УДК 548.0 : 535, 535.354

МЕХАНИЗМЫ МНОГОФОНОННОЙ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ В КРИСТАЛЛАХ

К. К. Пухов

Рассмотрены процессы внутрицентровой многофононной релаксации энергии электронного возбуждения трехвалентных ионов лантаноидов в кристаллах. Механизмы $4f \rightarrow 4f$ переходов (БП) исследуются на основе модели, более общей, чем модель точечных зарядов. В рамках модели обменных зарядов проведен учет влияния эффектов ковалентности и перекрывания на скорости БП. Найдено, что учет этих эффектов может на один-два порядка повысить расчетную скорость БП по сравнению с величиной, вычисленной по модели точечных зарядов. Получены также формулы для скоростей БП в полях точечных диполей и квадруполей.

Ионы лантаноидов в кристаллах относятся к классу систем с предельно слабой электрон-фононной связью. Для таких систем известный механизм многофононных БП, основанный на различии в положении или (и) форме адиабатических ядерных потенциальных поверхностей исходного и конечного электронных состояний [1], необязательно является доминирующим. В работах [2, 3] был рассмотрен как конкурирующий нелинейный механизм (НМ). Последующие расчеты скорости БП в трехвалентных ионах лантаноидов в кристаллах показали эффективность НМ [4-8].

Слабым местом существующих вариантов теории НМ [3-8], однако, является выбор модели точечных зарядов (ТЗ) при построении гамильтониана электрон-фононного взаимодействия. Модель ТЗ не учитывает эффекты ковалентности и перекрывания волновых функций валентных электронов лантаноида с волновыми функциями лигандов. В [9] показано, что эти эффекты могут оказать существенное влияние на величины параметров динамического электрон-решеточного взаимодействия. В недавней работе [10] в рамках метода МО ЛКАО рассмотрено влияние ковалентности на БП при полносимметричных колебаниях кластера. Здесь учет влияния эффектов ковалентности и перекрывания на скорости БП будет проведен в рамках модели обменных зарядов (ОЗ) [11, 12]. Механизм, приводящий к БП в таком рассмотрении, — модуляция поля ОЗ колебаниями лигандов (не только полносимметричными, как в [10]).

Для вычисления вероятности БП воспользуемся известной формулой

$$W = \hbar^{-2} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \exp(i\Omega t) \langle H'_{\alpha\alpha'}(t) H'_{\alpha'\alpha} \rangle \, dt. \tag{1}$$

Здесь $\langle \ldots \rangle$ — тепловое среднее по решетке с гамильтонианом $\hbar H_L$; $H'(t) = \exp(iH_L t) H' \exp(-iH_L t)$. Возмущение H' определяется как разность $H' = H - H_0$, где H — гамильтониан $4f$-электронов в кристалле, $H_0 = \langle H \rangle$ $(H_0 | \alpha) = E_\alpha | \alpha)$, $\hbar\Omega = E_\alpha - E_{\alpha'}$).

В модели обменных зарядов [11, 12] гамильтониан эффективного поля, действующего на $4f$-электроны, задается в виде $H = H_M + H_E$, где H_M, H_E — гамильтонианы взаимодействия с полем точечных мультиполей ионов кристалла и полем ОЗ соответственно, причем

$$H_E = \sum_{k,\,i} B_k\,(r_i) \sum_{|m| \leqslant k} \sum_a Y^*_{km}(\xi_a)\, Y_{km}(\mathbf{r}_i), \tag{2}$$

Y_{km} — шаровые функции; ξ_a, $\mathbf{r}_i$ — координаты соответственно a-го $4f$-электрона и i-го лиганда относительно ядра лантаноида. Параметры $B_k\,(r)$, определяющие величину 03, пропорциональны билинейной форме из интегралов перекрывания $S_\nu = S^0_\nu \exp(-\alpha_\nu r)$ $4f$-электронов с волновыми функциями лигандов; для практически важных случаев — это p_σ-, p_π- и s-функции анионов

$$B_k\,(r) = \sum_\nu b_{k\nu} = 8\pi e^2\,[G_s\,|\,S_s\,|^2 + G_\sigma\,|\,S_\sigma\,|^2 + G_\pi \gamma_k\,|\,S_\pi\,|^2]/7r \tag{3}$$

($\gamma_k = 2 - k\,(k+1)/12$). Существенно для дальнейшего, что параметры B_k содержат экспоненциальную зависимость от r, тогда как параметры модели ТЗ $a_k \sim r^{-(k+1)}$.

Рассмотрим вклад W^E в вероятность БП, обусловленный изменением поля 03 вследствие модуляции колебаниями решетки расстояний лиганд—лантаноид. Из формул (1), (2) получаем

$$W^E = \hbar^{-2} \sum_{kk'}{}' \sum_{ii'} M^{ii'}_{kk'} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\Omega t)\, F^{ii'}_{kk'}\,(t)\, dt, \tag{4}$$

где

$$M^{ii'}_{kk'} = \sum_{mm'} Y^*_{km}(\mathbf{n}_i)\, Y_{k'm'}(\mathbf{n}_{i'}) \sum_{aa'} (a\,|\,Y^*_{km}(\xi_a)\,a')\,(a'\,|\,Y_{k'm'}(\xi_{a'})\,|\,a), \tag{5}$$

$$F^{ii'}_{kk'}\,(t) = \langle B_k\,(r_i\,(t)) - \langle B_k\,(r_i)\rangle,\ \ B_{k'}\,(r_{i'}) - \langle B_{k'}\,(r_{i'})\rangle\rangle, \tag{6}$$

$\mathbf{n}_i = \mathbf{R}_i/R_i$; $\mathbf{R}_i$ — равновесное значение $\mathbf{r}_i$; k, $k' = 2$, 4, 6.

С помощью Фурье-представления функций $B_k\,(r)$ получаем для корреляторов $F\,(t)$ в гармоническом приближении выражение

$$F^{ii'}_{kk'}\,(t) = \sum_{\nu\nu'} b^0_{k\nu} b^0_{k'\nu'} \sum_{n=1} [\tau_\nu \tau_{\nu'} K_{ii'}\,(t)]^n\, D^{ii'}_{\nu\nu'}\,(n), \tag{7}$$

где

$$b^0_{k\nu} = b_{k\nu}\,(R),\quad K_{ii'}\,(t) = \langle \mathbf{u}_i\,(t)\,\mathbf{u}_i\rangle/3R^2,\quad \mathbf{u}_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i,$$

$$D^{ii'}_{\nu\nu'}\,(n) = \sum_{p=0}^{E\,(n/2)} \frac{(2n - 4p + 1)\, P_{n-2p}\,(z_{ii'})}{(2p)\,!\,!\,(2n - 2p + 1)\,!\,!}\, T_{\nu p} T_{\nu' p}, \tag{8}$$

$$T_{\nu p} = \sum_{m=0}^{n-2p} \frac{(n - 2p + m)\,!\,(2\tau_\nu)^{-m}}{m\,!\,(n - 2p - m)\,!}, \tag{9}$$

$P_n\,(z)$ — полином Лежандра, $z_{ii'} = \mathbf{n}_i \mathbf{n}_{i'}$, $\tau_\nu = 2\alpha_\nu R$.

Таким образом, выражение для W^E принимает вид

$$W^E = \hbar^{-2} \sum_{ii'} \sum_{kk'}{}' M^{ii'}_{kk'} \sum_{\nu\nu'} b^0_{k\nu} b^0_{k'\nu'} \sum_{n=1} (\tau_\nu \tau_{\nu'})^n\, D^{ii'}_{\nu\nu'}\,(n)\, \mathcal{I}^{(n)}_{ii'}\,(\Omega), \tag{10}$$

где

$$\mathcal{I}^{(n)}_{ii'}\,(\Omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\Omega t)\, K^n_{ii'}\,(t)\, dt.$$

Формула (10) решает в рамках рассмотренной модели задачу учета вклада эффектов ковалентности и перекрывания в скорость БП. Для придания ей более конструктивного вида, позволяющего делать нетрудоемкие оценки как абсолютного значения W^E, так и отношения W^E/W^P (W^P — скорость БП, рассчитанная в модели ТЗ), проведем некоторые упрощения. Прежде всего заменим величину $M_{kk'}^{ii'}$ в (10) ее «средним» значением $\overline{M_{kk'}^{ii'}}$ по штарковским состояниям начального A и конечного A' мультиплетов

$$M_{kk'}^{ii'} \to \overline{M_{kk'}^{ii'}} = (2k+1)\, \mu_{lk} P_k(z_{ii'})\, \delta_{kk'}/(4\pi)^2. \tag{11}$$

Здесь, как и в [3],

$$\mu_{lk} = (2l+1)^2 [(2\mathcal{J}+1)(2\mathcal{J}'+1)]^{-1} \begin{pmatrix} l & l & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 ([A]\mathcal{J} \| U^{(k)} \| [A']\mathcal{J}')^2.$$

Примем, кроме того, приближение аддитивных и равных вкладов лигандов в БП (т. е. положим $K_{ii'}=K\delta_{ii'}$). С учетом этих упрощений получим для вероятности $W^E(n)$ n-фононного БП выражение

$$W^E(n) = \sum_k{}' W^E(n) = Z(4\pi\hbar)^{-2} \sum_k{}' (2k+1)\, \mu_{lk} \Phi_{kn} \mathcal{J}^{(n)}(\Omega), \tag{12}$$

где Z — координационное число,

$$\mathcal{J}^{(n)}(\Omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\Omega t)\, K^n(t)\, dt,$$

$$\Phi_{kn} = \sum_{\nu\nu'} b_{k\nu}^0 b_{k\nu'}^0 (\tau_\nu \tau_{\nu'})^n \sum_{p=0}^{E(n/2)} \frac{(2n-4p+1)}{(2p)!!\,(2n-2p+1)!!} T_{\nu p} T_{\nu' p}. \tag{13}$$

Заметим, что аналогичное выражение для $W^P(n) = \Sigma_k' W_k^P(n)$ в модели ТЗ [3] получается из формулы (12) заменой в ней Φ_{kn} на $(a_k^0)^2(2n+2k)!/(2k)!n!2^n$, где a_k^0 — параметр модели ТЗ, равный $4\pi ee'\overline{\xi^k}/(2k+1)R^{k+1}$. Таким образом, при заданном n отношение $W^E(n)/W^P(n)$ определяется только параметрами моделей 03 и ТЗ. Оценка этого отношения при $\tau=5\div10$ (типичные значения для фторидных и оксидных кристаллов [13, 14]), $b_k^0 \approx a_k^0$ и $n=2\div7$ показывает, что учет эффектов ковалентности и перекрывания может на один-два порядка повысить расчетную скорость БП по сравнению с величиной, даваемой моделью ТЗ. Конкретный расчет для перехода ${}^4I_{9/2} \to {}^4I_{11/2}$ иона Er^{3+} в кристалле $LiYF_4$ с параметрами модели 03 $G_\nu=7.6$, $S_\nu^0(\alpha_\nu)=0.65$ (0.887), 1.85 (1.233), 6.08 (1.509) [12] ($\nu=\sigma$, π, s; α_ν — в ат. ед.) дает значение $W=W^P+W^E=5\cdot10^4$ с$^{-1}$, что находится в хорошем согласии с экспериментальным значением $3\cdot10^4$ с$^{-1}$, найденным в работе [15]. При расчете W использовалось ранее вычисленное [7] в рамках модели ТЗ значение скорости БП ${}^4I_{9/2} \to {}^4I_{11/2}$, равное $1.6\cdot10^3$ с$^{-1}$.

Рассмотрим теперь БП в поле точечных диполей и квадруполей. Непосредственное вычисление скорости n-фононного БП с помощью разложения соответствующих взаимодействий в ряд Тейлора по степеням смещений ядер $\mathbf{u}_i$ вплоть до членов n-го порядка является громоздкой и труднореализуемой процедурой. Искомые вероятности можно, однако, связать с вероятностью W^P БП в поле ТЗ.

Нетрудно показать, что скорость БП в поле точечных диполей

$$\overline{W}^D = \sum_{ii'} (e_i e_{i'})^{-1} (\mathbf{d}_i \nabla_i)(\mathbf{d}_{i'} \nabla_{i'})\, W_{ii'}^P. \tag{14}$$

Здесь e_i, $\mathbf{d}_i$ заряд и дипольный момент i-го лиганда; $\nabla_{i\alpha}=\partial/\partial R_{i\alpha}$ ($\alpha=x, y, z$); $W_{ii'}^P$ — слагаемое в выражении $W^P=\Sigma_{ii'} W_{ii'}^P$ для скорости БП в поле ТЗ, полученном вне приближения $K_{ii'}(t)=K(t)\delta_{ii'}$. Используя найденное в [8] выражение для $W_{ii'}^P$ и применяя (после выполнения дифференциальных операций) приближение аддитивных и равных вкладов лигандов в релаксацию, получаем из (14) для скорости $W^D(n)$ n-фононного процесса в поле точечных диполей оценочную формулу

$$W^D(n) = d^2 (e'R)^{-2} \sum_k{}' (n+k+1)^2 W_k^P(n), \tag{15}$$

где e' — заряд лиганда, а $W_k^P(n)$ определено выше.

Выражение для скорости БП в поле точечных квадруполей имеет вид

$$W^Q = \sum_{ii'} (e_i e_{i'})^{-1} \sum_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta}^{(i)} \Delta_{\alpha\beta}^{(i)} \sum_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta}^{(i')} \Delta_{\alpha\beta}^{(i')} W_{ii'}^P,$$

где $Q_{\alpha\beta}^{(i)}$ — компоненты квадрупольного момента i-го лиганда, $\Delta_{\alpha\beta}^{(i)} = \partial^2/\partial R_{i\alpha} \partial R_{i\beta}$.

Аналогичным образом определяются скорости БП в полях высших мультиполей.

Автор благодарит Н. В. Старостина за обсуждение работы.

Список литературы

[1] Перлин Ю. Е. // УФН. 1963. Т. 80. № 4. С. 553—595.
[2] Hagston W. E., Lowther J. E. // Physica. 1973. V. 70. N 1. P. 40—61.
[3] Pukhov K. K., Sakun V. P. // Phys. St. Sol. (b). 1979. V. 95. N 2. P. 391—402.
[4] Perlin Yu. E., Kaminskii A. A., Blazha M. G., Enakii V. N. // Phys. St. Sol. (b). 1982. V. 112. N 2. P. K125—K130.
[5] Перлин Ю. Е., Каминский А. А., Блажа М. Г., Енакий В. Н., Рябченков В. В. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 3. С. 685—692.
[6] Сакун В. П. // Теоретические проблемы химической физики / Под ред. Н. М. Кузнецова, Е. Е. Никитина, Н. Д. Соколова. М.: Наука, 1982. С. 220.
[7] Каминский А. А., Перлин Ю. Е. // Физика и спектроскопия лазерных кристаллов / Под ред. А. А. Каминского. М.: Наука, 1986. С. 125.
[8] Пухов К. К., Сакун В. П. // Физика и спектроскопия лазерных кристаллов / Под ред. А. А. Каминского. М.: Наука, 1986. С. 150.
[9] Lowther J. E., Hagston W. E. // Physica. 1973. V. 65. N 1. P. 172—180.
[10] Перлин Ю. Е., Каминский А. А., Алифанов О. В. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 11. С. 3296—3301.
[11] Malkin B. Z. // Spectroscopy of Solids Containing Pare Earth Ions / Ed. A. A. Kaplyanskii, R. M. Macfarlane. N. Y.: Elsevier Science Publishers B. V., 1987. P. 13—50.
[12] Малкин Б. З. // Автореф. докт. дис. Казань, КГУ, 1984.
[13] Burns G., Axe J. D. // Optical Properties of Ions in Crystall // Ed. H. M. Crosswhite, H. W. Moos. N. Y.: Interscience, 1967. P. 53—71.
[14] Lowther J. E., Hagston W. E. // Physica. 1973. V. 70. N 1. P. 27—39.
[15] Renfro G. M., Windscheif J. C., Sibley W. A., Belt R. F. // J. Luminescense. 1980. V. 22. N 1. P. 51—68.

Институт кристаллографии
им. А. В. Шубникова АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
4 сентября 1987 г.
В окончательной редакции
31 марта 1989 г.