отрицательных углов рассеяния, а на рис. 2, б — максимум (здесь рассеяние происходит в плоскости XZ). На рис. 2, в помещен асимметричный снимок, полученный в геометрии $k_i, k_s, k_p \in XU, \angle k_i, Y = 54^\circ; e_i, e_p \in XU, e_s \parallel Z$. В этом случае форма линии неодинакова для положительных и отрицательных углов рассеяния (т. е. для ветвей 1 и 2).

Такая анизотропия проявления несвязанных состояний в спектрах РП вполне объяснима. Действительно, в случае рис. 2, а в силу свойств тензора χ и выбора геометрии рассеяния эффективная восприимчивость равна $\chi_{xy} e_p^y \approx \chi_{xy}$. В то же время для рис. 2, б интенсивность рассеяния определяет другая компонента тензора $\chi - \chi_{yxx}$. Что касается спектра ν , то здесь для ветви 1 поляритоны поляризованы практически вдоль оси Y (поэтому $\chi \sim \chi_{xy}$ и картина напоминает рис. 2, а), а для ветви 2 практически вдоль оси X , в этом случае $\chi \sim \chi_{yx}$. Таким образом, различие между угловой формой линии на рис. 2, а и б связано с тем, что в двух этих случаях «работают» различные компоненты тензора квадратичной восприимчивости. Как следует из (2), угловая форма линии имеет вид максимума (как на рис. 2, б), если для эффективной восприимчивости выполняется условие $\chi' \gg \chi''$. Следовательно, в данной области спектра (1075 — 1160 см^{-1}) $\chi'_{yxx} > \chi''_{yxx}$. Провал, как и на рис. 2, а, имеет место, если $\chi' \ll \chi''$. Поэтому для той же области спектра $\chi'_{xy} < \chi''_{xy}$. Обращение в нуль действительной части компоненты χ_{xy} может происходить за счет конкуренции вкладов различных колебаний — главным образом δ (OH) и колебаний группы IO_3^- , лежащих ниже по частоте. Проходя через нуль, компонента χ'_{xy} меняет знак; поэтому в соответствии с (2) максимум и минимум интенсивности с изменением частоты меняются местами и провал переходит с углов, меньших угла синхронизма, на углы, большие угла синхронизма (рис. 2, а, в, ветвь 1). Для компоненты χ_{yxx} в силу анизотропии резонансных вкладов колебаний действительная часть χ'_{yxx} обращается в нуль не в данной частотной области (1075 — 1160 см^{-1}), а ниже по частоте — в диапазоне, не содержащем многочастичных состояний. Поэтому там $\chi' = \chi'' = 0$ и наблюдается только уменьшение интенсивности до нуля без изменения угловой формы линии — известный эффект «линеаризации» [4] (рис. 2, б; частота $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$). Аналогично для компоненты χ_{yx} (рис. 2, в, ветвь 2) действительная часть обращается в нуль также вне зоны многочастичных состояний, но выше по частоте — в этом случае точка «линеаризации» $\omega \approx 1180 \text{ см}^{-1}$.

Качественный вид частотно-углового распределения интенсивности, содержащего провал типа показанного на рис. 2, а, можно получить в рамках осцилляторной модели [7]. Расчетный спектр в случае, когда вместо зоны многочастичных состояний и колебания δ (OH) вводятся два осциллятора, представлен на рис. 3.

Л и т е р а т у р а

- [1] Агранович В. М., Лалов И. Й. // УФН. 1985. Т. 146. № 2. С. 267—302.
 [2] Поливанов Ю. Н. // Тр. ИОФАН. 1986. Т. 2. С. 26—44.
 [3] Krauzman M., de Postollec M., Mathiew J. P. // Phys. St. Sol. (B). 1973. V. 60. N 19B. P. 761—770.
 [4] Клышко Д. Н. Фотоны и нелинейная оптика. М., 1980. 256 с.

- [5] Клышко Д. Н., Куцов В. Ф., Пенин А. Н., Полковников Б. Ф. // ЖЭТФ. 1972. Т. 35. № 5. С. 960—964.
- [6] Fano U. // Phys. Rev. 1961. V. 124. N 6. P. 1866—1878.
- [7] Андипетров О. А., Иванов В. М., Пенин А. Н. // ЖЭТФ. 1980. Т. 78. № 6. С. 2309—2315.

Московский
государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступило в Редакцию
20 июля 1987 г.
