

СПЕКТР И СИММЕТРИЯ КОЛЕБАНИЙ,
 ФОРМИРУЮЩИХ ВИБРОННОЕ КРЫЛО $4f^k-15d \rightarrow 4f^k$
 ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ $\text{MeF}_2\text{-P}^{3+}$

I. $\text{CaF}_2\text{-Sm}^{2+}$

В. А. Бонч-Бруевич, И. В. Игнатъев и В. В. Овсянкин

При температуре 2 К исследован спектр межконфигурационного свечения иона Sm^{2+} в кристалле CaF_2 в области вибронных повторений перехода $4f^5 5d (\Gamma_{1u}) \rightarrow 4f^6 ({}^7F_1, \Gamma_{4g})$. Показано, что электронно-колебательная полоса хорошо описывается в адиабатическом приближении с учетом линейного и квадратичного электронно-колебательного взаимодействий, вклады которых сравнимы по величине. Выделенный из экспериментального спектра спектр полносимметричных колебаний хорошо совпадает со спектром идеальной решетки, вычисленным на основе данных по неупругому рассеянию нейтронов.

В исследованиях динамики примесных решеток все большее значение приобретают методы, в которых микроскопом изменений в характере движения дефектного кристалла служит сам дефект, точнее его оптические характеристики, связанные с переходами, сопровождаемыми рождением (уничтожением) квантов фононного поля. К этим методам относится и спектроскопия электронно-колебательных (ЭК) переходов, в частности спектроскопия ЭК переходов между состояниями $4f^k$ конфигурации двухзарядных редкоземельных ионов, изоморфно замещающих регулярный катион в кристаллах типа флюорита ($\text{MeF}_2\text{-P}^{3+}$). Указанные переходы обладают специфичной, связанной с запретом по четности для электродипольных чистоэлектронных $4f^k \rightarrow 4f^k$ -переходов. В результате наблюдаемые вибронные спутники ответственны, как правило, нечетные колебания кристалла [1], возмущение которых примесью обязано двум независимым причинам: изменению массы и изменению упругих сил (см., например, [2]). В отличие от $4f^k \rightarrow 4f^k$ переходов, вибронную структуру разрешенных по четности межконфигурационных $4f^k-15d \rightarrow 4f^k$ -переходов в $\text{MeF}_2\text{-P}^{3+}$ формируют четные колебания, возмущенные только из-за изменения упругих сил (в четных колебаниях примесный ион покоится). Очевидно, что при изучении характера изменений упругих постоянных в окрестности примеси предпочтительно исследовать вибронную структуру именно этих переходов. К сожалению, ЭК взаимодействие (ЭКВ) в состояниях $4f^k-15d$ не мало и ЭК полосы $4f^k-15d \rightarrow 4f^k$ -люминесценции в значительной мере сформированы многофононными переходами. В результате возникает задача восстановления спектра активных колебаний по экспериментальной форме вибронного крыла. Мы приведем решение этой задачи применительно к $4f^5 5d (\Gamma_{1u}) \rightarrow 4f^6 ({}^7F_1, \Gamma_{4g})$ люминесценции кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Sm}^{2+}$ и сравним полученный результат со спектром соответствующих колебаний идеальной решетки CaF_2 , рассчитанным на основании данных по неупругому рассеянию медленных нейтронов.

Эксперимент проводился с кристаллами $\text{CaF}_2\text{-0.01 ат.} \% \text{Sm}^{2+}$, выращенными методом Стокбаргера в вакууме из шихты состава $\text{CaF}_2 +$

+0.01 мол. % SmF_3 с добавкой PbF_2 . Восстановление $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$ достигалось прогревом кристалла в вакуумированном графитовом тигле совместно с металлическим кальцием.

Люминесценция кристалла возбуждалась излучением дуговой ртутной лампы ДРШ-500, пропущенным через стеклянный светофильтр УФС-2 и 20-миллиметровый слой концентрированного водного раствора CuSO_4 . Образец находился в жидком гелии при температуре $T=2\text{ К}$. Спектр свечения анализировался с помощью двойного монохроматора ДФС-24 с линейной дисперсией $\sim 5\text{ \AA/мм}$. Результаты исправлялись с учетом спектральной чувствительности установки, прокалиброванной по стандартному источнику ЛЛС-0.7. Полученный спектр интенсивности свечения в единичном интервале длин волн преобразовывался в спектр вероятности излучения в единичном интервале частот, откуда делением на куб текущей частоты получалась функция $P(\omega)$, называемая в дальнейшем функцией формы ЭК полосы.

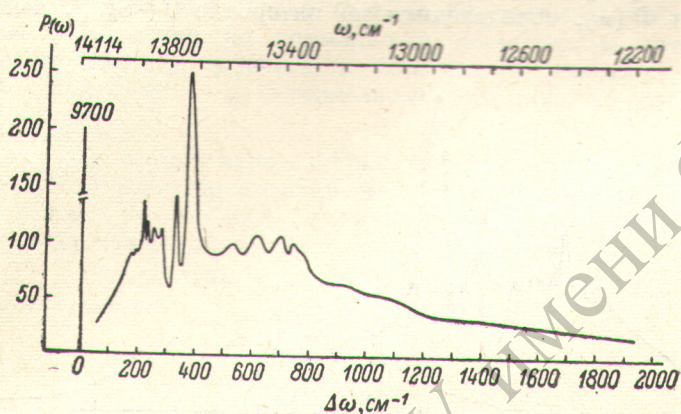


Рис. 1. Функция формы ЭК полосы $P(\omega)$.

По оси абсцисс отложена частота перехода ω (верхняя шкала) и разностная частота $\Delta\omega$ (нижняя шкала), отсчитываемая от частоты бесфононной линии; по оси ординат — произвольные единицы.

На рис. 1 приведена функция $P(\omega)$, полученная из экспериментального спектра, зарегистрированного с разрешением $\Delta\omega \sim 0.5\text{ см}^{-1}$. Спектр начинается с узкой δ -образной особенностью (бесфононной линии, интегральная интенсивность которой составляет $\sim 24\%$ от интенсивности всей полосы). Далее простирается весьма медленно спадающее вибронное крыло с отчетливой структурой в однофононной области спектра ($\omega_{\text{пер.}} = 484\text{ см}^{-1}$ для CaF_2) и существенно менее заметной в двухфононной. Ясно, что форма спектра $P(\omega)$ содержит полную информацию о спектре состояний, комбинирующих в переходе. Вопрос заключается в том, как извлечь эту информацию.

Запишем нормированную $\left(\int_{-\infty}^{\infty} \rho(\omega) d\omega = 1 \right)$ функцию формулы ЭК полосы в виде, содержащем явно δ -образную особенность

$$P(\omega) = e^{-M} [\delta(\omega - \omega_0) + \tilde{P}(\omega)]. \quad (1)$$

Здесь e^{-M} — фактор Дебая—Валлера, равный отношению интегральной интенсивности бесфононной линии к интенсивности всего свечения (в нашем случае $e^{-M} = 0.24$), а $\tilde{P}(\omega)$ — нормированная на величину $(e^M - 1)$ функция формы вибронного крыла, которую мы будем пытаться представить в виде ряда

$$\tilde{P}(\omega) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Phi_n(\omega)}{n!}, \quad (2)$$

$$\Phi_n(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{n-1}(\omega - \tau) \Phi(\tau) d\tau \quad (3)$$

и $\Phi_1(\omega) \equiv \Phi(\omega)$ такая, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Phi(\omega) d\omega = M. \quad (4)$$

Фактически мы задаем себе вопрос. существует ли функция, удовлетворяющая условию (4), с помощью которой по формулам (2), (3) можно было бы сконструировать экспериментальный спектр? Этот вопрос не формален, так как разложение (2), (3) соответствует при $T=0$ К хорошо известному результату теории ЭК спектров, получаемому в адиабатическом приближении при учете линейного по смещениям ядер ЭКВ. В этом случае функция $\Phi(\omega)$, определенная на интервале $0 \div \omega_{\text{пред.}}$, имеет ясный

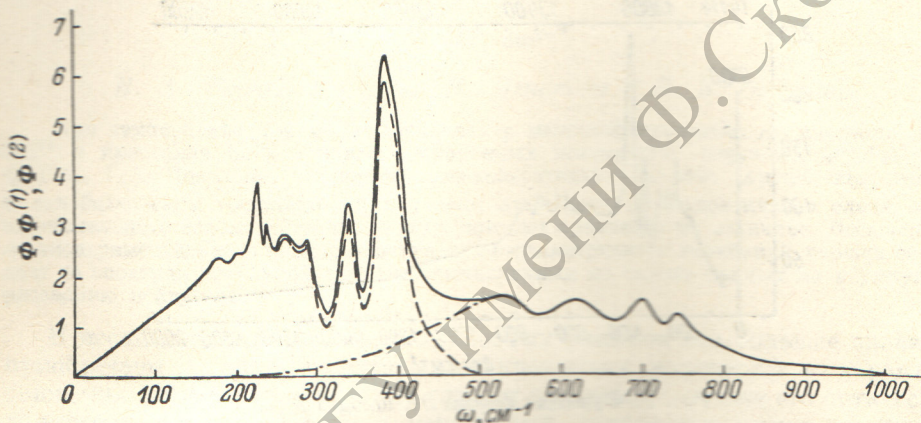


Рис. 2. Спектр производящей функции $\Phi(\omega)$ (сплошная линия) и функций $\Phi^{(1)}(\omega)$ (штриховая линия) и $\Phi^{(2)}(\omega)$ (штрих-пунктир).

По оси ординат — произвольные единицы.

физический смысл, представляя собой спектральное распределение смещений нормальных координат примесной решетки при фотопереходе.

Можно показать, что при $T=0$ К и не слишком сильном квадратичном ЭКВ ($\Delta \omega / \omega \ll 1$) представление (2), (3) по-прежнему справедливо¹ (квадратичное ЭКВ приводит к перераспределению нормальных координат и изменению частот нормальных колебаний). Совместный учет линейного и квадратичного ЭКВ приводит к функции $\Phi(\omega) = \Phi^{(1)}(\omega) + \Phi^{(2)}(\omega)$, определенной на интервале $0 \div 2\omega_{\text{пред.}}$ и отражающей то обстоятельство, что в общем случае фотопереход сопровождается не только деформацией равновесной конфигурации ядер, но и изменением силовых постоянных.

Вернемся к задаче поиска функции $\Phi(\omega)$. Для этого обратим ряд (2), (3) аналогично тому, как это сделано в работе [3]. В результате получаем

$$\Phi(\omega) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{e^{\alpha n}}{n} \tilde{P}_n(\omega), \quad (5)$$

$$\tilde{P}_n(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{P}_{n-1}(\omega - \tau) \tilde{P}(\tau) d\tau; \quad \tilde{P}_1(\omega) \equiv \tilde{P}(\omega). \quad (6)$$

Таким образом, задача отыскания $\Phi(\omega)$ сводится к суммированию ряда (5), (6), члены которого конструируются из экспериментальных зна-

¹ К этому выводу наиболее легко прийти, исследуя в пределе $T \rightarrow 0$ вид кумулянтной функции ЭК перехода, построенной в [3] с учетом линейного и квадратичного ЭКВ.

чений функции формы вибронного крыла и показателя степени в факторе Дебая—Валлера. Реализация этой программы на ЭВМ БЭСМ-6 показала, что ряд (5) весьма быстро сходится к функции, вид которой изображен на рис. 2. Ясно, что выделенная нами функция $\Phi(\omega)$ содержит ту же самую информацию, что и экспериментальный спектр ($\tilde{P}(\omega)$ (обратное преобразование (2), (3) приводит к спектру, неотличимому от экспериментального). Существенно, однако, что в $\Phi(\omega)$ информация о спектре активных колебаний и механизме ЭКВ представлена в рафинированном виде, значительно облегчающем дальнейший анализ. В частности, тот факт, что $\Phi(\omega)$ не равна нулю вплоть до частот, примерно равных $2\omega_{\text{пред}}$, прямо говорит о том, что в гамильтониане ЭКВ

$$V_{\text{ЭКВ}} = \sum_x \mathcal{V}_x(r) q_x + \frac{1}{2} \sum_{x, x'} \mathcal{W}_{xx'}(r) q_x q_{x'} + \dots \quad (7)$$

необходимо сохранить как первый (линейный), так и второй (квадратичный) члены разложения по нормальным координатам потенциальной энергии взаимодействия оптического электрона с решеткой. Здесь r — электронные координаты, q_x — нормальные координаты решетки [$q_x = (1/\sqrt{2})(a_x^+ + a_x)$].

Чтобы учесть в полной мере инвариантность гамильтониана (7) по отношению к преобразованиям симметрии точечной группы центра, перепишем (7) в виде разложения по симметризованным смещениям ионов комплекса, содержащего примесный ион и его k -ю координационную оболочку $Q^k(\Gamma_\lambda^p)$, связанными с нормальными координатами примесной решетки соотношением

$$Q^k(\Gamma_\lambda^p) = \sum_x Q_x^k(\Gamma_\lambda^p) \left(\frac{\hbar}{2\omega_x}\right)^{1/2} (a_x^+ + a_x). \quad (8)$$

Здесь Γ_λ^p определяет строку λ неприводимого представления Γ точечной группы симметрии центра, p — различает повторяющиеся представления. В результате (7) принимает вид

$$V_{\text{ЭКВ}} = \sum_{k, \Gamma, \lambda, p} V^k(\Gamma_\lambda^p) Q^k(\Gamma_\lambda^p) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{k, \Gamma, \lambda, p \\ k', \Gamma', \lambda', p'}} W^{kk'}(\Gamma_\lambda^p, \Gamma_{\lambda'}^{p'}) Q^k(\Gamma_\lambda^p) Q^{k'}(\Gamma_{\lambda'}^{p'}). \quad (7')$$

Здесь электронные операторы $V^k(\Gamma_\lambda^p)$ и $W^{kk'}(\Gamma_\lambda^p, \Gamma_{\lambda'}^{p'})$ равны

$$V^k(\Gamma_\lambda^p) = \frac{\partial}{\partial Q^k(\Gamma_\lambda^p)} H_{\text{пот.}}(r_i, R_\alpha) \Big|_{Q^k(\Gamma_\lambda^p)=0}, \quad (9)$$

$$W^{kk'}(\Gamma_\lambda^p, \Gamma_{\lambda'}^{p'}) = \frac{\partial^2}{\partial Q^k(\Gamma_\lambda^p) \partial Q^{k'}(\Gamma_{\lambda'}^{p'})} H_{\text{пот.}}(r_i, R_\alpha) \Big|_{Q^k(\Gamma_\lambda^p), Q^{k'}(\Gamma_{\lambda'}^{p'})=0}. \quad (10)$$

Здесь $H_{\text{пот.}}(r_i, R_\alpha)$ — потенциальная энергия кристалла, зависящая от координат всех электронов и ядер.

Сравнивая (7) и (7') и принимая во внимание (8), получаем для $\mathcal{V}_x(r)$ и $\mathcal{W}_{xx'}(r)$

$$\mathcal{V}_x(r) = \sum_{k, \Gamma, \lambda, p} Q_x^k(\Gamma_\lambda^p) \left(\frac{\hbar}{\omega_x}\right)^{1/2} V^k(\Gamma_\lambda^p), \quad (11)$$

$$\mathcal{W}_{xx'}(r) = \sum_{\substack{k, \Gamma, \lambda, p \\ k', \Gamma', \lambda', p'}} Q_x^k(\Gamma_\lambda^p) Q_{x'}^{k'}(\Gamma_{\lambda'}^{p'}) \frac{\hbar}{\sqrt{\omega_x \omega_{x'}}} W^{kk'}(\Gamma_\lambda^p, \Gamma_{\lambda'}^{p'}). \quad (12)$$

Формулы (11), (12) позволяют разделить вклады колебаний различной симметрии в ЭКВ. Покажем это на примере функции спектрального распределения смещений нормальных координат при фотопереходе из состояния i в состояние f

$$\Phi^{(1)}(\omega) = \frac{1}{\Delta\omega} \sum_{\omega \leq \omega_x \leq \omega + \Delta\omega} \frac{\Delta_x^2(\Gamma_i, \Gamma_f)}{2}. \quad (13)$$

Выражение для $\Phi^{(1)}(\omega)$ определяется разностью $[\Delta_x(\Gamma_i, \Gamma_f) = (q_{xi} - q_{xf})]$ совокушностей координат $q_{xi(f)}$

$$q_{xi(f)} = - \frac{\langle \Gamma_{i(f)} | V_x | \Gamma_{i(f)} \rangle}{\hbar \omega_x} = - \frac{1}{\hbar \omega_x} \sum_{k, \Gamma, \lambda, p} Q_x^k(\Gamma_\lambda^p) \left(\frac{\hbar}{\omega_x} \right)^{1/2} \times \\ \times \langle \Gamma_{i(f)} | V^k(\Gamma_\lambda^p) | \Gamma_{i(f)} \rangle, \quad (14)$$

описывающих равновесную конфигурацию решетки при нахождении примеси в $i(f)$ -м электронном состоянии.

Из выражения (14) видно, что правила отбора для активных в ЭКВ колебаний определяются правилами отбора для матричного элемента $\langle \Gamma_{j(f)} | V^k(\Gamma_j) | \Gamma_{i(f)} \rangle$, требующими, чтобы прямое произведение $[\Gamma_{i(f)}]_3^2 \times \Gamma_i$ содержало тождественное представление Γ_{1g} . Применительно к исследуемому нами переходу $\Gamma_{1u}(4f^5 5d) \rightarrow \Gamma_{4g}(4f^6)$ это означает, что при учете линейного ЭКВ активными колебаниями в начальном состоянии перехода являются исключительно полносимметричные колебания Γ_{1g} . Конечное состояние перехода имеет симметрию Γ_{4g} и в принципе взаимодействует с колебаниями Γ_{1g} , Γ_{3g} , Γ_{4g} и Γ_{5g} . Однако его принадлежность экранированной $4f^6$ конфигурации позволяет вовсе не учитывать ЭКВ в этом состоянии, но уже не из симметричных, а из энергетических соображений. Наиболее легко это показать следующим образом. Оператор $V^k(\Gamma_\lambda)$ как по виду (9), так и по своему физическому смыслу идентичен электронной части оператора деформационного потенциала. С другой стороны, экспериментально установлено [4], что пьезоспектроскопические постоянные (они пропорциональны диагональным матричным элементам этого оператора) для состояний смешанных конфигураций ионов R^{3+} приблизительно в десять раз превышают значения таковых для состояний конфигурации $4f^k$. Учитывая вышеизложенное, приходим к следующему выражению для Δ_x :

$$\Delta_x = - (\hbar \omega_x)^{-1} \sum_k Q_x^k(\Gamma_{1g}) \left(\frac{\hbar}{\omega_x} \right)^{1/2} \langle \Gamma_{1u} | V^k(\Gamma_{1g}) | \Gamma_{1u} \rangle. \quad (15)$$

Дополнительные упрощения могут быть достигнуты, если учесть локальный характер взаимодействия R^{3+} иона с окружением. Как показывают прямые расчеты [5], локальность волновых функций R^{3+} ионов позволяет без существенных погрешностей ограничиться в гамильтониане (7') взаимодействием только с ионами первой координационной сферы. В результате для функции $\Phi^{(1)}(\omega)$ получаем

$$\Phi^{(1)}(\omega) = \frac{(\langle \Gamma_{1u} | V^1(\Gamma_{1g}) | \Gamma_{1u} \rangle)^2}{\Delta \omega} \sum_{\omega \leq \omega_x \leq \omega + \Delta \omega} \frac{1}{\hbar \omega_x} \frac{Q_x^1(\Gamma_{1g}) Q_x^1(\Gamma_{1g})^*}{2 \omega_x} = \\ = \frac{(\langle \Gamma_{1u} | V^1(\Gamma_{1g}) | \Gamma_{1u} \rangle)^2}{\pi \hbar \omega^2} \text{Im } G^{11}(\Gamma_{1g}, \omega) = A \text{Im } G^{11}(\Gamma_{1g}, \omega) \omega^{-2}. \quad (16)$$

Здесь $\text{Im } G^{11}(\Gamma_{1g}, \omega)$ — мнимая часть функции Грина примесной решетки, записанная в пространстве симметричных координат.

Аналогичное, но более громоздкое рассмотрение позволяет получить выражение для функции $\Phi^{(2)}(\omega)$, обязанной квадратичному члену ЭКВ

$$\Phi^{(2)}(\omega) = \sum_{\Gamma, p, p'} B^{pp'}(\Gamma) \int_0^{\omega_{\text{пред.}}} \text{Im } G_{\Gamma}^{11}(\tau) \text{Im } G_{\Gamma}^{11}(\omega - \tau) \frac{d\tau}{(\omega - \tau)^2}. \quad (17)$$

Для разделения вкладов функций $\Phi^{(1)}(x)$ и $\Phi^{(2)}(\omega)$ в $\Phi(\omega)$ необходимо найти подходящий способ аппроксимации функции $\Phi^{(2)}(\omega)$ на интервале $0 - \omega_{\text{пред.}}$. Сравнивая (16) и (17), можно предположить, что не бу-

дет большой ошибки, если мы заменим на интервале $0 - \omega_{\text{пред.}}$ выражение (17) функцией вида

$$\Phi^{(2)}(\omega) = \int_0^{\omega_{\text{пред.}}} \tau^2 \Phi(\tau) \Phi(\omega - \tau) d\tau \quad (18)$$

и пронормируем ее таким образом, чтобы $\Phi^{(2)}(\omega_{\text{пред.}}) = \Phi(\omega_{\text{пред.}})$. Результаты такого разделения, выполненного на ЭВМ БЭСМ-6, показаны

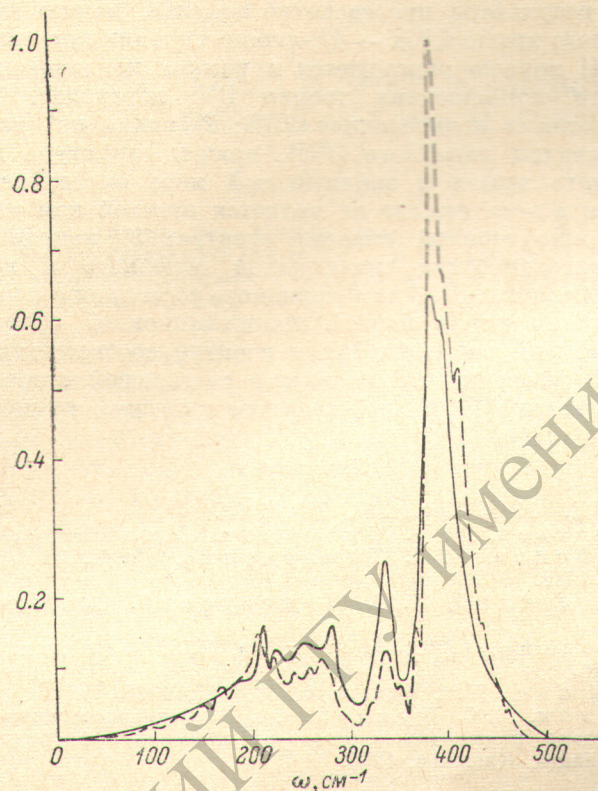


Рис. 3. Функции $\omega^2\Phi^{(1)}(\omega)$ (сплошная линия) и $\text{Im} G_{\Gamma, \Gamma}^{11}(\omega)$ (штриховая линия).

Масштабы функций выбраны так, что площади под обеими кривыми равны.

на рис. 2. Парциальные значения показательной степени фактора Дебая—Валлера $e^{-(M^{(1)}+M^{(2)})}$, где $M^{(1)} = \int_0^{\omega_{\text{пред.}}} \Phi^{(1)}(\omega) d\omega$ и $M^{(2)} = \int_0^{\omega_{\text{пред.}}} \Phi^{(2)}(\omega) d\omega$,

оказались равными $M^{(1)}=1.01$ и $M^{(2)}=0.53$, т. е. вклад квадратичного ЭКВ сравним со вкладом линейного ЭКВ. Таким образом, нам удалось выделить функцию спектрального распределения смещений нормальных координат $\Phi^{(1)}(\omega)$ и мы знаем, что ее следует сравнивать с мнимой частью функции Грина полносимметричных колебаний ионов первой координационной сферы ($\text{Sm}^{2+}-8\text{F}^-$).

Современные методы расчета динамики примесных решеток основаны на расчетах динамики идеальных кристаллов, апробированных на данных по рассеянию медленных нейтронов, и последующем вычислении функций Грина примесного кристалла с конкретной матрицей изменения масс и силовых постоянных в окрестности дефекта по методу Лифшица [6]. На рис. 3 представлены результаты такого расчета, выполненного в мо-

дели изотопического дефекта,² т. е. без учета изменения силовых постоянных,³ в сравнении с функцией $\omega^2\Phi^{(1)}(\omega)$. Как видно, наблюдается весьма хорошее согласие между экспериментальным и теоретическим спектрами, свидетельствующее о том, что двухвалентный РЗ ион в кристалле CaF_2 с удовлетворительной степенью точности можно рассматривать как изотопический дефект решетки. С другой стороны, наблюдаемые расхождения, в частности перераспределение пиков при 340 и 385 см^{-1} , можно рассматривать как опорный результат для расчета изменения силовых постоянных в окрестности дефекта.

Суммируя результаты проведенного анализа, можно заключить, что форма вибронного крыла $4f^{5d} \rightarrow 4f^6$ -люминесценции кристалла $\text{CaF}_2\text{-Sm}^{2+}$ при $T=2$ К 1) хорошо описывается в рамках кондоновского варианта адиабатического приближения теории ЭК переходов, учитывающих как линейное, так и квадратичное ЭКВ; 2) вклад квадратичного ЭКВ сравним со вкладом линейного ЭКВ, причем структура двухфонной части вибронного крыла в значительной мере определяется спектром функции (17) и в этом смысле не является простой комбинацией частот особенностей однофонной области спектра; 3) координатный сдвиг минимумов адиабатических потенциалов основного и возбужденного состояний определяется ЭКВ возбужденного состояния с полносимметричными колебаниями ионов первой координационной сферы; 4) спектр активных колебаний очень близок к спектру соответствующих колебаний идеальной решетки, что позволяет с хорошей степенью точности рассматривать ионы РЗ^{2+} в CaF_2 как изотопическую примесь.

Литература

- [1] В. Р. Judd. Phys. Rev., 127, 750, 1962.
- [2] И. В. Игнатьев, В. В. Овсянкин. Опт. и спектр., 43, 1090, 1977.
- [3] Е. Д. Трифонов, В. И. Тамарченко. Вестн. ЛГУ, сер. физ. хим., № 16, 21, 1965.
- [4] А. А. Каплянский, А. К. Пржевуский. Опт. и спектр., 20, 1045, 1966.
- [5] Ю. К. Воронько, А. Л. Ларионов, Б. З. Малкин. Опт. и спектр., 40, 86, 1976.
- [6] И. М. Лифшиц. Усп. физ. наук, 83, 617, 1964.
- [7] Ю. Е. Перлин, Б. С. Цукерблат. Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов. Изд. «Штиинца», Кишинев, 1974.

Поступило в Редакцию 19 апреля 1977 г.

² Мы глубоко признательны Б. З. Малкину, сообщившему нам результаты расчета функции $\text{Im } G^{11}(\Gamma_1, \omega)$.

³ Для четных колебаний изотопический дефект приводит к функциям Грина, идентичным функциям Грина идеального кристалла.