

КРОСС-РЕЛАКСАЦИОННЫЙ РАСПАД ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ С УРОВНЯ ${}^4G_{7/2}$ ИОНА Nd^{3+} В КРИСТАЛЛЕ LaF_3

© Т.Т.Басиев, Ю.В.Орловский, Ю.С.Привис

Институт общей физики Российской академии наук,
117942 Москва, Россия
(Поступила в Редакцию 10 марта 1995 г.
В окончательной редакции 31 июля 1995 г.)

По кинетике распада уровня ${}^4G_{7/2}$ ионов Md^{3+} в кристалле LaF_3 , измеренной в наносекундном временном диапазоне, в предположении, что тушение происходит статически, определены скорости переноса возбуждения w ; на различные координационные сферы. Из анализа этих величин выяснено, что перенос происходит с существенным преобладанием диполь-квадрупольного механизма над диполь-дипольным. Для диполь-квадрупольного механизма определено значение микропараметра $C_{DA} = 2.3 \cdot 10^{-51} \text{ cm}^8 \cdot \text{s}^{-1}$.

Уровень ${}^4G_{7/2}$ иона Md^{3+} в кристалле LaF_3-Nd^{3+} является высоколежащим сильнопотушенным уровнем, распад которого происходит в основном безызлучательно в наносекундном временном диапазоне. Безызлучательная релаксация данного уровня исследовалась авторами ранее [1,2]. При прямом наносекундном лазерном возбуждении и прямой регистрации люминесценции статистическим методом счета одиночных фотонов ($\lambda_{\text{рег}} \sim 522 \text{ nm}$) с временным разрешением 0.3 ps были измерены наносекундные кинетики распада уровня ${}^4G_{7/2}$ для набора относительных концентраций Nd^{3+} от $x = 0.1$ до 24.4% при $T = 77 \text{ K}$. Из анализа кинетики распада было выяснено, что тушение уровня ${}^4G_{7/2}$ происходит статически по диполь-дипольному механизму с микропараметром переноса $C_{DA} = 3.3 \cdot 10^{-37} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$. Значение C_{DA} определялось по кинетике распада на неупорядоченной стадии по известным формулам [3-5], описывающим распад выражением

$$I(t) = \exp(-\gamma t^{3/m}), \quad (1)$$

где $\gamma = (4/3)\pi\Gamma(1 - 3/m)C_{DA}^{3/m}n_A$; $\Gamma(x)$ — гамма-функция; n_A — концентрация акцепторов, т.е. в нашем случае концентрация невозбужденных ионов Nd^{3+} . Поскольку концентрация возбужденных ионов Md^{3+} мала, то фактически n_A равна концентрации неодима в кристалле. Степень мультипольности $m = 6$ для случая диполь-дипольного, $m = 8$ для диполь-квадрупольного и $m = 10$ для квадруполь-квадрупольного

взаимодействия. Был исследован кроссрелаксационный канал тушения ${}^4G_{7/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$, и по спектрам люминесценции и поглощения через интеграл перекрытия в предположении диполь-дипольного механизма по формулам Ферстера, Декстера [6,7] определялся микропараметр C_{DA} , значение которого оказалось равным $1.7 \cdot 10^{-40} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$. Столь большое различие (три порядка) между значениями C_{DA} , определенными по кинетике и через интеграл перекрытия, говорит о том, что одна или обе из указанных величин не соответствуют действительности. Была предпринята попытка устранить это расхождение за счет учета всех других возможных каналов кроссрелаксации [2]. Однако даже в этом случае суммарное значение C_{DA} для уровня ${}^4G_{7/2}$ оказывается на два порядка меньше значения C_{DA} , определенного из кинетических измерений.

Указанное несоответствие может быть устранено, если предположить, что в процессе переноса участвуют мультипольности более высокие, чем диполь-дипольные. Покажем, что для нашего случая при одинаковых значениях экспериментально определяемых величин (спектров поглощения и люминесценции, квантового выхода люминесценции донора и вероятности релаксации возбужденного состояния донора) скорость переноса w^{dq} при диполь-квадрупольном взаимодействии существенно больше, чем скорость переноса w^{dd} при диполь-дипольном взаимодействии. Для скоростей переноса энергии, вычисленных через интегралы перекрытия, используем выражения, приведенные в [8], модифицировав обозначения для нашего случая. Для диполь-дипольного взаимодействия

$$w^{dd}(R) = \left(\frac{9\hbar^4 c^4 \lambda^2 q_{0D} A_D^d}{8\pi n^4 R^6} \right) \left(\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_1} \right)^4 \int f_D^d(E) \sigma_A^d(E) E^{-4} dE, \quad (2)$$

для диполь-квадрупольного взаимодействия

$$w^{dq}(R) = \left(\frac{135\hbar^6 c^6 \alpha q_{0D} A_D^d}{4\pi n^4 R^8} \right) \left(\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_1} \right)^4 \int f_D^d(E) \sigma_A^q(E) E^{-6} dE. \quad (3)$$

Здесь f_D^d — нормированный спектр люминесценции донора при дипольном излучении, σ_A^d и σ_A^q — сечения поглощения акцептора для дипольного и квадрупольного переходов соответственно, переменная интегрирования E — энергия, \mathcal{E}_1 — действующее поле световой волны в среде, \mathcal{E} — усредненное макроскопическое поле, q_{0D} и A_D^d — квантовый выход и спонтанная вероятность релаксации возбуждения донора для дипольного случая, χ^2 — ориентационный фактор, который для случая твердых растворов равен $0.84 \cdot 2/3$ [8], $\sigma = 1.266$ — константа, R — расстояние между взаимодействующими ионами. Для удобства в качестве переменной интегрирования будем использовать обратную длину волны (волновое число), обозначаемую в дальнейшем $\bar{\nu}$, в единицах см^{-1} , т.е. в интегралах произведем замену переменных по формуле $E = 2\pi\hbar c\bar{\nu}$. Кроме того, как уже указывалось, мы хотим найти отношение скоростей при одинаковых значениях всех экспериментально определяемых величин. Поэтому в дальнейшем полагается $\sigma_A^d = \sigma_A^q = \sigma_A$.

С учетом этого вычислим отношение скоростей переноса

$$\frac{w^{dd}(R)}{w^{dq}(R)} = bR^2 \left[\frac{\int f_D^d(\bar{\nu})\sigma_A(\bar{\nu})(\bar{\nu})^{-4} d\bar{\nu}}{\int f_D^d(\bar{\nu})\sigma_A(\bar{\nu})(\bar{\nu})^{-6} d\bar{\nu}} \right]. \quad (4)$$

Здесь $b \approx 0.58$ — константа, не играющая в дальнейшем существенной роли. Формула (4) не является сравнением вкладов указанных мультипольностей в перенос, а приведена для сравнения скоростей двух разных гипотетических случаев. Первый при данных экспериментально определяемых величинах перенос является чисто диполь-дипольным, второй при тех же значениях величин перенос — чисто диполь-квадрупольный.

Пусть переходы, участвующие в кроссрелаксации, ограничены в спектральной области так, что в (4) $\bar{\nu}_{\min} \leq \bar{\nu} \leq \bar{\nu}_{\max}$. Обозначим интеграл, стоящий в числителе формулы (4), через I_1 , а интеграл, стоящий в знаменателе, — через I_2 . Для этих интегралов справедливы неравенства

$$(\bar{\nu}_{\max})^{-4} \int f_D^d(\bar{\nu})\sigma_A(\bar{\nu})d\bar{\nu} \leq I_1 \leq (\bar{\nu}_{\min})^{-4} \int f_D^d(\bar{\nu})\sigma_A(\bar{\nu})d\bar{\nu}, \quad (5)$$

$$(\bar{\nu}_{\max})^{-6} \int f_D^d(\bar{\nu})\sigma_A(\bar{\nu})d\bar{\nu} \leq I_2 \leq (\bar{\nu}_{\min})^{-6} \int f_D^d(\bar{\nu})\sigma_A(\bar{\nu})d\bar{\nu}. \quad (6)$$

С учетом (5) и (6) для отношения скоростей получаем

$$bR^2 \frac{(\bar{\nu}_{\min})^6}{(\bar{\nu}_{\max})^4} \leq \frac{w^{dd}(R)}{w^{dq}(R)} \leq bR^2 \frac{(\bar{\nu}_{\max})^6}{(\bar{\nu}_{\min})^4}. \quad (7)$$

Оценим возможные значения неравенства (7) для случая кристалла $\text{LaF}_3\text{-Nd}^{3+}$. Для наиболее высокочастотного перехода ${}^4G_{7/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$ спектральный диапазон величин $\bar{\nu}$ составляет $16924 \div 17343 \text{ cm}^{-1}$ [9]. Радиус первой координационной сферы $R_1 = 4.1 \text{ \AA}$. Неравенство (7) принимает вид

$$2.54 \cdot 10^{-7} \leq \frac{w^{dd}(R_1)}{w^{dq}(R_1)} \leq 3.25 \cdot 10^{-7}, \quad (8)$$

т.е. при одинаковых спектрах поглощения и люминесценции, одинаковых значениях вероятности релаксации и квантового выхода скорость диполь-квадрупольного переноса на первую сферу на семь порядков больше, чем диполь-дипольного. Из (7), (8) видно, что превышение w^{dq} сохранится вплоть до расстояний порядка тысяч ангстрем, т.е. для очень большого числа координационных сфер. Аналогично для самого низкочастотного перехода ${}^4G_{7/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ диапазон $\bar{\nu}$ составляет $1546 \div 2019 \text{ cm}^{-1}$ [9], а неравенство (7) имеет вид

$$8.04 \cdot 10^{-10} \leq \frac{w^{dd}(R_1)}{w^{dq}(R_1)} \leq 1.16 \cdot 10^{-8}. \quad (9)$$

Значения остальных возможных кроссрелаксационных переходов лежат между значениями, даваемыми неравенствами (8), (9). Таким образом, при одинаковых значениях экспериментально определяемых величин диполь-дипольный перенос оказывается на 7–9 порядков слабее, чем перенос диполь-квадрупольный. Естественно предположить, что, когда в переносе участвуют обе мультипольности, скорость переноса принимает значение, промежуточное между случаем диполь-дипольным и случаем диполь-квадрупольным, т.е. диапазон изменения скорости переноса очень велик. Аналогичная ситуация имеет место и при сравнении диполь-квадрупольного переноса с квадруполь-квадрупольным. Определенная неясность со степенью мультипольности была отмечена и в [1]. Так, кинетика в координатах $\ln I(t)$ как функция от $t^{3/m}$ хорошо линейаризовалась и при $m = 6$, и при $m = 8$. Также одинаково линейны концентрационные зависимости микропараметра γ при $m = 6$ и 8. Все это говорит о том, что в данном случае, возможно, в переносе участвуют обе мультипольности. Однако разделить их вклады в спектрах не представляется возможным.

В [1] показано, что в предположении диполь-дипольного механизма константа C_{DD} для миграционного переноса энергии по ионам Nd^{3+} на два порядка меньше константы C_{DA} , описывающей кроссрелаксационное взаимодействие. По этой причине, а также из-за малых времен, на которых производится наблюдение (несколько сотен наносекунд), можно пренебречь миграцией возбуждения, и весь процесс тушения описывать в статическом приближении. Нормированная на единицу кинетика безызлучательного распада уровня ${}^4G_{7/2}$ в этом случае может быть записана в виде [10,11]

$$I(t) = \prod [1 - x + x \exp(-tw_j)]. \quad (10)$$

Здесь x — относительная концентрация активатора (т.е. доля узлов решетки, занятых Nd^{3+} , от общего числа узлов, которые может занимать Nd^{3+} ; общее число узлов в нашем случае — это число узлов лантановой подрешетки. Строго говоря, надо рассматривать относительную концентрацию невозбужденных ионов Nd^{3+} , но, как уже отмечалось, доля возбужденных ионов Nd^{3+} считается малой. Произведение берется по всем узлам лантановой подрешетки, w_j — вероятность кроссрелаксационного взаимодействия в единицу времени (скорость переноса) между возбужденным ионом и невозбужденным ионом неодима, находящимся в i -ом узле. Для случая диполь-дипольного взаимодействия $w_j = C_{DA}/R_j^6$, R_j — расстояние возбужденный-невозбужденный j -й ион, C_{DA} — константа переноса. Хотя формула (10), строго говоря, получена для ситуации, когда доноры и акцепторы — разные ионы, но, как показано в [12], для случая $C_{DA}/C_{DD} \gg 1$ ее можно использовать и для варианта кроссрелаксационного самотушения доноров.

Вероятность переноса w_j считается зависящей от расстояния R_j между взаимодействующими ионами и равной для всех узлов любой выбранной координационной сферы. Поэтому (10) можно переписать в виде произведения по координационным сферам (возбужденный ион

Nd^{3+} считается находящимся в начале координат)

$$I(t) = \prod_i \left[1 - x + x \exp(-tw_i) \right]^{q_i}. \quad (11)$$

Здесь q — координационное число, т.е. количество узлов лантана в i -й сфере.

Для дальнейшего анализа мы используем в несколько измененном виде методику, описанную в [13] и примененную там для случая решетки граната.

LaF_3 имеет кристаллическую структуру (типа тисонита) с гексагональной симметрией (пространственная группа — $D_{3d}^4 - P\bar{3}c1$), с равными по осям x и y векторами трансляции ($a = 7.190 \text{ \AA}$) и отличным от них вектором трансляции по оси z ($c = 7.367 \text{ \AA}$); отношение $c : a = 1.025$; лантан находится в f -позициях, параметр $x = 0.6587$ [14]. Элементарная ячейка содержит шесть формульных единиц LaF_3 . Величины трансляции незначительно меняются при замене лантана на неодим. Так, при 100% замещении лантана неодимом значение величины a меняется от 7.190 \AA для LaF_3 до 7.021 \AA для NdF_3 (при этом отношение $c : a$ не меняется). Поэтому данные изменения не учитывались. Решетка считалась идеальной. Пользуясь симметрией, по значениям координат узлов [15] составим табл. 1. В ней приведены следующие данные. Столбец 1 — порядковый номер координационной сферы. Возбужденный ион Nd^{3+} считается находящимся в начале координат. Столбец 2 — координационное число q_1 . Столбец 3 — радиус соответствующей координационной сферы; за единицу длины принят параметр a решетки. Остальные столбцы строятся следующим образом. Рассмотрим диполь-дипольный перенос. Вероятность кроссрелаксационного взаимодействия возбужденного иона Nd^{3+} с невозбужденным ионом, находящимся в первой сфере, есть $w_1 = C_{DA}/R_1^6$, с ионом, находящимся во второй сфере, есть $w_2 = C_{DA}/R_2^6$, с ионом в третьей сфере есть $w_3 = C_{DA}/R_3^6$ и т.д. Отношения этих вероятностей для первой и второй сфер $w_1 : w_2 = R_2^6 : R_1^6$, для второй и третьей сфер $w_2 : w_3 = R_3^6 : R_2^6$ и т.д. Эти отношения приведены в столбце 4 для диполь-дипольного взаимодействия ($m = 6$), в столбце 5 для диполь-квадрупольного взаимодействия и дальше для более высоких мультипольностей ($m = 10, 12$). По сути дела, в табл. 1 приведены отношения радиусов соседних сфер в степени, равной степени мультипольности взаимодействия ($(R_{i+1}/R_i)^m$). Эти отношения при любой мультипольности не зависят от C_{DA} . В дальнейшем при рассмотрении разных мультипольностей микропараметры C_{DA} будут приводиться с индексом, равным степени мультипольности, т.е. для диполь-дипольного взаимодействия $w_i = C_6/R_i^6$, для диполь-квадрупольного $w_i = C_8/R_i^8$ и т.д.

Из табл. 1 видно, что для большинства соседних сфер отношения $(R_{i+1} : R_i)^m$ близки к единице при любом значении мультипольности m . Однако есть и такие соседние сферы, отношения которых заметно больше окружающих. Это, например, $(R_5 : R_4)^m$, $(R_7 : R_6)^m$, $(R_{11} : R_{10})^m$, $(R_{15} : R_{14})^m$ и некоторые последующие. Разобьем сферы на группы,

Отношение скоростей переноса на ионы в i -й ($i + 1$)-й координационных сферах для разных мультипольностей взаимодействия

| i | q_i | R_i | $w_i : w_{i+1}$ | | | |
|-----|-------|-------|-----------------|---------|----------|----------|
| | | | $m = 6$ | $m = 8$ | $m = 10$ | $m = 12$ |
| 1 | 4 | 0.571 | 1.237 | 1.328 | 1.425 | 1.530 |
| 2 | 2 | 0.591 | 1.123 | 1.167 | 1.213 | 1.260 |
| 3 | 2 | 0.603 | 1.136 | 1.185 | 1.236 | 1.290 |
| 4 | 4 | 0.616 | 6.205 | 11.402 | 20.953 | 38.502 |
| 5 | 4 | 0.834 | 1.145 | 1.197 | 1.252 | 1.310 |
| 6 | 2 | 0.853 | 2.588 | 3.552 | 4.877 | 6.695 |
| 7 | 6 | 1.000 | 1.117 | 1.159 | 1.203 | 1.248 |
| 8 | 8 | 1.019 | 1.024 | 1.032 | 1.040 | 1.048 |
| 9 | 4 | 1.023 | 1.012 | 1.016 | 1.019 | 1.023 |
| 10 | 2 | 1.025 | 1.906 | 2.363 | 2.930 | 3.633 |
| 11 | 2 | 1.141 | 1.114 | 1.155 | 1.198 | 1.242 |
| 12 | 4 | 1.162 | 1.059 | 1.079 | 1.100 | 1.121 |
| 13 | 8 | 1.173 | 1.053 | 1.071 | 1.090 | 1.109 |
| 14 | 4 | 1.183 | 1.732 | 2.081 | 2.499 | 3.001 |
| 15 | 4 | 1.296 | 1.072 | 1.098 | 1.124 | 1.150 |
| 16 | 8 | 1.312 | 1.567 | 1.820 | 2.114 | 2.455 |
| 17 | 2 | 1.414 | 1.080 | 1.108 | 1.137 | 1.166 |
| 18 | 12 | 1.432 | 1.017 | 1.023 | 1.029 | 1.035 |
| 19 | 4 | 1.436 | 1.392 | 1.554 | 1.735 | 1.937 |
| 20 | 4 | 1.517 | 1.031 | 1.042 | 1.053 | 1.064 |
| 21 | 4 | 1.525 | 1.034 | 1.045 | 1.057 | 1.069 |
| 22 | 4 | 1.533 | 1.005 | 1.006 | 1.008 | 1.009 |
| 23 | 8 | 1.535 | 1.024 | 1.031 | 1.039 | 1.048 |
| 24 | 4 | 1.541 | 1.033 | 1.044 | 1.056 | 1.067 |
| 25 | 8 | 1.549 | 1.015 | 1.020 | 1.025 | 1.030 |
| 26 | 4 | 1.553 | 1.066 | 1.089 | 1.112 | 1.136 |
| 27 | 2 | 1.569 | 1.019 | 1.026 | 1.032 | 1.039 |
| 28 | 4 | 1.574 | 1.435 | 1.619 | 1.827 | 2.061 |
| 29 | 4 | 1.672 | 1.035 | 1.047 | 1.059 | 1.071 |
| 30 | 2 | 1.682 | | | | |

П р и м е ч а н и е. i — номер координационной сферы, q_i — координационное число, R_i — радиус i -й координационной сферы (в постоянных a решетки), m — мультипольность взаимодействия, $w_i : w_{i+1}$ — отношение скоростей взаимодействия возбужденного иона с невозбужденными ионами, находящимися в i -й и $(i + 1)$ -й сферах.

внутри которых величины R_i близки, и для каждой сферы из группы вместо индивидуальных значений R_i будем использовать одно и то же средневзвешенное (с учетом q_i) значение R . Если в группе n сфер, то соответствующее R будет вычисляться по формуле

$$R = \left(\sum_i^n q_i R_i \right) : \left(\sum_i^n q_i \right). \quad (12)$$

Такое значение R мы будем снабжать индексами, указывающими на номер первой и последней сферы в группе. Так, для первой группы, состоящей из четырех первых сфер, выражение (12) принимает вид

$$R_{1-4} = (1/22)(4R_1 + 2R_2 + 2R_3 + 4R_4). \quad (13)$$

Здесь число 12 есть сумма координационных чисел по группе. Табл. 1 разделена горизонтальными линиями по группам сфер, используемых нами в дальнейшем.

Если значения R_i в группе достаточно близки, то можно предположить, что произведение сомножителей, соответствующих в (11) данной группе, может быть заменено одним сомножителем с усредненным значением R и суммарной степенью Q . Другими словами, если в данной группе i принимает значения от n_1 до n_2 включительно, то

$$\prod_{i=n_1}^{n_2} \left(1 - x + x \exp(-tw_i) \right)^{q_i} \approx \left(1 - x + x \exp(-tw_{n_1-n_2}) \right)^{Q_{n_1-n_2}}, \quad (14)$$

где

$$Q_{n_1-n_2} = \sum_{i=n_1}^{n_2} q_i, \quad w_{n_1-n_2} = \frac{C_{DA}}{R_{n_1-n_2}^m}$$

для любой мультипольности m . Для первой группы это соответствует

$$\prod_{i=1}^4 \left(1 - x + x \exp(-tw_i) \right)^{q_i} \approx \left(1 - x + x \exp(-tw_{1-4}) \right)^{12}. \quad (15)$$

Здесь $Q_{1-4} = 12$. Приближение по формуле (14) обладает хорошей точностью. Так, для диполь-дипольного или диполь-квадрольного переноса для наших концентраций разность между приближенным и точным значениями составляет лишь доли процента. В принципе w_i могут определяться суммой нескольких мультипольностей. Это не приводит к существенным изменениям рассуждения, так как w_i есть функция R_i , и просто происходит замена R_i на R по (12).

Исследования показали, что если создавать более крупные группы, чем выбранные в табл. 1, то подобрать соответствующие средние значения R не удастся, и произведения, построенные по реальным значениям R_i , уже существенно отличаются от их эквивалентов, построенных по (12).

Рассмотренное выше приближение мы будем называть приближением близких сфер. В табл. 2 приведены значения отношений $w_i : w_{i+1}$

Отношение скоростей переноса на ионы в i -й ($i + 1$)-й укрупненных сферах для разных мультиполюльностей взаимодействия

| i | Номера сфер | Q_i | R | $w_i : w_{i+1}$ | | | |
|-----|-------------|-------|-------|-----------------|---------|----------|----------|
| | | | | $m = 6$ | $m = 8$ | $m = 10$ | $m = 12$ |
| 1 | 1-4 | 12 | 0.594 | 8.015 | 16.039 | 32.098 | 64.236 |
| 2 | 5-6 | 6 | 0.841 | 3.085 | 4.490 | 6.537 | 9.515 |
| 3 | 7-10 | 20 | 1.014 | 2.342 | 3.110 | 4.130 | 5.484 |
| 4 | 11-14 | 18 | 1.169 | 1.949 | 2.434 | 3.040 | 3.798 |
| 5 | 15-16 | 12 | 1.307 | 1.724 | 2.067 | 2.478 | 2.971 |
| 6 | 17-19 | 18 | 1.431 | 1.570 | 1.825 | 2.122 | 2.466 |
| 7 | 20-28 | 42 | 1.542 | | | | |

Примечание. i — порядковый номер группы сфер, Q_i — суммарное координационное число для i -й группы сфер, R — среднее значение R для группы сфер, m — мультиполюльность взаимодействия, $w_i : w_{i+1}$ — отношение скоростей взаимодействия возбужденного иона с невозбужденными ионами, находящимися в i -й и $(i + 1)$ -й группах сфер.

для различных мультиполюльностей уже по группам сфер. Здесь столбец 1 — порядковый номер группы сфер, столбец 2 — номера сфер, входящих в группу, столбец 3 — суммарное координационное число Q группы, столбец 4 — среднее значение R для группы, последующие столбцы — отношения $w_i : w_{i+1}$ для разных m , вычисленные уже по средним значениям R в группах.

Методы определения w_i описаны в [13] и здесь рассматриваться не будут. Экспериментально будут определяться именно w_i по группам. В [13] в силу особенностей рассматриваемой там решетки граната не было необходимости объединять близкие сферы в группы. Отношения $(R_{i+1} : R_i)^m$ для соседних сфер там были велики, ошибки в определении w_i для соседних сфер малы и не препятствовали анализу. В случае LaF_3 , если определять значения w_i без укрупнения по группам, из-за близости соседних значений w_i и w_{i+1} ошибки измерения w_i не дадут возможности уверенно провести анализ.

Рассмотрим возможность определения мультиполюльности и величины микропараметра C_{DA} из экспериментально измеренных значений w_i . Пусть по кинетике определены групповые коэффициенты w_i и найдены их отношения $w_i : w_{i+1}$. Если эти отношения равны, например, 8.01, 3.08, 2.34 и т.д., то это (табл. 2) соответствует случаю $m = 6$ (диполь-дипольное взаимодействие), и $C_{DA} = C_6 = w_i R_i^6$. Если эти отношения равны 16.04, 4.49, 3.11 и т.д., то это соответствует случаю $m = 8$ (диполь-квадрупольное взаимодействие), и $C_{DA} = C_8 = w_i R_i^8$ и т.д. Для смеси мультиполюльностей ситуация более сложная. В [13] показано, что при необходимости учета вклада нескольких мультиполюльностей в общем случае скорость переноса может быть не равна сумме скоростей, соответствующих разным мультиполюльностям, а появляется дополнительный комбинационный член. Так, для случая, когда необходимо учитывать вклад только двух слагаемых (диполь-дипольного и диполь-квадрупольного), вероятность переноса возбуждения прини-

$$w(R) = C_6/R^6 + C_7/R^7 + C_8/R^8. \quad (16)$$

Здесь C_6/R^6 соответствует случаю, когда необходимо учитывать только диполь-дипольный перенос, C_8/R^8 — случаю только диполь-квадрупольного переноса. Можно показать, что для w_i , определяемого по (16), при достаточно общих условиях отношения $w_i : w_{i+1}$ будут лежать между значениями, указанными в табл. 2 для $m = 6$ и 8. Так, $8.01 \leq w_1 : w_2 \leq 16.04$. Отношения будут смещаться к той или иной границе в зависимости от соотношения величин C_6, C_7, C_8 и номера i . Все эти результаты легко обобщаются на случай, когда необходимо учитывать большее количество слагаемых.

Обратимся к экспериментальным результатам. В табл. 3 для некоторых из исследовавшихся концентраций x неодима приведены значения скоростей w_i (в μs^{-1}) и их отношения $w_i : w_{i+1}$. Здесь индекс y w означает номер группы, т.е. для анализа мы должны воспользоваться табл. 2 для групп сфер. Рассмотрим концентрацию $x = 0.047$. Отношения $w_2 : w_3 = 4.33$ и $w_3 : w_4 = 3$ находятся между значениями для $m = 6$ и 8 в табл. 2, при этом ближе к величинам, соответствующим $m = 8$. Если не принимать во внимание отношение $w_1 : w_2$, то следует признать в переносе существование суперпозиции диполь-дипольного и диполь-квадрупольного взаимодействий. Наличие более высоких мультипольностей не исключается, но, как показано в [13], вклад их должен быть незначителен. Близкие значения для этих отношений у концентраций $x = 0.113$ и 0.168. Основной же вывод, который следует из анализа отношений $w_2 : w_3, w_3 : w_4$ в табл. 3, состоит в том, что процесс переноса не описывается исключительно диполь-дипольным взаимодействием. Вероятно, по этой причине и расходятся значения C_{DA} , определенные по кинетике и через интеграл перекрытия. Заме-

Таблица 3

Экспериментально определенные значения скоростей и их отношения для разных концентраций

| i | x | | | | | | | | |
|---|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|
| | 0.023 | | 0.047 | | 0.113 | | 0.168 | | 0.244 |
| | w_i | $w_i : w_{i+1}$ | w_i | $w_i : w_{i+1}$ | w_i | $w_i : w_{i+1}$ | w_i | $w_i : w_{i+1}$ | w_i |
| 1 | 52.5 | 4.375 | 55 | 4.23 | 25 | 1.87 | 30 | 2.56 | 30 |
| 2 | 12 | | 13 | | 13.4 | | 11.7 | | |
| 3 | | | 3 | 3 | 3.2 | 4.19 | 2.7 | 4.33 | |
| 4 | | | | 3 | 3 | 2.91 | 3 | | |
| 4 | | | 1 | | 1.1 | | 0.9 | | |

Примечание. x — относительная концентрация ионов Nd^{3+} , w_i — скорость переноса между возбужденным ионом и невозбужденным ионом, находящимся в i -й группе сфер (экспериментальное значение дано в μs^{-1}).

Значения микропараметров переноса C_{DA} , вычисленных в предположении только диполь-дипольного (C'_6) и только диполь-квадрупольного взаимодействия (C'_8)

| i | $w_i, \mu s^{-1}$ | $C'_6 \cdot 10^{37}, \text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ | $C'_8 \cdot 10^{51}, \text{cm}^8 \cdot \text{s}^{-1}$ |
|-----|-------------------|---|---|
| 2 | 13 | 6.35 | 2.32 |
| 3 | 3 | 4.52 | 2.40 |
| 4 | 1 | 3.53 | 2.49 |

Примечание. w_i — скорость переноса между возбужденным ионов и невозбужденным ионом, находящимся в i -й группе сфер ($x = 0.047$), C'_6 и C'_8 — значение микропараметра C_{DA} , вычисленное в предположении только одной мультипольности ($m = 6$ и 8 соответственно).

тим также, что формула (1) пригодна только для случая одной мультипольности и не работает в случае смеси мультипольностей.

Уже отмечалось, что величины w_2, w_3, w_4 для разных концентраций близки друг другу и фактически их разброс укладывается в экспериментальные ошибки. Оставив пока в стороне вопрос о w_1 , рассмотрим величины w_2, w_3, w_4 . Предположим, что перенос исключительно диполь-дипольный, так что каждая из величин $w_i = C_6/R_i^6$ ($i = 2, 3, 4$), и найдем C_6 для значений $i = 2, 3, 4$. Эти значения для $x = 0.047$ приведены в табл. 4. Там же приведены значения C_8 , посчитанные в предположении, что перенос исключительно диполь-квадрупольный. Значения C_6 с ростом номера i убывают, значения C_8 возрастают. Косвенно это свидетельствует о том, что основной вклад в величины w_2, w_3, w_4 действительно вносят диполь-дипольное и диполь-квадрупольное взаимодействия. Действительно, пусть участвуют мультипольности с $m = 6$ и 8 . Строго говоря, $w(R)$ должно вычисляться по (16). Однако, как показано далее, вкладом слагаемого C_7/R^7 можно пренебречь, т.е.

$$w_i(R) = C_6/R_i^6 + C_8/R_i^8. \quad (17)$$

Значение микропараметра, которое было вычислено в предположении только одной мультипольности, будет снабжаться штрихом (именно эти значения приведены в табл. 4). Таким образом, C'_6 находится из соотношения

$$C'_6/R_i^6 = C_6/R_i^6 + C_8/R_i^8,$$

т.е.

$$C'_6 = C_6[1 + (C_8/C_6)(1/R_i^2)]. \quad (18)$$

Ясно, что с ростом номера сферы i и значения R_i величина C'_6 должна убывать, что и имеет место в табл. 4, и стремиться к истинному значению C_6 при $R \rightarrow \infty$. С другой стороны,

$$C'_8 = C_8[1 + (C_6/C_8)R_i^2], \quad (19)$$

т.е. с ростом R_i величины C'_8 должны возрастать (а их близость к истинному значению уменьшаться), что также имеет место в табл. 4. Очевидно $C'_6 > C_6$, а $C'_8 > C_8$.

$$w_i = C_6/R_i^6 + C_7/R_i^7 + C_8/R_i^8, \quad i = 2, 3, 4, \quad (20)$$

можно определить величины C_6, C_7, C_8 . Вычисленные по данным табл. 3 для концентрации $x = 0.047$, они имеют значения

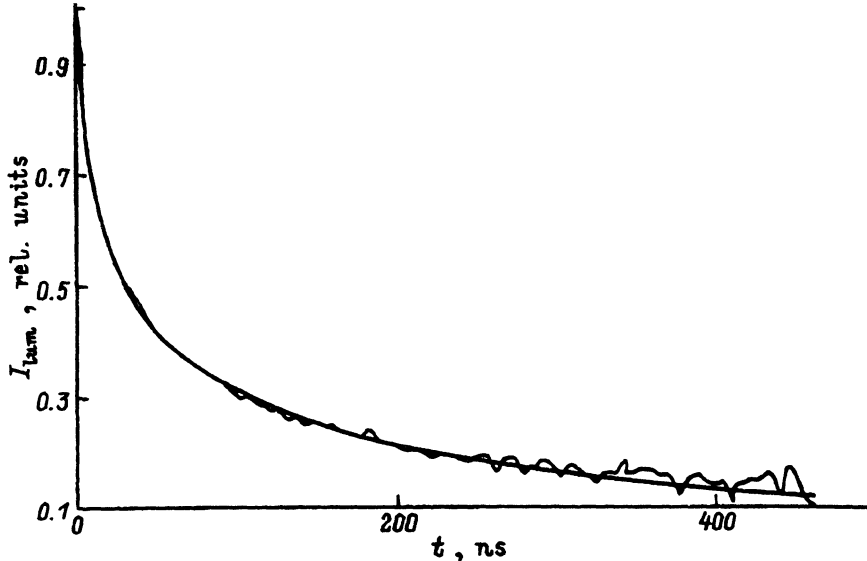
$$\begin{aligned} C_6 &\approx 0.5 \cdot 10^{-37} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}, \\ C_7 &\approx 0.82 \cdot 10^{-46} \text{ см}^7 \cdot \text{с}^{-1}, \\ C_8 &\approx 2.31 \cdot 10^{-51} \text{ см}^8 \cdot \text{с}^{-1}. \end{aligned} \quad (21)$$

Вклад от C_7/R_i^7 в (20) на 1–2 порядка меньше вкладов от других слагаемых, и им можно пренебречь. Вклад диполь-квадрупольного механизма является преобладающим на начальных сферах. Из решения уравнения $C_6/R_i^6 = C_8/R_i^8$ относительно i можно найти номер сферы, на которой происходит сравнение диполь-дипольного и диполь-квадрупольного вкладов. Оказалось, что сравнение происходит на 122–123 неукрупненных сферах, что соответствует 686 узлам решетки. Таким образом, чтобы для концентрации $x = 0.047$ выйти на область, где преобладает диполь-дипольный перенос, нужно произвести измерения амплитуды вплоть до значений порядка $(1-x)^{686} \sim 10^{-15}$, что не реально. Во временной области это соответствует миллисекундному диапазону и существенно превышает диапазон измерений (около $0.5 \mu\text{s}$), проведенных в [1,2]. Таким образом, приведенное в [1,2] значение C_{DA} для диполь-дипольного взаимодействия, вычисленное по кинетике, не соответствует тому временному диапазону, в котором можно считать справедливой формулу (1) для $m = 6$. Что же касается величины C_{DA} для случая диполь-квадрупольного взаимодействия, то в [1] оно определено в том временном диапазоне, в котором диполь-квадрупольный вклад в перенос существенно превышает диполь-дипольный, и значение, полученное в [1], незначительно отличается от значения C_8 , полученного в данной работе ($4.0 \cdot 10^{-51}$ и $2.13 \cdot 10^{-51} \text{ см}^8 \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно).

Помимо рассмотренного канала кроссрелаксации ${}^4G_{7/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$ существуют и другие спектральные каналы кроссрелаксации, вклад которых, как отмечалось в [2], может быть сравнимым с вкладом этого канала. По экспериментальной кинетике распада определяются суммарные по всем каналам скорости w_i и микропараметры C_{DA} . Поэтому приведенные в табл. 3 значения w_i соответствуют суммарной скорости, а значения C_6, C_7, C_8 в (21) — сумме микропараметров по отдельным спектральным каналам.

Заметим, что даже небольшие изменения значений w_i , возникающие из-за ошибок измерения, могут привести к существенным изменениям величин C_k , определяемых из решения системы (20). Поэтому к числовым значениям, приведенным в (21), следует относиться как к оценочным.

По полученным значениям параметров можно построить теоретическую кинетику и сравнить ее с экспериментальной. На рисунке



Сравнение экспериментальной и теоретической кинетики, рассчитанной по (11), для концентрации ионов Nd^{3+} $x = 0.047$.

приведены экспериментальная кинетики для концентрации $x = 0.047$ и теоретическая, рассчитанная по формуле (11). Первые коэффициенты w_i взяты из табл. 3, остальные рассчитывались по формуле (16) для значений C_k , приведенных в (21). При расчете учитывался перенос на 28 неукрупненных сфер, что соответствует 128 узлам лантановой подрешетки. При построении кривых был исключен сомножитель $\exp(-t/\tau)$, учитывающий внутрицентровый излучательный и безызлучательный распад уровня ${}^4G_{7/2}$ в отсутствие межионного взаимодействия; значение τ принималось равным 110.5 ns [1]. Как видно, совпадение теоретической кривой с экспериментальной является весьма удовлетворительным.

Вернемся к вероятностям w_1 (табл. 3). Отношение $w_1:w_2 = 4.23$ для $x = 0.047$, для более высоких концентраций это отношение еще меньше. Из табл. 2 следует, что такое отношение не может быть обеспечено даже диполь-дипольным взаимодействием, а тем более высшими мультипольностями. Можно было бы предположить, что здесь существен вклад обменного взаимодействия. Однако анализ показывает, что причина, по всей видимости, в другом. Так, значения отношений $w_1:w_2$ меньше отношений $w_2:w_3$ для всех концентраций. Если предположить, что в переносе участвуют и обменное, и мультипольное взаимодействия (или только одно из них), то скорость переноса как суперпозиция монотонно убывающих функций будет также монотонно убывающей функцией расстояния R с монотонной производной, стремящейся к нулю при $R \rightarrow \infty$. Разность значений $R_3 - R_2$ в нашем случае меньше, чем $R_2 - R_1$. По этим причинам отношение $w_2:w_3$ должно быть меньше отношения $w_1:w_2$, ситуация же в табл. 3 обратная. Поэтому привлечение обменного взаимодействия для объяснения отношения $w_1:w_2$ не решает проблемы, хотя присутствие его не исключается.

Среднее число ионов n в первой группе сфер в зависимости от концентрации x

| | | | | | |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|
| x | 0.023 | 0.047 | 0.113 | 0.168 | 0.24 |
| n | 0.276 | 0.564 | 1.356 | 2.016 | 2.928 |

П р и м е ч а н и е. x — относительная концентрация ионов Nd^{3+} , n — среднее число ионов Nd^{3+} в первой группе сфер для данной концентрации.

Как видно из табл. 3, для вероятностей w_1 имеет место сильная зависимость от концентрации. Подобная зависимость была обнаружена ранее и для кристаллов гранатов [13]. Качественно факт зависимости w_1 от концентрации x может быть объяснен изменением локального кристаллического поля с изменением концентрации неодима, а наиболее существенно это должно проявляться для ближайших соседей, т.е. для ионов с соседями в первой координационной сфере, и таким образом влиять на w_1 . В первой группе сфер 12 мест. Пользуясь биномиальным распределением в предположении случайной и равновероятной возможности для иона Nd^{3+} занять любое из 12 мест, определим для наших концентраций x математическое ожидание, т.е. среднее число \bar{n} ионов Nd^{3+} в первой группе сфер вокруг возбужденного иона. Эти значения приведены в табл. 5. Для первых двух концентраций ($x = 0.023$ и 0.047) эта величина меньше единицы, для остальных ($x = 0.113, 0.168, 0.24$) больше. Изменение значения w_1 в табл. 3 как раз и соответствует этому случаю: для первых двух концентраций $w_1 \sim 50 \mu\text{s}^{-1}$, для остальных $w_1 \sim 25 \mu\text{s}^{-1}$. Эта корреляция качественно подтверждает высказанное выше предположение о возможной зависимости w_1 от концентрации.

Результаты теории Ферстера [6,7], как известно, справедливы для случая постоянного локального кристаллического поля для взаимодействующих ионов. Считая, что для расстояний, соответствующих второй, третьей и т.д. укрупненным сферам, это справедливо, мы пользуемся значениями w_2, w_3, w_4 в табл. 2 для анализа мультипольностей. Для ионов в первой сфере, по нашему мнению, кристаллическое поле отличается от кристаллического поля остальных сфер существенно, поэтому значение w_1 для анализа мультипольности не используется.

Таким образом показано, что кроссрелаксационный распад уровня ${}^4G_{7/2}$ иона Nd^{3+} в кристалле $\text{LaF}_3\text{-Nd}^{3+}$ происходит с участием диполь-квадрупольного и диполь-дипольного механизмов. При этом вклад диполь-квадрупольного механизма является преобладающим для большого количества (порядка сотни) начальных сфер.

Данная работа стала возможной благодаря частичной поддержке Международного научного фонда (грант № M2E000), а также благодаря частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 94-02-03884а).

- [1] Басиев Т.Т., Орловский Ю.В. ЖЭТФ **96**, 6 (12), 1965 (1989).
- [2] Басиев Т.Т., Орловский Ю.В. Тр. ИОФАН **46**, 65 (1994).
- [3] Ynokuti M., Hirayama F. J. Chem. Phys. **46**, 1978 (1965).
- [4] Свешников Б.Я., Ширков В.И. Опт. и спектр. **12**, 576 (1962).
- [5] Алимов О.К., Ашуров М.Х., Басиев Т.Т., Кирпиченкова Е.О., Муравьев В.В. Тр. ИОФАН **9**, 50 (1987).
- [6] Von Förster Th. Ann. Phys. **2**, 1-2, 55 (1953).
- [7] Dexter D.L. J. Chem. Phys. **21**, 5, 836 (1953).
- [8] Бодунов Е.Н., Ермолаев В.Л., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л. (1977). 311 с.
- [9] Каминский А.А. Лазерные кристаллы. М. (1977). 256 с.
- [10] Саун В.П. ФТТ **14**, 8, 2199 (1972).
- [11] Голубов С.И., Конобеев Ю.В. ФТТ **13**, 11, 3185 (1971).
- [12] Бурштейн А.И. ЖЭТФ **84**, 6, 2001 (1983).
- [13] Басиев Т.Т., Орловский Ю.В., Остроумов В.Г., Привис Ю.С., Шербаков И.А. Квантовая электрон. **8**, 3 (1995).
- [14] Mansmann Von M. Z. Kristallogr. **122**, 375 (1965).
- [15] International Tables for x-ray crystallography. Birmingham (1952). V. 1. 346 p.