Теория электронно-колебательных оптических спектров примесных центров при нарушении „кондоновского“ приближения

© О.В. Соловьев

Казанский государственный университет,
Казань, Россия

E-mail: oleg.solovyev@mail.ru

(Поступила в Редакцию 23 марта 2009 г.
В окончательной редакции 31 августа 2009 г.)

В рамках адиабатического приближения получены выражения для „некондоновских“ производящих функций поглощения и люминесценции оптических центров в кристаллах при нулевой температуре. Решение уравнения Шредингера для электронной подсистемы рассматривалось в первом порядке теории возмущений по электронно-колебательному взаимодействию, линейному по нормальным координатам колебательной подсистемы. „Некондоновская“ формфункция оптического перехода получена в виде оператора свертки, действующего на нормированную „кондоновскую“ формфункцию. Доказано, что если оптический переход запрещен в „кондоновском“ приближении по симметрии, то в „некондоновской“ формфункции отсутствует бесфононная линия, а „некондоновские“ формфункции поглощения и люминесценции симметричны.

Работа была поддержана грантом РФФИ № 09-02-00930 и Министерством образования и науки РФ (проекты РНП 2.1.1.7348 и 2.1.1/2985).

1. Введение

Целью настоящего теоретического исследования является вывод и анализ формул для расчета формы электронно-колебательных оптических спектров слаборазрешенных переходов в примесных центрах в диэлектрических кристаллах. Для корректного описания спектров слаборазрешенных переходов необходимо выйти за рамки „кондоновского“ приближения. Моменты формфункции оптического перехода при нарушении „кондоновского“ приближения были рассмотрены, например, в работах [1–3] (в частности, было отмечено нарушение зеркальной симметрии полос поглощения и люминесценции), однако аналитическое выражение для формы электронно-колебательной полосы в литературе отсутствует.

Постановка задачи обусловлена необходимостью интерпретации межконфигурационных $4f^n$–$4f^{n-1}5d$-спектров поглощения (возбуждения) и люминесценции „тяжелых“ редкоземельных ионов ($n > 7$), для которых переходы между основными состояниями $4f^n$- и $4f^{n-1}5d$-конфигураций запрещены по спину. Так, например, в спектрах возбуждения и люминесценции кристалла $LiYF_4:Lu^{3+}$, обусловленных переходами между $^1S_0$-состоянием основной конфигурации $4f^{14}$ и нижними электронно-колебательными подуровнями конфигурации $4f^{13}5d$ иона Lu^{3+}, не наблюдается бесфононная линия [4]. Эта особенность спектров получила объяснение в настоящей работе.

Настоящая работа основывается на адиабатическом приближении. Только в рамках адиабатического приближения можно вычислить форму оптических спектров, обусловленную взаимодействием с кристаллическими колебаниями с дисперсией. В работе приняты также следующие упрощающие предположения: кристаллическая матрица прозрачна в исследуемой области спектра; концентрация примесных оптических центров мала, и кооперативными эффектами, обусловленными взаимодействием между центрами, можно пренебречь.

Рассматривается следующий гамильтониан примесно-колебательной системы [2]:

$$H = H_e + H_{\text{int}} + H_{\text{vib}}. \tag{1}$$

Здесь H_e — гамильтониан оптических электронов примесного парамагнитного центра, включающий энергию взаимодействия электронов со статическим кристаллическим полем (совокупность координат оптических электронов примесного иона относительно его ядра обозначим через $\mathbf{r}$), H_{vib} — гамильтониан колебательной подсистемы, H_{int} — гамильтониан электронно-колебательного взаимодействия. Гамильтониан H_{vib} рассматривается в гармоническом приближении

$$H_{\text{vib}} = \sum_{\chi} \frac{\hbar\omega_\chi}{2} \left(q_\chi^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_\chi^2} \right), \tag{2}$$

где q_χ — вещественные безразмерные нормальные координаты колебательной подсистемы (совокупность нормальных координат будем обозначать q), ω_χ — соответствующие им частоты. Постулируется наличие механизма релаксации колебательной подсистемы, причем время релаксации считается малым по сравнению со временем жизни возбужденных электронных состояний. Для упрощения последующих выкладок введем обозначение для оператора кинетической энергии колебательной подсистемы $T_{\text{vib}} = -\sum_{\chi} \hbar\omega_\chi/2\partial^2/\partial q_\chi^2$.

Рассматривается линейный по нормальным координатам колебательной подсистемы гамильтониан электронно-колебательного взаимодействия

$$H_{\mathrm{int}} = \sum_{\chi} v_{\chi} q_{\chi}, \tag{3}$$

где v_{χ} — эрмитовы электронные операторы, обладающие размерностью энергии. Таким образом, частотный эффект в настоящей работе не учитывается.

2. Производящая функция оптического перехода в „кондоновском" приближении

Рассмотрим форму низкотемпературных (в начальном состоянии перехода числа заполнения фононов равны нулю) оптических спектров, считая известными параметры гамильтониана (1), а также собственные значения и собственные функции гамильтониана H_e

$$H_e \psi_n^0(\mathbf{r}) = E_n^0 \psi_n^0(\mathbf{r}). \tag{4}$$

Пусть $\psi_n(\mathbf{r}, q)$ (далее также используется обозначение $|n\rangle$, $\psi_n^0(\mathbf{r}) = |n^0\rangle$) есть n-е решение электронного уравнения Шредингера при фиксированной конфигурации колебательной подсистемы

$$\left(H_e + H_{\mathrm{int}} + \sum_{\chi} \frac{\hbar\omega_{\chi}}{2} q_{\chi}^2\right)\psi_n(\mathbf{r}, q) = U_n(q)\psi_n(\mathbf{r}, q). \tag{5}$$

Точную собственную функцию $\psi(\mathbf{r}, q)$ гамильтониана (1) можно представить в виде разложения

$$\psi(\mathbf{r}, q) = \sum_{n} \psi_n(\mathbf{r}, q)\Phi_n(q), \tag{6}$$

причем функции $\Phi_n(q)$ удовлетворяют системе дифференциальных уравнений

$$\sum_{n'} \langle n|H|n'\rangle\, \Phi_{n'}(q) = E\Phi_n(q). \tag{7}$$

В адиабатическом приближении учитываются только диагональные по электронным состояниям матричные элементы гамильтониана H. Тогда система уравнений (7) превращается в набор независимых уравнений Шредингера для колебательной подсистемы. При решении электронного уравнения (5) будем рассматривать функции $\psi_n(\mathbf{r}, q)$, содержащие q_{χ} только в степени 0 и 1; тогда получим уравнение для колебательной подсистемы [2]

$$\big(U_n(q) + T_{\mathrm{vib}}\big)\Phi_n(q) = E\Phi_n(q). \tag{8}$$

Найдем приближенные решения уравнений (5) и (8). Уравнение (5) будем решать по теории возмущений, считая возмущением гамильтониан H_{int} (метод Кубо–Тоедзава [1]). В нулевом порядке (5) сводится к (4). Вычислив адиабатический потенциал $U_n(q)$ в первом порядке по возмущению и подставив результат в (8), получим вновь гамильтониан системы независимых гармонических осцилляторов с теми же частотами колебаний, но со смещенными положениями равновесия, обозначим его как H_{vib}^n

$$U_n(q) + T_{\mathrm{vib}} = E_n^0 - \sum_{\chi} \frac{\hbar\omega_{\chi}}{2} q_{\chi n}^2 + H_{\mathrm{vib}}^n, \tag{9}$$

где новые положения равновесия равны

$$q_{\chi n} = -\frac{\langle n^0|v_{\chi}|n^0\rangle}{\hbar\omega_{\chi}}. \tag{10}$$

Найдем из (5) электронную волновую функцию в первом порядке по возмущению H_{int}

$$\psi_n^1(\mathbf{r}, q) = \psi_n^0(\mathbf{r}) + \sum_{c \neq n} \frac{\sum_{\chi}\langle c^0|v_{\chi}|n^0\rangle q_{\chi}}{E_n^0 - E_c^0}\, \psi_c^0(\mathbf{r}). \tag{11}$$

Рассмотрим переход из электронного состояния a в электронное состояние b при поглощении примесно-колебательной системой кванта электромагнитного излучения. Пусть d — проекция электрического дипольного момента примесного центра на направление поляризации фотона (приводимые далее выражения можно легко обобщить на случай мультипольного излучения). Зависимость коэффициента поглощения от частоты определяется формфункцией [2]

$$F_{ab}^{\mathrm{abs}}(\Omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{\mathrm{ab}}^{(\mathrm{abs})}(t)\exp(-i\Omega t)dt, \tag{12}$$

где $I_{\mathrm{ab}}^{(\mathrm{abs})}(t)$ — производящая функция поглощения, равная в адиабатическом приближении

$$I_{\mathrm{ab}}^{(\mathrm{abs})}(t) = \left\langle \langle a|d|b\rangle \exp\!\left(\frac{it}{\hbar} H_{\mathrm{vib}}^b\right)\langle b|d|a\rangle \exp\left(-\frac{it}{\hbar} H_{\mathrm{vib}}^a\right)\right\rangle_a \times \exp(it\Omega_{ba}), \tag{13}$$

где $\langle\ldots\rangle_a$ означает температурное усреднение по состояниям колебательной подсистемы в электронном состоянии a; $\Omega_{ba} = (E_b^0 - E_a^0)/\hbar + \sum_{\chi}\omega_{\chi}(q_{\chi a}^2 - q_{\chi b}^2)/2$ — частота бесфононной линии.

Будем считать, что при моделировании оптического перехода можно пренебречь электронно-колебательным взаимодействиям в нижнем по энергии состоянии. На практике это приближение с хорошей точностью выполняется в случае межконфигурационных оптических переходов, например $4f^n$–$4f^{n-1}5d$. Тогда можно положить в (13) $|a\rangle = |a^0\rangle$ и $q_{\chi a} = 0$. Далее нужно выбрать приближение, в котором вычисляется функция электронного состояния b. В „кондоновском" приближении рассматривается статическая электронная волновая функция при фиксированных значениях колебательных координат. Тогда матричный элемент оператора d выносится за знак усреднения по состояниям колебательной подсистемы. Положив $|b\rangle = |b^0\rangle$ и вводя обозначение $\langle a^0|d|b^0\rangle = d^0_{ab}$, получим „кондоновскую" производящую функцию поглощения [5]

$$I^{\mathrm{cond(abs)}}_{ab}(t) = |d^0_{ab}|^2 \exp\Bigg(it\Omega_{ba} - \sum_\chi \frac{1}{2} q^2_{\chi b} + \sum_\chi \frac{1}{2} q^2_{\chi b} \exp(i\omega_\chi t)\Bigg) = |d^0_{ab}|^2 I^{0(\mathrm{abs})}_{ab}(t), \quad (14)$$

где введена нормированная „кондоновская" производящая функция поглощения $I^{0(\mathrm{abs})}_{ab}(t)$, которой отвечает нормированная на 2π „кондоновская" формфункция поглощения $F^{0(\mathrm{abs})}_{ab}(\Omega)$. В „кондоновском" приближении формфункции поглощения и люминсценции зеркально-симметричны

$$I^{0(\mathrm{lum})}_{ba}(t) = I^{0(\mathrm{abs})}_{ab}(-t) \exp(2it\Omega_{ba}),$$

$$F^{0(\mathrm{lum})}_{ba}(\Omega) = F^{0(\mathrm{abs})}_{ab}(2\Omega_{ba} - \Omega). \quad (15)$$

3. Производящая функция оптического перехода при нарушении „кондоновского" приближения

Рассмотрим динамическую волновую функцию (11) для электронного состояния b. Соответствующие производящую функцию и формфункцию маркируем индексом 1. Вычислим производящую функцию поглощения

$$I^{1(\mathrm{abs})}_{ab}(t) = \Bigg\langle \Big(d^0_{ab} + \sum_\chi \gamma^{ab^*}_\chi q_\chi\Big) \exp\Big(\frac{it}{\hbar} H^b_{\mathrm{vib}}\Big) \times \Big(d^{0*}_{ab} + \sum_\chi \gamma^{ab}_\chi q_\chi\Big) \exp\Big(-\frac{it}{\hbar} H^a_{\mathrm{vib}}\Big)\Bigg\rangle_a \exp(it\Omega_{ba}),$$

$$\gamma^{ab}_\chi = \sum_{c\neq b} \frac{\langle b^0|v_\chi|c^0\rangle}{E^0_b - E^0_c} d^0_{ca}. \quad (16)$$

При вычислении температурных средних по состояниям колебательной подсистемы перейдем к представлению вторичного квантования и будем пользоваться методом Фейнмана распутывания операторов [5,6]. При нулевой температуре можно записать

$$I^{1(\mathrm{abs})}_{ab}(t) = K^{(\mathrm{abs})}_{ab}(t) I^{0(\mathrm{abs})}_{ab}(t) \quad (17)$$

и аналогично для обратного оптического перехода — спонтанного излучения $b \to a$

$$I^{1(\mathrm{lum})}_{ba}(t) = K_{ab(\mathrm{lum})}(t) I^{0(\mathrm{lum})}_{ba}(t). \quad (18)$$

Здесь введены функции

$$K^{(\mathrm{abs})}_{ab(\mathrm{lum})}(t) = \Big|d^0_{ab} + \sum_\chi \frac{1}{2}\gamma^{ab^*}_\chi q_{\chi b}\Big|^2 \mp 2\sum_\chi \exp(\pm i\omega_\chi t) \times \mathrm{Re}\Big(\frac{1}{2}\gamma^{ab}_\chi q_{\chi b}\Big(d^0_{ab} + \sum_{\chi'} \frac{1}{2}\gamma^{ab^*}_{\chi'} q_{\chi' b}\Big)\Big) + \sum_{\chi,\chi'} \exp(\pm i(\omega_\chi + \omega_{\chi'})t) \frac{1}{2}\gamma^{ab^*}_\chi q_{\chi b} \frac{1}{2}\gamma^{ab}_{\chi'} q_{\chi' b} + \sum_\chi \frac{1}{2}|\gamma^{ab}_\chi|^2 \exp(\pm i\omega_\chi t), \quad (19)$$

где верхние знаки берутся для поглощения, а нижние — для люминесценции. Таким образом, асимметрия поглощения и люминесценции заключается в смене знака второго слагаемого в $K_{ab(\mathrm{lum})}(t)$ по сравнению с $K^{(\mathrm{abs})}_{ab}(t)$.

Следует отметить, что функция $I^{1(\mathrm{abs})}_{ab}(t)$ (при условии $d^0_{ab} = 0$) и функция $I^{1(\mathrm{lum})}_{ba}(t)$ (при условии $d^0_{ab} + \sum_\chi \gamma^{ab^*}_\chi q_{\chi b} = 0$) после переобозначений постоянных переходят соответственно в производящие функции безызлучательных переходов $a \to b$ и $b \to a$ [7]. Можно также показать, что первые три члена разложения $K^{(\mathrm{abs})}_{ab}(t)$ в ряд по t совпадают с соответствующими членами ряда, приведенного в работе [1].

Зная производящую функцию перехода, можно легко вычислить моменты соответствующей формфункции. Нулевой и первый моменты $F^{1(\mathrm{abs})}_{ab}(\Omega)$ и $F^{1(\mathrm{lum})}_{ba}(\Omega)$ приводятся (с некоторыми опечатками) в работе [2] при условии равенства нулю величины $d^0_{ab} + \sum_\chi \gamma^{ab^*}_\chi q_{\chi b}$ — матричного элемента оператора d на функции нулевого приближения $\psi^0_a(r)$ и функции $\psi^1_b(\mathbf{r}, q_{\chi b})$, вычисленной при равновесных для электронного состояния b значениях колебательных координат. Следует, однако, отметить, что величины γ^{ab}_χ и $q_{\chi b}$ в [2] имеют несколько иной смысл. В работе [2] для решения электронного уравнения Шредингера (5) используется метод Пекара–Кривоглаза, согласно которому функцией нулевого приближения в уравнении (5) считается функция $\psi_n(\mathbf{r}, q_{\chi n})$, вычисленная при значениях колебательных координат $q_{\chi n}$, при которых достигается точный минимум адиабатического потенциала. На практике для нахождения такой функции пришлось бы решать сложную самосогласованную задачу, поскольку величина $q_{\chi n}$ в свою очередь определяется значением диагонального матричного элемента оператора v_χ на функции $\psi_n(\mathbf{r}, q_{\chi n})$ (ср. (10)).

Отметим, что для перехода, запрещенного в „кондоновском" приближении, становится существенным выбор статической „кондоновской" электронной функции, и нужно указывать, какая именно величина равна нулю: d^0_{ab} (как это принято в настоящей работе) или $d^0_{ab} + \sum_\chi \gamma^{ab^*}_\chi q_{\chi b}$ (как в [2]).

4. Форма „некондоновской“ полосы оптического перехода

Введем комплексную функцию положительной частоты, индексы которой соответствуют четырем электронным состояниям b_i, $i = 1, \dots, 4$, являющимся собственными состояниями гамильтониана H_e

$$D_{b_1b_2b_3b_4}(\omega) = \operatorname{Im} G^a_{\langle b_1^0|H_{\text{int}}|b_2^0\rangle, \langle b_3^0|H_{\text{int}}|b_4^0\rangle^*}(\omega). \qquad (20)$$

Знак мнимой части в этой формальной записи следует относить к опережающей функции Грина [8] для эрмитовых колебательных операторов; комплексные же коэффициенты — матричные элементы электронных операторов — выносятся за знак мнимой части.

Очевидны свойства симметрии введенной функции

$$D_{b_1b_2b_3b_4}(\omega) = D_{b_4b_3b_2b_1}(\omega), \quad D^*_{b_1b_2b_3b_4}(\omega) = D_{b_3b_4b_1b_2}(\omega), \qquad (21)$$

Нормированную „кондоновскую“ производящую функцию поглощения $a \to b$ (см. (14)) можно записать в виде

$$I_{ab}^{0(\text{abs})}(t) = \exp\left(\frac{it}{\hbar}\left(E_b^0 - E_a^0 - \frac{1}{\pi}\int_0^{\omega_{\max}} D_{bbbb}(\omega)\,\frac{d\omega}{\omega}\right)\right.$$
$$\left. + \frac{1}{\pi\hbar}\int_0^{\omega_{\max}} D_{bbbb}(\omega)(\exp(i\omega t) - 1)\frac{d\omega}{\omega^2}\right), \qquad (22)$$

где $\omega_{\max}$ — максимальная частота колебаний.

Введем распределения

$$\varphi_{ab}(\omega) = \sum_{c \neq b} \frac{d_{ac}^0}{E_b^0 - E_c^0}\,\frac{1}{\pi\omega}\,D_{cbbb}(\omega), \qquad (23)$$

$$f_{ab}(\omega) = \sum_{c,c' \neq b} \frac{\hbar}{\pi}\,\frac{d_{ac}^0 d_{ac'}^{0*}}{(E_b^0 - E_c^0)(E_b^0 - E_{c'}^0)}\,D_{cbc'b}(\omega). \qquad (24)$$

Распределение $f_{ab}(\omega)$ — вещественное и положительное; распределение $\varphi_{ab}(\omega)$ — комплексное, его фаза зависит от выбора фазы функций $|a^0\rangle$ и $|b^0\rangle$.

Найдем преобразования Фурье полученных нами производящих функций $I_{ab}^{1(\text{abs})}(t)$ и $I_{ba}^{1(\text{lum})}(t)$ (см. (17)–(19)) и выразим результат через нормированную „кондоновскую“ формфункцию для того же перехода

$$F^1(\Omega) = F^0(\Omega)\left|d_{ab}^0 - \int \varphi_{ab}(\omega)d\omega\right|^2$$
$$\pm 2\operatorname{Re}\left(d_{ab}^{0*} - \int\varphi_{ab}(\omega')^*d\omega'\right)\left(\int F^0(\Omega \mp \omega)\varphi_{ab}(\omega)d\omega\right)$$
$$+ \iint F^0(\Omega \mp \omega \mp \omega')\varphi_{ab}(\omega)\varphi_{ab}(\omega')^* d\omega d\omega'$$
$$+ \int F^0(\Omega \mp \omega) f_{ab}(\omega)d\omega. \qquad (25)$$

Здесь верхние знаки связывают $F_{ab}^{1(\text{abs})}(\Omega)$ и $F_{ab}^{0(\text{abs})}(\Omega)$, а нижние — $F_{ba}^{1(\text{lum})}(\Omega)$ и $F_{ba}^{0(\text{lum})}(\Omega)$. Все интегралы в (25) берутся в пределах от нуля до $\omega_{\max}$. При условии $d_{ab}^0 = 0$ (т.е. для запрещенного перехода $a \leftrightarrow b$) равенство (25) переходит в формулу, опубликованную нами ранее [4]. Следует отметить, что в формуле (10) работы [4], аналогичной формуле (24) настоящей работы, содержится опечатка: напечатано $D_{cbc'b}(\omega)$, следует читать $D_{c'bcb}(\omega)$.

Можно записать соотношения (25) более компактно. Для функции $\xi(x)$, определенной при положительных значениях аргумента, введем операторы ρ_ξ^- и ρ_ξ^+, которые при действии на произвольную функцию $\vartheta(y)$ дают ее свертку с $\xi(x)$: $\rho_\xi^\pm[\vartheta(y)] = \int_0^{+\infty} \xi(x)\vartheta(y \pm x)dx$. В частности, $\rho_\xi^\pm[1] = \int_0^{+\infty} \xi(x)dx$. По определению будем считать, что $\rho_\xi^{\pm^*} = \rho_{\xi^*}^\pm$. Тогда (25) запишется в виде

$$F^1(\Omega) = \left(|d_{ab}^0 - \rho_{\varphi_{ab}}^\mp[1] \pm \rho_{\varphi_{ab}}^\mp|^2 + \rho_{f_{ab}}^\mp\right)[F^0(\Omega)], \qquad (26)$$

где вновь верхние знаки берутся для поглощения, а нижние — для люминесценции.

Форма „некондоновской“ полосы оказывается зависящей от выбора основного электронного состояния a, несмотря на то что взаимодействие с колебаниями в состоянии a не учитывается. Первое слагаемое в (25) — „кондоновская“ формфункция перехода с весом $|d_{ab}^0 - \int \varphi_{ab}(\omega)d\omega|^2$. Это единственное слагаемое, в котором сохраняется бесфононная линия. В последующих слагаемых бесфононная линия сворачивается со спектральными распределениями $f_{ab}(\omega)$ и $\varphi_{ab}(\omega)$; можно, однако, с большой долей уверенности утверждать, что именно от свертки с бесфононной линией в основном появляется колебательная структура, отличающая форму прочих слагаемых в (25) от гауссовой. Последнее слагаемое в (25) — единственное, содержащее распределение $f_{ab}(\omega)$ — симметрично входит в спектры поглощения и люминесценции. Таким образом, от распределения $f_{ab}(\omega)$ не зависят ни наличие или отсутствие в спектре бесфононной линии, ни нарушение или сохранение зеркальной симметрии.

Выясним физический смысл распределений $\varphi_{ab}(\omega)$ и $f_{ab}(\omega)$. Вещественный матричный элемент $\langle b^0|H_{\text{int}}|b^0\rangle$ естественно интерпретировать как динамическое возмущение энергии электронного состояния b (см. (5)); это возмущение обозначим $\delta E_b(q)$, явно указывая на зависимость от колебательных переменных. Форма „кондоновской“ полосы выражается через функцию Грина $D_{bbbb}(\omega) = \operatorname{Im} G^a_{\delta E_b(q), \delta E_b(q)}(\omega)$. Далее обозначим $\delta d_{ab}(q) = \langle a^0|d|\delta b(q)\rangle$, где $|\delta b(q)\rangle$ — динамическое возмущение волновой функции состояния b (второе слагаемое в (11)). С оговоркой о формальной записи знака мнимой части можно представить распределение $\varphi_{ab}(\omega)$ и $f_{ab}(\omega)$ в следующем виде:

$$\varphi_{ab}(\omega) = \frac{1}{\pi\omega}\operatorname{Im} G^a_{\delta d_{ab}(q), \delta E_b(q)}(\omega), \qquad (27)$$

$$f_{ab}(\omega) = \frac{\hbar}{\pi}\operatorname{Im} G^a_{\delta d_{ab}(q), \delta d_{ab}(q)^*}(\omega). \qquad (28)$$

5. Теоретико-групповой анализ свойств „некондоновской“ полосы

Пусть G_0 — точечная группа симметрии гамильтониана H_e. Гамильтониан электронно-колебательного взаимодействия H_{int} можно выразить через симметризованные смещения $Q_{\Gamma\gamma}$ ионов кристаллической решетки, преобразующиеся по неприводимым представлениям группы G_0 (γ — строка неприводимого представления Γ).

Рассмотрим электронное состояние b. Пусть электронные функции уровня, которому принадлежит состояние b, преобразуются по неприводимому представлению Γ^b (сам уровень для краткости также будем обозначать Γ^b). В рамках адиабатического приближения мы учитываем взаимодействие только с колебаниями, адиабатическими для данного уровня. Таковыми являются полносимметричные колебания, преобразующиеся по тождественному представлению Γ_1, и колебания, преобразующиеся по представлениям Γ, не содержащимся в $[\Gamma^b \times \Gamma^b]^K$. Здесь K означает симметичную часть прямого произведения представления самого на себя, если H_e — гамильтониан четного числа электронов, и антисимметричную часть, если H_e — гамильтониан нечетного числа электронов.

Ясно, что только взаимодействие с полносимметричными колебаниями вносит вклад в форму „кондоновской“ полосы, вычисляемую как преобразование Фурье производящей функции (22). Операторы взаимодействия с неполносимметричными адиабатическими колебаниями имеют нулевые матрицы в пространстве состояний уровня Γ^b, однако способны примешивать к состоянию b электронные состояния других уровней и потому вносят вклад, часто определяющий, в форму „некондоновской“ полосы.

Рассмотрим распределение $\varphi_{ab}(\omega)$ (23). В силу диагональности мнимых частей кристаллических функций Грина по индексам неприводимых представлений сумма по состояниям c в (23) ограничена состояниями той же симметрии, что и состояние b.

Пусть переход $a \leftrightarrow b$ запрещен в „кондоновском“ приближении по симметрии ($d^0_{ab} = 0$). Для такого перехода на основании указанного выше распределение $\varphi_{ab}(\omega)$ будет равно нулю. Равенство нулю d^0_{ab} и распределения $\varphi_{ab}(\omega)$ означает, что равно нулю первое слагаемое формы „некондоновской“ полосы (25) — единственное, содержащее „кондоновскую“ формфункцию перехода, не свернутую с некоторым спектральным распределением. Таким образом, мы можем сделать вывод о том, что в „неконодоновской“ формфункции запрещенного по симметрии оптического перехода (как поглощения, так и люминесценции) отсутствует бесфононная линия. Это свойство может служить качественным критерием для интерпретации экспериментальных данных.

Очевидно и другое следствие равенства нулю распределения $\varphi_{ab}(\omega)$: „некондоновские“ формфункции поглощения и люминесценции запрещенного по симметрии перехода оказываются симметричны друг другу. В правой части формулы (25) не равным нулю может быть только последнее — симметричное — слагаемое, содержащее распределение $f_{ab}(\omega)$.

Выясним условия, при которых неотрицательное распределение $f_{ab}(\omega)$ отлично от нуля для запрещенного по симметрии перехода. Для этого должно найтись такое состояние c (Γ^c неэквивалентно Γ^b), для которого выполняются следующие условия.

1) $d^0_{ac} \neq 0$, т. е. примешивание состояния c к состоянию b способно разрешить переход $a \leftrightarrow b$.

2) В разложении гамильтониана электронно-колебательного взаимодействия по симметризованным смещениям ионов присутствует такое смещение $Q_{\Gamma\gamma}$, что

a) $\Gamma \notin [\Gamma^b \times \Gamma^b]^K$, т. е. колебание является адиабатическим для уровня Γ^b (но не полносимметричным);

b) $\Gamma \in \Gamma^b \times \Gamma^c$, т. е. взаимодействие с этим колебанием способно примешать к состоянию b состояние c.

Если одновременное выполнение перечисленных выше условий невозможно, то переход $a \leftrightarrow b$ в принятом приближении останется запрещенным и при учете взаимодействия с колебаниями решетки.

Заметим, что для запрещенного по симметрии перехода выполняются равенства $d^0_{ab} + \sum_\chi \gamma_\chi^{ab^*} q_{\chi b} = d^0_{ab} - 2\int \varphi_{ab}(\omega)d\omega = d^0_{ab} = 0$, так что оба определения запрещенного в „кондоновском“ приближении перехода (см. раздел 3) оказываются эквивалентными.

Если переход $a \leftrightarrow b$ не запрещен в „кондоновском“ приближении по симметрии, то оба распределения $\varphi_{ab}(\omega)$ и $f_{ab}(\omega)$ будут отличны от нуля как минимум благодаря примешиванию к состоянию b других разрешенных состояний той же симметрии полносимметричными колебаниями. Следовательно, отличными от нуля будут все слагаемые в правой части формулы (25). Если интенсивность перехода в „кондоновском“ приближении мала, то (25) может отличаться от формы „кондоновской“ полосы, но каких-либо общих выводов без проведения численных расчетов сделать в этом случае нельзя.

6. Заключение

Построенная теория „некондоновских“ спектров открывает возможность корректной интерпретации межконфигурационных $4f^n$–$4f^{n-1}5d$-спектров поглощения и люминесценции редкоземельных ионов, необходимой для прогнозирования характеристик перспективных сцинтилляторов в вакуумной ультрафиолетовой области спектра электромагнитного излучения. Полученные результаты использовались нами в расчетах $4f^{14}$–$4f^{13}5d$-спектров кристалла $LiYF_4:Lu^{3+}$ [4] и $4f^{13}$–$4f^{12}5d$-спектров кристалла $CaF_2:Tm^{2+}$.

Проведенный в настоящей работе анализ свойств „некондоновской“ полосы позволяет объяснить отсутствие бесфононной линии в спектрах возбуждения и люминесценции кристалла $LiYF_4:Lu^{3+}$ [4], обусловленных переходами между основным состоянием $4f^{14}$ иона Lu^{3+} и двумя нижними электронными состояниями возбужденной конфигурации $4f^{13}5d$. Указанные состояния преобразуются по тождественному представлению группы S_4 симметрии окружения примесного центра в кристалле $LiYF_4$, так что электрические дипольные переходы между ними запрещены по симметрии (а не только по спину). По доказанному в разделе 5 настоящей работы свойству в соответствующих электронно-колебательных спектрах бесфононная линия должна отсутствовать, что согласуется с результатами эксперимента [4]. Как следует из приведенной выше теории, спектры поглощения и люминесценции в данном случае должны быть симметричными. Измеренные в работе [4] спектры возбуждения и люминесценции не являются симметричными. Следует, однако, отметить, что спектры поглощения и возбуждения могут различаться; непосредственные экспериментальные данные о спектре поглощения кристалла $LiYF_4:Lu^{3+}$ в настоящее время отсутствуют.

Автор выражает благодарность Б.З. Малкину за обсуждение настоящей работы.

Список литературы

[1] R. Kubo, Y. Toyodzawa. Progr. Theor. Phys. **13**, 160 (1955).
[2] Ю.Е. Перлин, Б.С. Цукерблат. Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов. Штиинца, Кишенев (1974). 368 с.
[3] Н.Н. Кристофель. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах. Наука, М. (1974). 336 с.
[4] M. Kirm, G. Stryganyuk, S. Vielhauer, G. Zimmerer, V.N. Makhov, B.Z. Malkin, O.V. Solovyev, R.Yu. Abdulsabirov, S.L. Korableva. Phys. Rev. B **75**, 075 111 (2007).
[5] M. Lax. J. Chem. Phys. **20**, 1752 (1952).
[6] G. Rickayzen. Proc. Roy. Soc. A **241**, 480 (1957).
[7] М.А. Кривоглаз. ЖЭТФ **2**, 191 (1953).
[8] Х. Беттгер. Принципы динамической теории решетки. Мир, М. (1986). С. 98.