

©1993

ЛОКАЛЬНАЯ ДИНАМИКА РЕШЕТКИ КРИСТАЛЛОВ $\text{BaF}_2:\text{Sm}^{2+}$ И $\text{BaF}_2:\text{Tu}^{2+}$

И.В.Игнатъев, В.В.Овсянкин

Метод расчета спектра дефектных колебаний кристаллов с примесными ионами обобщен на случай мультипольных колебаний. В рамках модели дефекта, развитой в работе [9], проведен расчет структуры вибронных спектров переходов ${}^5D_0-{}^7F_0$ в кристаллах $\text{BaF}_2:\text{Sm}^{2+}$ и ${}^2F_{5/2}-{}^2F_{7/2}$ в кристаллах $\text{BaF}_2:\text{Tu}^{2+}$. Получено удовлетворительное описание спектров с использованием всего двух варьируемых параметров: δA_1 — изменение силовой постоянной металл-лиганд и δA_1 — изменение размера комплекса MeF_8 . Полученные значения близки к опубликованным другими авторами. Показано, что последовательный учет движения оболочек ионов не позволяет повысить точность описания структуры спектров. Определены константы связи оптических переходов с различными колебаниями.

Одним из методов изучения локализованных колебаний решетки, индуцированных введением примесных ионов, является исследование вибронных повторений электронных переходов в этих ионах. Примесные ионы наиболее активно взаимодействуют с колебаниями ионов ближайшего окружения, поэтому даже небольшие искажения динамики решетки в окрестности примеси могут приводить к заметным эффектам в вибронных спектрах. Активное использование этого метода ограничено трудностями интерпретации структуры вибронных спектров, требующей тщательного изучения механизма вибронных переходов.

Экспериментальные и теоретические исследования вибронных спектров кристаллов типа флюорита, активированных двухвалентными редкоземельными ионами (РЗИ), выполнены в целом ряде работ [1–8]. Наиболее характерные узкие особенности, которые интерпретируются как проявление локализованных колебаний решетки, наблюдаются в спектрах кристаллов BaF_2 .

Механизм вибронных переходов в этих кристаллах изучен достаточно хорошо (см., например, обзор [7]). Установлено, что для электронных переходов внутри $4f^n$ -конфигурации примесного иона в вибронных спектрах наблюдаются преимущественно однофонные переходы, формируемые недиагональным механизмом электронно-колебательного взаимодействия. Основной вклад в эти спектры дают колебания симметрии Γ_{4u} в точечной группе симметрии O_h примесного иона. Установлено также, что при анализе спектров оказывается эффективным использование приближенных правил отбора по полному угловому моменту, позволяющих ввести понятие плотности колебаний различной мультипольности и анализировать вклады в вибронный спектр дипольной, квадрупольной и т.д. плотностей колебаний.

В данной работе мы проведем количественный расчет вибронной структуры спектров переходов ${}^5D_0-{}^7F_0$ в кристаллах $\text{BaF}_2:\text{Sm}^{2+}$ и ${}^2F_{5/2}-{}^2F_{7/2}$ в кристаллах $\text{BaF}_2:\text{Tu}^{2+}$. В спектрах люминесценции и возбуждения этих переходов наблюдаются достаточно узкие вибронные особенности, обусловленные локализованными колебаниями решетки [6]. С другой стороны, структура этих спектров достаточно легко интерпретируема. Спектр перехода ${}^5D_0-{}^7F_0$ сформирован только дипольными колебаниями решетки [2]. Спектр перехода ${}^2F_{5/2}-{}^2F_{7/2}$ сформирован преимущественно колебаниями симметрии Γ_{4u} [5]. Наши исследования¹ кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Tu}^{2+}$ и $\text{SrF}_2:\text{Tu}^{2+}$ показывают, что вибронный спектр перехода ${}^2F_{5/2}-{}^2F_{7/2}$ хорошо описывается октупольной плотностью колебаний симметрии Γ_{4u} . Небольшой вклад в спектр дают также квадрупольные колебания симметрии Γ_{5g} . Таким образом, в рассматриваемых случаях описание электронно-колебательного взаимодействия не требует введения подгрупповых параметров.

1. Мультипольные плотности колебаний

Для расчета спектра локализованных колебаний мы используем метод расчета работы [9]. Результаты этой работы требуют, однако, обобщения на случай мультипольных колебаний.

Для определения мультипольных смещений необходимо рассмотреть оператор кулоновского взаимодействия примесного иона с колебаниями кристаллической решетки

$$V = \sum'_{lk} \frac{-e^2 X_k}{|\mathbf{R}_{lk} + \mathbf{U}_{lk} - \mathbf{U}_{00} - \mathbf{r}|} + \sum'_{lk} \frac{-e^2 X_k}{|\mathbf{R}_{lk} + \mathbf{U}_{lk} + \mathbf{W}_{lk} - \mathbf{U}_{00} - \mathbf{r}|}. \quad (1)$$

Здесь X_k — заряд остова иона сорта k , Y_k — заряд его оболочки, причем $X_k + Y_k = Z_k$ — полный заряд иона (все в единицах абсолютной величины заряда электрона e). Вектор \mathbf{R}_{lk} определяет равновесное положение иона k в кристаллической ячейке l . Вектор \mathbf{U}_{lk} есть смещение остова иона lk из положения равновесия, а вектор \mathbf{W}_{lk} — смещение его оболочки относительно остова. Примесный ион находится в позиции 00 с равновесным положением в начале координат. Вектор \mathbf{r} есть координата электрона примесного иона, совершающего оптический переход. Предполагается, что этот электрон принадлежит остову, а не оболочке иона, поэтому смещение \mathbf{W}_{00} в знаменателе второго слагаемого отсутствует. Штрих у знака суммы обозначает, как обычно, что $lk \neq 00$.

Для описания однофононных вибронных переходов необходимо разложить оператор V в ряд по смещению и учесть только линейные относительно U_{lk} и W_{lk} члены ряда

$$V_1 = \sum'_{lk\alpha} e^2 Z_k \frac{(R_{lk\alpha} - r_\alpha)}{|\mathbf{R}_{lk} - \mathbf{r}|^3} (U_{lk\alpha} - U_{00\alpha}) + \sum'_{lk\alpha} e^2 Y_k \frac{(R_{lk\alpha} - r_\alpha)}{|\mathbf{R}_{lk} - \mathbf{r}|^3} W_{lk\alpha} \equiv V_1^c + V_1^s. \quad (2)$$

¹ Результаты этих исследований будут опубликованы.

Здесь V_1^c описывает электронно-колебательное взаимодействие (\rightarrow КВ) со смещениями остовов, а V_1^s — со смещениями оболочек ионов; α нумерует декартовы компоненты векторов.

Если разложить далее оператор V_1 в ряд по электронной координате r и перейти к неприводимому базису для точечной группы симметрии примесного иона, то получим выражение для V_1^c и V_1^s в следующем виде:

$$V_1 = \sum_{\Gamma\lambda} (V_{\text{dip}}(\Gamma\lambda, r)Q_{\text{dip}}^c(\Gamma\lambda) + V_{\text{quad}}(\Gamma\lambda, r)Q_{\text{quad}}^c(\Gamma\lambda) + \dots). \quad (3)$$

Вид выражения для оператора V_1^s , а также следующих ниже выражений для смещения оболочек полностью аналогичен виду выражений для смещений остовов (с заменой индекса c на индекс s), поэтому мы их не будем писать, а индекс опустим.

Каждое слагаемое в скобках выражения (3) соответствует взаимодействию со смещениями определенной мультипольности (дипольными $Q_{\text{dip}}(\Gamma\lambda)$, квадрупольными $Q_{\text{quad}}(\Gamma\lambda)$ и т.д.) и определенной точечной симметрии Γ (λ нумерует строки представления). Мультипольные смещения могут быть представлены как линейные комбинации симметризованных смещений $Q_n(\Gamma\lambda)$ различных координационных сфер примесного иона

$$Q_{\text{mult}}(\Gamma\lambda) = \sum_n P_n Q_n(\Gamma\lambda), \quad (4)$$

где $\text{mult} = \text{dip}, \text{quad}, \dots$, а суммирование проводится по всем координационным сферам, включая сам примесный ион.

Необходимо подчеркнуть, что в выражение (4) входит такая линейная комбинация смещений ионов решетки, которая обуславливает электрическое поле определенной мультипольности и симметрии Γ в точке расположения примесного иона.

Явные выражения для множителей P_n , смещений $Q_n^c(\Gamma\lambda)$ и $Q_n^s(\Gamma\lambda)$ и операторов $V_{\text{mult}}(\Gamma\lambda, r)$ для кристаллов со структурой флюорита приведены в Приложении I.

Наличие связи (4) между мультипольными смещениями и симметризованными смещениями ионов позволяет легко написать выражение для мультипольной плотности колебаний по аналогии с выражением для плотности колебаний $Q_n(\Gamma\lambda)$ (выражение (14) из [9]), вычисляя ее как мнимую часть некоторой функции $F_{\text{mult}}(\Gamma\lambda)$, которую в дальнейшем будем называть полевой

$$\text{Im } F_{\text{mult}}(\Gamma) = \frac{\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{qj}} \langle 0 | Q_{\text{mult}}(\Gamma\lambda) | \mathbf{qj} \rangle \langle \mathbf{qj} | Q_{\text{mult}}(\Gamma\lambda) | 0 \rangle \delta(\omega - \omega_{\mathbf{qj}}). \quad (5)$$

Обозначения входящих в выражение (5) величин совпадают с приведенными в [9].

Также легко обобщить на случай мультипольных колебаний и выражение для функции Грина дефектных колебаний (выражение (12) из [9])

$$F_{\text{mult}}^f(\Gamma) = F_{\text{mult}}(\Gamma) - \sum_{n,m} F_{\text{mult},n}(\Gamma) [\delta L(\Gamma)(E + G_d(\Gamma)\delta L(\Gamma))^{-1}]_{nm} F_{m,\text{mult}}(\Gamma). \quad (6)$$

Здесь $F_{\text{mult},n}(\Gamma)$ — полевая функция интерференции мультипольных смещений и смещений n -й координационной сферы. Остальные обозначения совпадают с приведенными в [9].

Интересующая нас плотность дефектных мультипольных колебаний вычисляется как мнимая часть функции $F_{\text{mult}}^f(\Gamma)$. При этом необходимые для расчетов вещественные части интерференционных полевых функций находятся стандартным образом из дисперсионных соотношений.

Для полевых функций смещений остовов существуют условия нормировки, аналогичные условиям нормировки функций Грина (выражение (16) из [9])

$$\text{Norm}_{\text{mult}}(\Gamma) \equiv \frac{2}{\pi} M_a \int_0^{\infty} \text{Im} F_{\text{mult}}^c(\Gamma, \omega) \omega d\omega = \sum_n \frac{P_n^2}{\tilde{M}_n}, \quad (7)$$

где \tilde{M}_n — масса иона в атомных единицах массы M_a . Конкретные выражения для нормировок интересующих нас колебаний даны в Приложении I.

2. Расчет и обсуждение результатов

Расчеты были проведены нами при следующих основных условиях.

1) Для описания динамики решетки идеального кристалла BaF_2 была использована модель работы [10], которую назовем стандартной.

2) Для описания колебательных свойств решетки в окрестности примесного иона была использована модель дефекта, развитая в работе [9], с двумя варьируемыми параметрами, характеризующими изменение константы ближкодействия δA_1 центральный ион-лиганд в комплексе MeF_8 и изменение размера этого комплекса δr_0 при замещении иона Ba на ионы Sm или Tu. Вариацию константы связи остов-оболочка мы не рассматривали, поскольку, как показано в [9], она мало влияет на спектр. Параметр δM_0 (дефект массы), рассматриваемый в [9], не является варьируемым, поскольку масса примесного иона известна. При расчете спектров колебаний симметрии Γ_{4u} использована дефектная матрица $\delta L(\Gamma_{4u})$, построенная в [9]. Для колебаний симметрии Γ_{5g} аналогичная матрица приведена в Приложении II.

3) Расчет структуры вибронных спектров проводился в рамках кулоновского приближения для ЭКВ и приближенных правил отбора по полному угловому моменту Jf -электронов примесного иона. В этих приближениях вибронные спектры формируются мультипольными смещениями остовов и оболочек ионов $Q_{\text{mult}}^c + Q_{\text{mult}}^s$.

По мере выявления расхождений между расчетными и экспериментально наблюдаемыми спектрами мы отступали от указанных условий с целью исследования причин наблюдаемых расхождений.

На рис. 1, 2 приведены спектры люминесценции и возбуждения кристаллов $\text{BaF}_2:\text{Tu}^{2+}$ и $\text{BaF}_2:\text{Sm}^{2+}$, взятые из работы [6]. На тех же рисунках приведены спектры плотности мультипольных колебаний, формирующих вибронные спектры, которые вычислены для идеального кристалла BaF_2 . Видно, что в кристаллах с примесными ионами происходит значительная перестройка спектра колебаний.

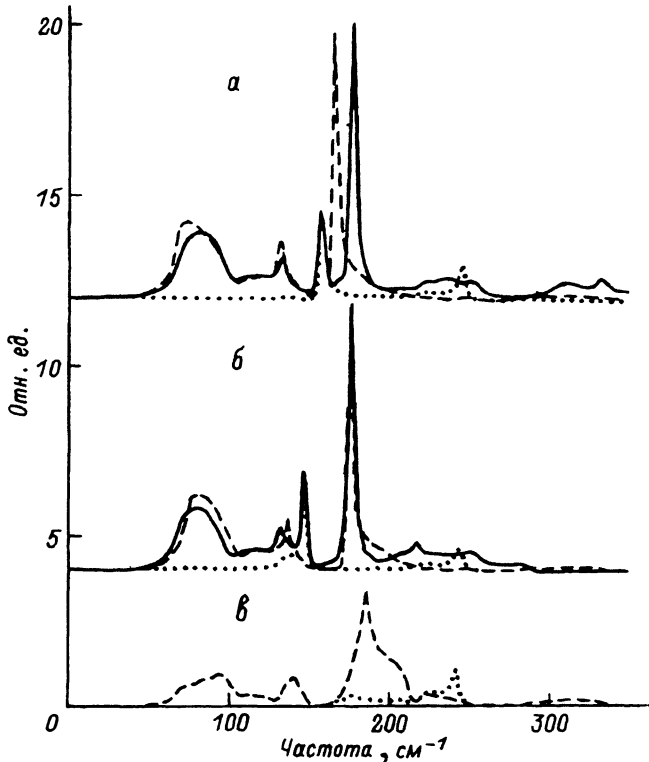


Рис. 1. Вибронное крыло перехода ${}^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}$ в спектрах люминесценции (а) и возбуждения (б) кристалла $\text{BaF}_2:\text{Tu}^{2+}$ (сплошная линия) [6], плотности октупольных колебаний симметрии Γ_{4u} (штриховая линия) и квадрупольных колебаний симметрии Γ_{5g} (пунктирная линия) в дефектном (а,б) и идеальном (в) кристаллах BaF_2 .

Расчет плотностей выполнен в стандартной модели динамики [10], расчет октупольной плотности (б) — в интерполяционной модели. Амплитудные множители для плотностей октупольных и квадрупольных колебаний выбраны в соотношении 45:1.3. Параметры дефекта: $\delta M_0 = 32$ а.е.м., $\delta r_0 = -0.18 \text{ \AA}$, $\delta A_1 = -1.5e^2/V$. Для квадрупольной плотности на рис. 1, б $\delta A_1 = -3.7e^2/V$.

В кристалле $\text{BaF}_2:\text{Sm}^{2+}$ появляется квазилокальное колебание на частоте $\approx 180 \text{ см}^{-1}$, степень локализации которого изменяется (увеличивается) при возбуждении примесного иона, что проявляется в увеличении интенсивности и уменьшении полуширины соответствующего пика в вибронном спектре. В кристалле $\text{BaF}_2:\text{Tu}^{2+}$ наблюдаются два сильно локализованных колебания в области $145\text{--}175 \text{ см}^{-1}$, которые также чувствительны к возбуждению примесного иона.

Выполненные нами предварительные расчеты показали, что для обоих кристаллов можно подобрать такие значения параметров δr_0 и δA_1 , при которых наблюдается качественное согласие расчетных и измеренных спектров. Этот выбор неоднозначен: при значениях δr_0 , лежащих в диапазоне $-(0.15 \div 0.20) \text{ \AA}$ для $\text{BaF}_2:\text{Tu}^{2+}$ и $-(0.07 \div 0.10) \text{ \AA}$ для $\text{BaF}_2:\text{Sm}^{2+}$, и соответствующем выборе значений δA_1 степень согласия спектров остается приблизительно одинаковой. Поэтому в последующих расчетах мы

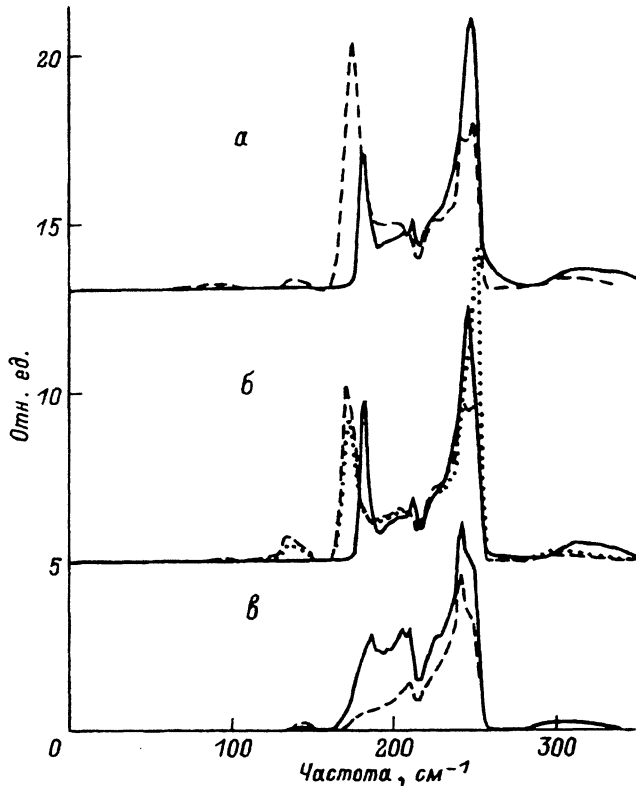


Рис. 2. Вибронное крыло перехода ${}^5D_0-{}^7F_0$ в спектрах люминесценции (а) и возбуждения (б) кристалла $\text{BaF}_2:\text{Sm}^{2+}$ (сплошная линия) [6] и плотности дипольных колебаний Q_{dip} (а) и Q'_{dip} (б) в дефектном кристалле BaF_2 (штриховая линия; пунктирная линия — вклад остовов ионов. Плотности колебаний Q_{dip} (сплошная линия) и Q_2 (штриховая линия; амплитуда увеличена в 10 раз) в идеальном кристалле BaF_2 (е).

Расчет плотностей выполнен в стандартной модели динамики [10]. Параметры дефекта: $\delta M_0 = 13$ а.е.м., $\delta r_0 = -0.10 \text{ \AA}$, $\delta A_1 = -0.8e^2/V$ (а), $\delta A_1 = -1.3e^2/V$ (б).

зафиксировали значения параметра δr_0

$$\delta r_0 = -0.18 \text{ \AA} \text{ для } \text{BaF}_2:\text{Tu}^{2+}, \quad \delta r_0 = -0.10 \text{ \AA} \text{ для } \text{BaF}_2:\text{Sm}^{2+}$$

в соответствии с усредненными данными о сжатии комплексов в аналогичных кристаллах $\text{BaF}_2:\text{Tu}^{2+}$ и $\text{BaF}_2-\text{Eu}^{2+}$, полученными в работах [11-14] при исследовании сверхтонкого взаимодействия примесных ионов с лигандами. Конечно, различные физические процессы, исследованные в нашей работе и в работах [11-14], определяются различными эффективными параметрами δr_0 , однако недостаточная точность использованной нами динамической модели (см. ниже) делает это различие несущественным.

Для спектра люминесценции кристалла $\text{BaF}_2:\text{Tu}^{2+}$ при значении параметра $\delta A_1 = -1.5e^2/V$, где V — объем элементарной ячейки кристалла, наблюдается качественное согласие расчета с экспериментом (рис. 1, а).

Это согласие позволяет нам интерпретировать структуру вибронного спектра.

Акустическая область спектра $0-140\text{ см}^{-1}$ и область $300-350\text{ см}^{-1}$ сформированы слабозмущенными (решеточными) октупольными колебаниями симметрии Γ_{4u} . Пик 175 см^{-1} сформирован квазилокальным октупольным колебанием той же симметрии. Пик 155 см^{-1} сформирован квазилокальным, а область $200-250\text{ см}^{-1}$ — решеточными квадрупольными колебаниями симметрии Γ_{5g} .

Для спектра возбуждения кристалла $\text{BaF}_2:\text{Tu}^{2+}$ спектр октупольных колебаний удовлетворительно согласуется с экспериментом при том же значении параметра δA_1 . Однако квазилокальное квадрупольное колебание Γ_{5g} , которое при возбуждении Tu^{2+} сдвигается вниз по частоте на 10 см^{-1} , в расчетном спектре имеет тот же сдвиг при значении $\delta A_1 = -3.7e^2/V$, что значительно больше, чем для октупольных колебаний (рис. 1,б).

Основное расхождение расчета с экспериментом, которое необходимо отметить для кристалла $\text{BaF}_2:\text{Tu}^{2+}$, связано с достаточно большой разницей ($\approx 10\text{ см}^{-1}$) вычисленной и наблюдаемой частот квазилокального октупольного колебания Γ_{4u} .

Для кристалла $\text{BaF}_2:\text{Sm}^{2+}$ спектр люминесценции, который, по предположению, сформирован дипольными колебаниями решетки, в действительности плохо описывается соответствующей плотностью колебаний (рис. 2,а). Такое же плохое согласие расчета с экспериментом наблюдается и для спектра возбуждения. Здесь также наблюдается разница вычисленных и наблюдаемых частот квазилокального колебания. Но главное отличие спектров заключается в малой интенсивности основного максимума на частоте 248 см^{-1} .

Обсудим причины наблюдаемых различий спектров. Квазилокальное колебание, наблюдаемое на частоте 175 см^{-1} в кристалле $\text{BaF}_2:\text{Tu}^{2+}$ и на частоте 180 см^{-1} в кристалле $\text{BaF}_2:\text{Sm}^{2+}$, имеет естественно одну и ту же природу. Поэтому отмеченное отличие частот квазилокального колебания, полученных в расчетных спектрах, от экспериментальных значений обусловлено одной причиной. Оно связано с недостатками использованной динамической модели кристалла BaF_2 , ряд параметров которой, как отмечалось в [10], не соответствует монотонной зависимости параметров в ряду кристаллов $\text{CaF}_2-\text{SrF}_2-\text{BaF}_2$ «Наивная» линейная экстраполяция параметров для кристаллов CaF_2 и SrF_2 позволяет получить динамическую модель (которую в дальнейшем будем называть экстраполяционной) для кристалла BaF_2 , расчет в рамках которой дает локализованное колебание, согласующееся по положению и полуширине пика с наблюдаемым экспериментально. Пример такого спектра приведен на рис. 1,б для кристалла $\text{BaF}_2:\text{Tu}^{2+}$.

Частотный сдвиг квазилокального колебания Γ_{5g} в спектрах $\text{BaF}_2:\text{Tu}^{2+}$ и изменение интенсивности пиков, обусловленных квазилокальным колебанием Γ_{4u} , в спектрах обоих кристаллов имеют одну причину, связанную с воздействием на колебания решетки f -электронов примесного иона. Такое воздействие заметно лишь для достаточно сильно локализованных колебаний и, как показывают оценки [15], может проявляться в первую очередь для четных колебаний, поскольку взаимодействие с ними приводит к смешиванию достаточно тесно расположенных штарковских

компонент расщепления электронных состояний, как это имеет место в Tu^{2+} . Это приводит к эффективному увеличению ЭКВ и, следовательно, к изменению близкодействия между примесным ионом и лигандом, что, как мы видели, достаточно хорошо описывается изменением константы близкодействия A_1 . Для Tu^{2+} в возбужденном состоянии шарковская система уровней несколько отлична от системы уровней в основном состоянии, что и обуславливает разницу частот квазилокального колебания Γ_{5g} .

Нечетные колебания смешивают f - и d -состояния примесного иона. Энергетический зазор между ними значительно больше шарковского расщепления f -уровней, однако ЭКВ для нечетных колебаний значительно сильнее, чем для четных колебаний. Поэтому воздействие f -электронов на нечетные колебания также заметно, хотя и в меньшей степени, как показывает эксперимент.

Отмеченное выше сильное различие расчетного и измеренного спектров для дипольных колебаний (рис. 2) обусловлено нарушением кулоновского приближения для ЭКВ. Это естественно, поскольку для колебаний ближайшего окружения примеси следует ожидать существенного влияния близкодействующих сил. Мы предположили, что близкодействие увеличивает вклад смещений первой координационной сферы Q_2 (см. Приложение I), причем величина дополнительного вклада пропорциональна отношению A_1/A_1^{zz} констант близкодействующего и кулоновского взаимодействий. Мы вычислили спектр плотности смещений

$$Q'_{\text{dip}} = Q_{\text{dip}} + A_1/A_1^{zz} P_1 Q_2, \quad (8)$$

где P_1 — весовой множитель, с которым смещение Q_2 входит в дипольные смещения в выражении (4). На рис. 2,б показан спектр, вычисленный в таком предположении. Видно, что он лучше согласуется с экспериментом, чем спектр дипольных колебаний, что подтверждает предположение о существенной роли близкодействия.

Конечно, близкодействие существенно также для квадрупольных и октаупольных колебаний. Однако в этих случаях уже в рамках кулоновского взаимодействия вклад колебаний первой координационной сферы примеси является доминирующим, поэтому перераспределение вкладов различных координационных сфер малозаметно.

Все обсуждаемые выше спектры были вычислены с учетом колебаний остовов и оболочек ионов, т.е. вычислялась плотность смещений $Q^c + Q^s$. Это, как отмечалось в [9], дает наиболее последовательный способ учета колебаний решетки в рамках оболочечной модели динамики. В практических расчетах мы вычисляли также спектры плотности смещений только остовов ионов и проводили сравнение результатов расчетов с экспериментом. Оказалось, что в большинстве случаев плотности смещений остовов при небольшой дополнительной подгонке параметра δA_1 приблизительно также соответствуют эксперименту, как и плотности смещений остовов + оболочка. А в случае дипольных колебаний согласие даже улучшается (рис. 2,б). Таким образом, выполненные расчеты не позволяют подтвердить или опровергнуть необходимость учета движения оболочек ионов при анализе структуры вибронных спектров.

Основным препятствием для однозначного ответа на этот вопрос, на наш взгляд, служат недостаточная точность динамической модели кристалла BaF_2 , а также, возможно, недостаточная точность модели дефекта,

в которой, в частности, не учтена статическая поляризация ионов решетки в окрестности примеси.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

Вибронные спектры позволяют контролировать качество модели динамики решетки, поскольку они содержат информацию как о частотах, так и о векторах поляризации колебаний ионов. В данной работе показано, что стандартная модель динамики решетки кристалла BaF_2 дает слишком грубое описание фонового спектра в области $170\text{--}200\text{ см}^{-1}$. Экстраполяционная модель дает в этой области лучшее согласие с экспериментом, а в целом по всему спектру — приблизительно такое же, как и стандартная модель. Векторы поляризации, определяющие интенсивность вибронных полос, описываются в обеих моделях приблизительно с одинаковой точностью.

Последовательный учет движения оболочек ионов не привел в рассмотренных случаях к принципиальному улучшению согласия с экспериментом. Причина этого, возможно, кроется в недостатках динамической модели и модели дефекта для исследованных кристаллов. Возможно также, что существует более принципиальная причина, заключающаяся в том, что простая оболочечная модель динамики решетки может неадекватно описывать поведение внешних электронов, составляющих подвижную оболочку ионов. Этот вопрос неоднократно поднимался в литературе (см., например, [16]). Для его выяснения, по-видимому, целесообразно исследовать кристаллы с сильно поляризуемыми ионами.

Использованная модель дефекта учитывает основные факторы, приводящие к возмущению динамики решетки в окрестности примесного иона, поскольку позволяет с помощью всего двух варьируемых параметров δr_0 и δA_1 описать поведение локализованных колебаний, наблюдаемых в вибронных переходах.

В рамках использованных динамических моделей и модели дефекта получена оценка изменения размера комплекса MeF_2 при замене иона бария на редкоземельный ион. Это изменение невелико и лежит в пределах $\delta r_0 = -(0.15 \div 0.20)\text{ \AA}$ для $\text{BaF}_2:\text{Tu}^{2+}$ и $\delta r_0 = -(0.07 \div 0.10)\text{ \AA}$ для $\text{BaF}_2:\text{Sm}^{2+}$. Оно качественно согласуется с величиной сжатия комплекса, полученной другими методами [11–14].

Для исследованных случаев определено изменение силовой постоянной A_1 короткодействующего взаимодействия Me-F : а) кристалл $\text{BaF}_2:\text{Sm}^{2+}$, дипольные колебания

$$\delta A_1 = -1.3e^2/V,$$

б) кристалл $\text{BaF}_2:\text{Tu}^{2+}$, октупольные колебания

$$\delta A_1 = -1.5e^2/V,$$

в) кристалл $\text{BaF}_2:\text{Tu}^{2+}$, квадрупольные колебания

$$\delta A_1 = -1.5e^2/V \text{ для иона } \text{Tu}^{2+} \text{ в основном состоянии,}$$

$$\delta A_1 = -3.7e^2/V \text{ для иона } \text{Tu}^{2+} \text{ в возбужденном состоянии.}$$

Точность определения значений δA_1 , так же как и δr_0 , невелика, что обусловлено невысокой точностью динамической модели. Это не позволяет количественно описать наблюдаемое экспериментально изменение

степени локализации дипольных и октупольных колебаний при возбуждении примесных ионов и оценить соответствующие изменения параметров дефекта.

Использование правил отбора по полному угловому моменту J для вибронных переходов подтвердило их эффективность, а именно: вибронные переходы формируются теми колебаниями, которые обеспечивают соответствующее определенной мультипольности угловое распределение динамической части кристаллического поля в точке расположения примеси. Радиальное распределение этого поля, однако, не соответствует мультипольному.

Выполненное исследование позволило определить константы связи оптических переходов с различными колебаниями (с точностью до общего множителя). Так, переход ${}^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}$ в кристалле $\text{BaF}_2:\text{Tu}^{2+}$ формируется октупольными колебаниями симметрии Γ_{4u} и квадрупольными колебаниями симметрии Γ_{5g} с соотношением вкладов 45 : 1.3 при принятом в работе определении плотности мультипольных колебаний.

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Прежде чем выписать необходимые выражения для мультипольных смещений, обратим внимание на то, что существует неоднозначность в выборе постоянных коэффициентов в определении величин $V_{\text{mult}}(\Gamma_\lambda, r)$ и $Q_{\text{mult}}(\Gamma_\lambda)$, поскольку они входят в выражение (3) в виде произведения. Мы выберем коэффициенты так, чтобы размерность этих величин соответствовала их физическому смыслу.

Д и п о л ь н ы е к о л е б а н и я. Для кристалла типа флюорита дипольные смещения являются базисом только одного неприводимого представления — Γ_{4u} . Электронную часть оператора ЭКВ возьмем в виде

$$V_{\text{dip}}(\Gamma_{4u\lambda}, r) = \frac{e^2}{a^2} \frac{r_\lambda}{a_B}, \quad (\text{П.1})$$

где a — постоянная решетки, a_B — боровский радиус.

Симметризованные смещения $Q_n^c(\Gamma_{4u\lambda})$ и $Q_n^s(\Gamma_{4u\lambda})$ можно написать как

$$Q_n^c(\Gamma_{4u\lambda}) = \sum_{j\alpha} T_{nj\alpha}(\Gamma_{4u\lambda}) U_{nj\alpha},$$

$$Q_n^s(\Gamma_{4u\lambda}) = \sum_{j\alpha} T_{nj\alpha}(\Gamma_{4u\lambda}) W_{nj\alpha}. \quad (\text{П.2})$$

Суммирование проводится по всем ионам j координационной сферы n и декартовым компонентам смещений α . Элементы матрицы преобразования $T_{nj\alpha}(\Gamma_{4u\lambda})$ одинаковы для смещений остовов и оболочек ионов и определяются выражением

$$T_{nj\alpha}(\Gamma_{4u\lambda}) = \frac{1}{\sqrt{2N_n}} \left\{ 3 \frac{R_{nj\alpha} R_{nj\lambda}}{R_n^2} - \delta_{\alpha\lambda} \right\}, \quad n \neq 0, \quad (\text{П.3})$$

где N_n — число ионов, а R_n — радиус координационной сферы n . Смещения примесного иона не дают вклада в дипольные смещения. Симметризованное смещение первой координационной сферы $Q_1(\Gamma_{4u\lambda})$ совпадает со смещением, обозначенным в [9] как Q_2 .

Выражения для весовых множителей P_n для смещений остовов ионов имеют вид

$$P_n^c = a^2 a_B \frac{Z_n}{R_n^3} \sqrt{2N_n}, \quad n \neq 0. \quad (\text{П.4})$$

Для смещений оболочек ионов они имеют аналогичный вид с точностью до замены заряда иона Z на заряд оболочки Y (для всех мультиполей), поэтому мы их приводить не будем.

Расчет дипольной полевой функции требует привлечения метода Эвальда, поскольку, как видно из выражений (П.4), ряд (4) для дипольных смещений сходится медленно. Это, однако, не приводит к усложнению вычислений, поскольку аналогичные ряды считаются при решении динамической задачи (при вычислении кулоновской матрицы C ; см. [9]).

Нормировка дипольной полевой функции смещений остовов дается выражением

$$\text{Norm}_{\text{dip}}(\Gamma_{4u}) \cong \left(8 \frac{a_B}{a}\right)^2 \left\{ 41.2 \frac{Z_F^2}{M_F} + 3.6 \frac{Z_{\text{Me}}^2}{M_{\text{Me}}} \right\}, \quad (\text{П.5})$$

где индексами Me и F отмечены массы и заряды ионов металла и фтора в решетке типа флюорита.

Квадрольные колебания симметрии Γ_{5g} . Электронная часть оператора имеет вид

$$V_{\text{quad}}(\Gamma_{5g\lambda}, r) = \frac{e^2}{a^2} \frac{r_\beta r_\gamma}{a_B^2}, \quad \beta \neq \gamma \neq \lambda. \quad (\text{П.6})$$

Симметризованные смещения $Q_n^c(\Gamma_{5g\lambda})$ и $Q_n^s(\Gamma_{5g\lambda})$ определяются выражениями, аналогичными (П.2), со следующими элементами матрицы преобразования $T(\Gamma_{5g})$:

$$T_{nj\alpha}(\Gamma_{5g\lambda}) = \frac{1}{S_n} t_{nj\alpha}(\Gamma_{5g\lambda}) = \frac{1}{S_n} \left[5 \frac{R_{nj\alpha} R_{nj\beta} R_{nj\gamma}}{R_n^3} - \delta_{\alpha\beta} \frac{R_{nj\gamma}}{R_n} - \delta_{\alpha\gamma} \frac{R_{nj\beta}}{R_n} \right], \quad (\text{П.7})$$

где $\beta \neq \gamma \neq \lambda$, $n \neq 0$ и нормировочный множитель S_n дается выражением

$$S_n = \left[\sum_{j\alpha} (t_{nj\alpha}(\Gamma_{5g\lambda}))^2 \right]^{1/2} = \left[\frac{N_n}{6} \left(9 - 5 \sum_{\alpha} R_{n\alpha}^4 / R_n^4 \right) \right]^{1/2}. \quad (\text{П.8})$$

Смещение примесного иона не участвует в четных смещениях решетки. Симметризованное смещение первой координационной сферы $Q_1(\Gamma_{5g\lambda})$ есть линейная комбинация смещений Q_1 и Q_2 , рассмотренных в Приложении II.

$$Q_1(\Gamma_{5g\lambda}) = \sqrt{25/33} Q_1 + \sqrt{8/33} Q_2. \quad (\text{П.9})$$

Весовые множители имеют вид

$$P_n^c = a^2 a_B^2 3 \frac{Z_n}{R_n^4} S_n, \quad n \neq 0. \quad (\text{П.10})$$

Сходимость ряда (4) для квадрупольных колебаний выше, чем в предыдущем случае, и он может быть посчитан прямым суммированием по решетке. В нашем расчете учитывалось 25 координационных сфер примесного иона.

Нормировка квадрупольной полевой функции смещения остовов

$$\text{Norm}_{\text{quad}}(\Gamma_{5g}) \cong \left(8 \frac{a_B}{a}\right)^4 \left\{ 17.65 \frac{Z_F^2}{M_F} + 0.48 \frac{Z_{\text{Me}}^2}{M_{\text{Me}}} \right\}. \quad (\text{III.11})$$

Октупольные колебания симметрии Γ_{4u} . Электронная часть оператора есть

$$V_{\text{oct}}(\Gamma_{4u\lambda}, r) = \frac{e^2}{a^2} \frac{1}{\sqrt{22}a_B^3} (2r_\lambda^3 - 3(r_\beta^2 + r_\gamma^2)), \quad \beta \neq \gamma \neq \lambda. \quad (\text{III.12})$$

Элементы матрицы преобразования для смещений $Q_n^c(\Gamma_{4u\lambda})$ и $Q_n^s(\Gamma_{4u\lambda})$ определяются выражениями (для $n \neq 0$)

$$T_{nj\lambda}(\Gamma_{4u\lambda}) = \frac{1}{S_n} \left[35 \frac{R_{nj\lambda}^4}{R_n^4} - 30 \frac{R_{nj\lambda}^2}{R_n^2} + 3 \right], \quad (\text{III.13a})$$

$$T_{nj\alpha}(\Gamma_{4u\lambda}) = \frac{1}{S_n} \left[35 \frac{R_{nj\lambda}^2}{R_n^2} - 15 \right] \frac{R_{nj\alpha} R_{nj\lambda}}{R_n^2}, \quad \alpha \neq \lambda, \quad (\text{III.13b})$$

где

$$S_n = \left[N_n \left(24 - 55 \sum_{\alpha} R_{n1\alpha}^4 / R_n^4 + 175/3 \sum_{\alpha} R_{n1\alpha}^6 / R_n^6 \right) \right]^{1/2}. \quad (\text{III.14})$$

Для примесного иона, вклад которого в этом случае отличен от нуля, $T_{00\alpha}(\Gamma_{4u\lambda}) = \delta_{\alpha\lambda}$. Симметризованное смещение первой координационной сферы $Q_1(\Gamma_{4u\lambda})$ есть линейная комбинация рассмотренных в [9] смещений Q_2 и Q_3

$$Q_1(\Gamma_{4u\lambda}) = - \left(\sqrt{25/123} Q_2 + \sqrt{98/123} Q_3 \right). \quad (\text{III.15})$$

Весовые множители для $n \neq 0$ имеют вид

$$P_n^c = a^2 a_B^3 \sqrt{11/8} \frac{Z_n}{R_n^5} S_n. \quad (\text{III.16})$$

Смещение примесного иона входит в октупольные колебания симметрии Γ с весом

$$P_0^c = -a^2 a_B^3 \sqrt{11/8} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{Z_n}{R_n^5} N_n \left(53/3 \sum_{\alpha} R_{n1\alpha}^4 / R_n^4 - 7 \right). \quad (\text{III.17})$$

Нормировка октупольной полевой функции смещений остовов

$$\text{Norm}_{\text{oct}}(\Gamma_{4u}) \cong \left(8 \frac{a_B}{a}\right)^6 \left\{ 2.852 \frac{Z_O^2}{\tilde{M}_O} + 2.215 \frac{Z_F^2}{\tilde{M}_F} + 0.023 \frac{Z_{\text{Me}}^2}{\tilde{M}_{\text{Me}}} \right\}. \quad (\text{III.18})$$

ПРИЛОЖЕНИЕ II

Построим дефектную матрицу для колебаний симметрии Γ_{5g} , следуя [9]. Среди смещений комплекса AB_8 имеются два симметризованных смещения Q_1 и Q_2 симметрии Γ_{5g} . Их можно выбрать таким образом, что соответствующие им матрицы преобразования будут просто связаны с матрицами для смещений симметрии Γ_{4u} , рассмотренных в [9]

$$T_{1j}(\Gamma_{5g}) = T_{3j}(\Gamma_{4u}), \quad T_{2j}(\Gamma_{5g}) = T_{2j}(\Gamma_{4u}), \quad j = 1, 2, 3, 4,$$

$$T_{1j}(\Gamma_{5g}) = -T_{3j}(\Gamma_{4u}), \quad T_{2j}(\Gamma_{5g}) = -T_{2j}(\Gamma_{4u}), \quad j = 5, 6, 7, 8.$$

Матрицы возмущения близкого действия и кулоновского взаимодействия для колебаний симметрии Γ_{5g} . Ниже каждой матрицы приведены обозначения, использованные при написании матричных элементов; для элементов кулоновских матриц использовано общее обозначение $D = -3 \frac{\delta r_0}{r_0} \frac{e^2}{V}$.

Матрица	Матричные элементы
$\delta R(\Gamma_{5g})$	$\frac{1}{3}a_1 + 2a_2 \qquad \frac{\sqrt{2}}{3}b_1$ $\frac{\sqrt{2}}{3}b_1 \qquad \frac{1}{3}(a_1 + b_1) + 2(\delta B_2 + \delta A_4 + \delta B_4)$ $a_1 = \delta A_1 + 2\delta B_1, \quad b_1 = \delta A_1 - \delta B_1, \quad a_2 = \delta A_2 + 2\delta B_2$
$Z\delta C'Z(\Gamma_{5g})$	$0 \qquad \frac{1}{\sqrt{2}}\delta A_1^{zz}$ $\frac{1}{\sqrt{2}}\delta A_1^{zz} \qquad \frac{1}{2}\delta A_1^{zz} - \delta A_2^{zz} + \delta A_4^{zz}$ $\delta A_1^{zz} = DZ_A \frac{32}{3\sqrt{3}}Z_B, \quad \delta A_2^{zz} = DZ_B \cdot 4Z_B, \quad \delta A_4^{zz} = DZ_B \cdot \sqrt{2}Z_B$
$Z\delta CY(\Gamma_{5g})$	$0 \qquad \frac{1}{\sqrt{2}}\delta A_1^{zy}$ $\frac{1}{\sqrt{2}}\delta A_1^{zy} \qquad \frac{1}{2}\delta A_1^{zy} - \delta A_2^{zy} + \delta A_4^{zy}$ $\delta A_1^{zy} = DZ_A \frac{32}{3\sqrt{3}}Y_B, \quad \delta A_2^{zy} = DZ_B \cdot 4Y_B, \quad \delta A_4^{zy} = DZ_B \cdot \sqrt{2}Y_B$
$Y\delta C'Y(\Gamma_{5g})$	$0 \qquad \frac{1}{\sqrt{2}}\delta A_1^{yy} + \frac{3}{2\sqrt{2}}c$ $\frac{1}{\sqrt{2}}\delta A_1^{yy} + \frac{3}{2\sqrt{2}}c \qquad \frac{1}{2}\delta A_1^{yy} - \delta A_2^{yy} + \frac{1}{4}(3\delta A_4^{yy} + \delta A_4^{yy})$ $\delta A_1^{yy} = DY_A \frac{32}{3\sqrt{3}}Y_B, \quad \delta A_2^{yy} = DY_B \cdot 4Y_B,$ $\delta A_4^{yy} = DY_B \cdot \sqrt{2}Y_B, \quad c = \delta A_4^{zy} - \delta A_4^{yy}$

Дефектная матрица $\delta L(\Gamma_{5g})$ имеет блочную структуру, которая следует из выражений (17), (18) в [9]

$$\delta L = - \begin{pmatrix} (\delta R + Z\delta C'Z) & (\delta R + Z\delta CY) \\ (\delta R + Y\delta C'Z) & (\delta R + Y\delta CY) \end{pmatrix} \cdot E_3. \quad (\text{III.1})$$

В приведенном выражении отсутствуют субматрица δM , поскольку примесный ион не участвует в смещениях симметрии Γ_{5g} , и субматрица δk , поскольку мы не рассматриваем изменение механической поляризуемости примесного иона.

Каждая из субматриц в выражении (III.1) имеет размер 2×2 . Их явный вид приведен в таблице.

Список литературы

- [1] Cohen E., Guggenheim H.J. // Phys. Rev. 1968. V. 175. N 2. P. 356-361.
- [2] Kuhner D.H., Lauer H.W., Bron W.E. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. N 10. P. 4112-4126.
- [3] Hurrell J.P., Kam Z., Cohen E. // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. N 5. P. 1999-2013.
- [4] Kuhner D., Wagner M. // Z. Phys. 1972. Bd 256. H. 1. S. 22-42.
- [5] Воронько Ю.К., Ларионов А.Л., Малкин Б.З. // Опт. и спектр. 1976. Т. 40. № 1. С. 86-92.
- [6] Игнатъев И.В., Овсянкин В.В. // Опт. и спектр. 1977. Т. 43. № 6. С. 1090-1098.
- [7] Игнатъев И.В., Овсянкин В.В. // Спектроскопия кристаллов. Л.: Наука, 1983. С. 36-56.
- [8] Игнатъев И.В., Овсянкин В.В. // Спектроскопия кристаллов. Л.: Наука, 1985. С. 78-99.
- [9] Игнатъев И.В. // ФТТ. Наст. вып. С. 1996-2010.
- [10] Игнатъев И.В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 9. С. 2698-2704.
- [11] Anderson C.H., Call P., Stott J., Hayes W. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. N 9. P. 3305-3310.
- [12] Baker J.M. // J. Phys. C. 1979. V. 12. N 19. P. 4039-4050.
- [13] Kuriata J., Guskos N., Rewaj T. // Phys. Stat. Sol. (b). 1981. V. 106. N 2. P. 607-612.
- [14] Fainstein C., Tovar M., Ramos C. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. N 5. P. 3039-3049.
- [15] Игнатъев И.В. // Автореф. канд. дис. Л., 1979. 20 с.
- [16] Pirie J.D., Reid J.S. // J. Phys. C. 1981. V. 14. N 19. P. 2581-2584.

Санкт-Петербургский
государственный университет

Поступило в Редакцию
11 марта 1993 г.