

К ТЕОРИИ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В ПРИМЕСНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Ф. П. САФАРЯН

Методом двухвременных температурных функций Грина получена общая формула, позволяющая в рамках единой теории электрон-фононного взаимодействия описать все наблюдаемые эффекты безызлучательной релаксации энергии электронного возбуждения (уширение спектральных линий, многофононные безызлучательные переходы, безызлучательная передача энергии между отдельными центрами и т. д.) в примесных диэлектрических кристаллах. Расчет вероятностей указанных безызлучательных переходов основан на детальном вычислении матричных элементов электрон-фононного взаимодействия, для чего построен гамильтониан для конкретных систем типа гранатов, активированных ионами группы редких земель. Для вероятности многофононного (в данном случае трехфононного) безызлучательного перехода энергии между уровнями $^4I_{11/2}$ и $^4I_{9/2}$ иона Nd^{3+} в ИАГ проведен численный расчет.

1. Введение

Электрон-фононное взаимодействие (ЭФВ), которое перемешивает различные электронные состояния примесных центров в кристаллах, является причиной безызлучательного перераспределения запаса энергии электронного возбуждения по колебательным степеням свободы решетки. Безызлучательные переходы (БП) проявляются в ряде эффектов (уширение спектральных линий, многофононные БП между уровнями примесного центра, передача энергии из одного центра в другие и т. д.), играющих первостепенную роль в процессе стимулированного излучения в активированных диэлектрических кристаллах. И не удивительно, что изучению этих явлений посвящено большое число теоретических и экспериментальных работ.

Феноменологическая теория многофононных БП (обзор основных работ имеется в [1]) основана на применении модельного гамильтониана электрон-фононной системы, полученного разложением потенциальной энергии электрон-ядерного взаимодействия по малым смещениям ядер из равновесных положений. Логическим заключением этой теории является то, что вероятность n -фононного БП возникает в n -м порядке теории возмущений и, следовательно, с увеличением n она быстро падает. Альтернативным является так называемый «адиабатический» подход, рассматривающий многофононные переходы в адиабатическом приближении [2—4]. Используемые в рамках адиабатической теории эффективные гамильтонианы зависят только от ядерных координат и для разных электронных состояний они пишутся по-разному. Однако поскольку гамильтониан ЭФВ является более общим, то результаты, полученные на его основе, можно упростить для частного случая адиабатического приближения. Вопрос о том, какие

из многофононных БП играют первостепенную роль в релаксационных процессах, происходящих в конкретных системах, можно решать путем конкретных вычислений. Например, в ряде работ (см., например, [5—9]) уширения и сдвиги спектральных линий примесных кристаллов хорошо объясняются одно- и двухфононными «неадиабатическими» БП. Что касается n -фононных процессов (когда $n > 2$), то они эффективно могут проявляться в БП, когда расстояния между уровнями больше, чем $2\hbar\omega_m$ (ω_m — максимальная частота колебаний решетки). Так, например, БП для двух переходов ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ и $^4F_{5/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$) в ионе Nd^{3+} , играющие важную роль в кинетике стимулированного излучения кристалла ИАГ— Nd^{3+} , можно объяснить только трехфононными процессами. Во втором разделе настоящей статьи на основе метода двухвременных (температурных) функций Грина мы получим общую формулу для вероятности многофононных БП в примесных кристаллах*. В третьем разделе полученная формула будет использована для вычисления вероятности многофононных (в данном случае трехфононных) БП в канале $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ кристалла ИАГ— Nd^{3+} . Численные расчеты основаны на применении гамильтониана ЭФВ для систем типа гранатов, активированных трехвалентными ионами группы редких земель (TR^{3+} -ионами).

2. Вероятность многофононных безызлучательных переходов в примесных кристаллах

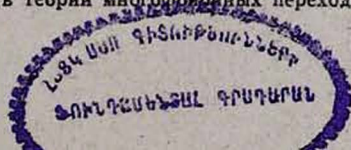
Со статистической точки зрения примесные кристаллы можно разделить на две слабо взаимодействующие подсистемы: 1) примесный ион, имеющий дискретный энергетический спектр; 2) кристаллическая решетка, имеющая сплошной спектр колебаний. Вторая подсистема, по существу, является термостатом для первой подсистемы. Оператор Гамильтона для такой системы записывается в следующем стандартном виде:

$$H = \sum_v \varepsilon_v a_v^+ a_v + \sum_\alpha \hbar\omega_\alpha b_\alpha^+ b_\alpha + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{v, v'} \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_n} B_{v, v'}^{(n)}(\alpha_1, \dots, \alpha_n) a_v^+ a_{v'} (b_{\alpha_1}^+ + b_{\alpha_1}) \dots (b_{\alpha_n}^+ + b_{\alpha_n}), \quad (1)$$

где первый член представляет собой энергию электронной подсистемы (ε_v — собственные значения энергии электронов в состоянии v , a_v^+ , a_v — операторы рождения и уничтожения электронов), второй член — энергию фононной подсистемы ($\hbar\omega_\alpha$ — энергия фононов типа α , b_α^+ , b_α — операторы рождения и уничтожения фононов), остальные члены представляют собой n -фононные вклады в энергию электрон-фононного взаимодействия.

Используя метод двухвременных температурных функций Грина, вычислим вероятность многофононных БП в примесном центре кристалла.

* Метод температурных функций Грина в теории многофононных переходов впервые использован в работах [4].



Волновую функцию основного электронного состояния системы в представлении чисел заполнения электронов (n_i) и фононов (v_i) обозначим через $|\dots, v_i, \dots, n_i, \dots\rangle$. Допустим, что в момент времени $t=0$ в системе возбуждается электрон в одночастичном состоянии λ . Тогда в момент времени t система переходит в новое состояние. Волновая функция этого состояния, очевидно, может быть получена из волновой функции основного состояния следующим образом:

$$|1\rangle = |\dots, n_\lambda + 1, \dots, v_i, \dots\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_\lambda + 1}} a_\lambda^+ |\dots, n_i, \dots, v_i, \dots\rangle. \quad (2)$$

Поскольку электронная подсистема взаимодействует с термостатом, то имеется конечная вероятность в другой момент времени t обнаружить систему в другом электронном состоянии μ . При этом закон сохранения энергии требует компенсации избытка электронной энергии (при $\epsilon_\lambda > \epsilon_\mu$) за счет энергии фононов, т. е. в системе должно возникнуть некоторое количество фононов, число которых (n) определяется соотношением $\epsilon_\lambda - \epsilon_\mu = \hbar(\omega_{a_1} + \dots + \omega_{a_n})$. Волновая функция системы во втором состоянии будет

$$|2\rangle = |\dots, n_\lambda, \dots, n_\mu + 1, \dots, v_{a_1} + 1, \dots, v_{a_n} + 1, \dots\rangle = \frac{a_\mu^+ b_{a_1}^+ \dots b_{a_n}^+ |\dots, n_i, \dots, v_i, \dots\rangle}{\sqrt{n_\mu + 1} \sqrt{v_{a_1} + 1} \dots \sqrt{v_{a_n} + 1}}. \quad (3)$$

Амплитуда вероятности перехода системы за время t из состояния $|1\rangle$ в состояние $|2\rangle$, очевидно, равна величине $\langle 2|1\rangle$, а вероятность перехода $\lambda \rightarrow \mu$, как следует из формул (2) и (3), есть

$$W_{\lambda \rightarrow \mu}^{(n)} = |\langle 2|1\rangle|^2 = \frac{|\langle a_\mu b_{a_1} \dots b_{a_n}(t) a_\lambda^+(0) \rangle|^2}{(1 + n_\lambda)(1 + n_\mu)(1 + v_{a_1}) \dots (1 + v_{a_n})}, \quad (4)$$

где под символом $\langle \dots \rangle$ подразумевается как квантовомеханическое, так и статистическое усреднение.

Входящую в формулу (4) временную корреляционную функцию типа $\langle a_\mu A(t) a_\lambda^+(0) \rangle$ (где $A = b_{a_1} \dots b_{a_n}$) можно связать с фурье-образом соответствующей двухвременной (температурной) функции Грина $\langle\langle a_\lambda^+ A | a_\mu \rangle\rangle_E$ с помощью известного соотношения [10]

$$\begin{aligned} \langle a_\mu A(t) a_\lambda^+(0) \rangle &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} [1 - n(E)] \exp(-iEt) \times \\ &\times \{ \langle\langle a_\lambda^+ A | a_\mu \rangle\rangle_{E+i\epsilon} - \langle\langle a_\lambda^+ A | a_\mu \rangle\rangle_{E-i\epsilon} \} dE, \\ n(E) &= [\exp(\beta\epsilon) + 1]^{-1}, \beta = \hbar/kT. \end{aligned} \quad (5)$$

Таким образом, задача вычисления $W_{\lambda \rightarrow \mu}^{(n)}$ сводится к вычислению фурье-образа температурной функции Грина $\langle\langle a_\lambda^+ A | a_\mu \rangle\rangle_E$. Составле-

ние цепочки уравнений для этой функции и ее расщепление выполнено методом теории возмущений для температурных функций Грина, предложенным в [11]. Вычисления для функции $\ll a_{\lambda}^{+} b_{\alpha_1} \dots b_{\alpha_n} | a_{\mu} \gg_E$ в первом исчезающем приближении приводят к формуле

$$\ll a_{\lambda}^{+} b_{\alpha_1} \dots b_{\alpha_n} | a_{\mu} \gg_E = \frac{i/2\pi B_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)}(\lambda, \mu) (1 + v_{\alpha_1}) \dots (1 + v_{\alpha_n})}{[E + \varepsilon_{\lambda} - \hbar(\omega_{\alpha_1} + \dots + \omega_{\alpha_n})] (E + \varepsilon_{\mu})}, \quad (6)$$

где коэффициенты B^* связаны с коэффициентами B электрон-фононного гамильтониана (1) с помощью следующего соотношения*:

$$B_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{*(n)}(\lambda, \mu) = B_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)}(\lambda, \mu) + \sum_{\nu_1 \dots \nu_{n-1}} \times \quad (7)$$

$$\times \frac{B_{\alpha_1}^{(1)}(\nu_1, \lambda_1) B_{\alpha_2}^{(1)}(\nu_1, \nu_2) \dots B_{\alpha_n}^{(1)}(\nu_{n-1}, \mu)}{[E + \varepsilon_{\nu_1} - \hbar(\omega_{\alpha_2} + \dots + \omega_{\alpha_n})][E + \varepsilon_{\nu_2} - \hbar(\omega_{\alpha_3} + \dots + \omega_{\alpha_n})] \dots (E + \varepsilon_{\nu_{n-1}} - \hbar\omega_{\alpha_n})}.$$

Интегрирование в формуле (5) (после подстановки в нее (6)) сильно упрощается, если в выражение (7) для коэффициентов ЭФВ подставить $E \approx \varepsilon_{\mu} - \varepsilon_{\lambda} = -\varepsilon_{\lambda} + \hbar(\omega_{\alpha_1} + \dots + \omega_{\alpha_n})$. Это приближение вполне законно, поскольку оно означает, что мы ищем корреляционную функцию (5) в максимуме спектрального распределения функции Грина (6). Учитывая также, что физический интерес представляет вероятность в единицу времени $\omega = dW/dt$, для вероятности БП (после подстановки в нее результата интегрирования (5)) получаем выражение**

$$\omega_{\lambda \rightarrow \mu}^{(n)} = \frac{\pi}{\hbar} \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_n} |B_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{*(n)}(\lambda, \mu)|^2 \times \quad (8)$$

$$\times (1 + v_{\alpha_1}) \dots (1 + v_{\alpha_n}) \delta(\Delta_{\lambda\mu} - \omega_{\alpha_1} - \dots - \omega_{\alpha_n}),$$

$$\text{где } \Delta_{\lambda\mu} = \frac{1}{\hbar} (\varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\mu}).$$

Суммирование по колебательным состояниям в формуле (8) проводится с целью учета всех колебаний кристалла, участвующих в данном процессе БП. Формулу (8) мы получили для случая, когда БП сопровождается процессами рождения фононов ($\varepsilon_{\lambda} > \varepsilon_{\mu}$). В обратном случае ($\varepsilon_{\lambda} < \varepsilon_{\mu}$) или в случае, когда некоторое число фононов рождается, а другое число поглощается, соответствующую вероятность БП можно получить из формулы (8) заменой ω_{α} на $-\omega_{\alpha}$ и $1 + v_{\alpha}$ на v_{α} для поглощаемых фононов.

* Все «перекрестные» члены, зависящие от произведений коэффициентов $B^{(n)}$ различных порядков, считаем малыми.

** Выражение (8) при $n = 1, 2, 3$ получено в [12] прямым вычислением одноэлектронной функции Грина $\ll a_{\lambda}^{+} \gg_E$. Известно, что мнимая часть массового оператора этой функции представляет собой затухание электронных элементарных возбуждений и, по существу, совпадает с (8).

Формула (8) содержит всю информацию о безызлучательных переходах, происходящих в многоатомной электронно-колебательной системе. В том виде, в каком она записана, ее можно трактовать как вероятность миграции энергии из уровня (донорного) λ на уровень (акцепторный) μ , если считать, что причиной перехода является электрон-фононное взаимодействие. Проводя суммирование в формуле (8) по всем конечным электронным состояниям μ , при $\mu \neq \lambda$ мы получаем формулы для вероятностей многофононных «неадиабатических» БП. Соответствующие формулы для «адиабатических» БП получаются из формулы (8) (записанной для случая, когда в процессе БП участвуют как рождающиеся, так и поглощаемые фононы) подстановкой $\mu = \lambda$. Формула (8) записана для общего случая n -фононного БП. Нетрудно видеть, что при $n = 1, 2$ на основе формулы (8) можно получить известные выражения для адиабатических [2—4] и неадиабатических [5—9] ширин электронных уровней.

Вопрос о том, какие переходы играют существенную роль в процессе релаксации, связан с особенностью энергетического спектра рассматриваемой системы. Если уровень λ расположен так, что между ним и ближайшим к нему уровнем μ выполняется условие $n\hbar\omega_D < |\varepsilon_\lambda - \varepsilon_\mu| < (n+1)\hbar\omega_D$ (ω_D — частота Дебая кристалла), то закон сохранения энергии, фигурирующий в (8), допускает в процессе БП участие одновременно рожденных (или поглощенных) n фононов, а также $n+1$ фононов, в числе которых есть как рожденные, так и поглощенные фононы. Однако возникает вопрос, при каком значении n ряд (8) можно прервать, ведь с увеличением n вероятность БП резко уменьшается. Ответ на этот вопрос очевиден: многофононные БП нельзя игнорировать до тех пор, пока их вероятность больше, чем вероятность излучательных переходов из рассматриваемых уровней.

3. Расчет вероятности безызлучательного перехода в канале

$$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2} \text{ кристалла ИАГ—Nd}^{3+}$$

Для дальнейших конкретных вычислений необходимо построить гамильтониан ЭФВ для рассматриваемой системы ИАГ—Nd³⁺.

Для кристаллических систем, содержащих огромное число взаимодействующих частиц, вычисление коэффициентов ЭФВ в общем случае не представляется возможным. Однако для простых моделей, таких как, например, модель кристаллического поля точечных зарядов, где учитывается взаимодействие оптических электронов примеси только с близкорасположенными ионами в решетке (последние считаются точечными зарядами), такие вычисления можно осуществить. В [13] приведена методика построения гамильтониана ЭФВ для систем типа гранатов, активированных TR³⁺ ионами. В [9] отмечено его отличие от обычно используемых в литературе гамильтонианов ЭФВ. Для коэффициентов ЭФВ $B_{a_1 \dots a_n}^{(n)}(\lambda, \mu)$ в рассматриваемом случае кристалла ИАГ—Nd³⁺ в [13] получено выражение

$$B_{a_1 \dots a_n}^{(n)}(\lambda, \mu) = \left(\frac{\hbar}{2Mv_0^2} \right)^{n/2} \prod_{l=1}^n \sqrt{\omega_{x_l}} \langle \lambda | V^{(n)} | \mu \rangle \sin \delta_{x_l}, \quad (9)$$

где M — масса кристалла, v_0 — скорость, а $\hbar\omega_{\mathbf{k}_i}$ — энергия акустических волн в кристалле, $\delta_{\mathbf{k}_i}$ — случайная фаза нормальных кристаллических колебаний, $\mathbf{k}$ — волновой вектор акустических волн.

Для входящей в (9) потенциальной функции $V^{(n)}$ получена формула*

$$V^{(n)} = (-1)^n \frac{8Ze^2r^2}{R_0^3} \sqrt{\frac{2\pi}{15}} \{ (Y_{2,1} - Y_{2,-1}) \Phi_1^{(n)} + \\ + i(Y_{2,2} - Y_{2,-2}) \Phi_2^{(n)} - i(Y_{2,1} + Y_{2,-1}) \Phi_3^{(n)} \}, \quad (10)$$

где Y_{mn} — сферические гармоники оптического электрона примеси, r — расстояние примесного электрона от ядра, R_0 — радиус первой координационной сферы, Z — эффективный заряд ионов этой сферы.

В формуле (10) введены также следующие обозначения:

$$\Phi_i^{(1)} = f_i^{(1)}, \quad \Phi_i^{(2)} = \frac{5}{6} f_i^{(2)} - \frac{1}{2} f_i^{(1)}, \\ \Phi_i^{(3)} = \frac{35}{54} f_i^{(3)} - \frac{5}{6} f_i^{(2)}, \\ \Phi_i^{(4)} = \frac{35}{72} f_i^{(4)} - \frac{35}{36} f_i^{(3)} + \frac{5}{24} f_i^{(2)}, \quad i = 1, 2, 3, \quad (11)$$

где

$$f_i^{(2)} = 2(f_i^{(1)} + f_j^{(1)} f_k^{(1)}), \\ f_i^{(3)} = f_0^{(2)} f_i^{(1)} + f_i^{(2)} + f_j^{(1)} f_k^{(2)} + f_k^{(1)} f_j^{(2)}, \\ f_i^{(4)} = 2(f_0^{(2)} f_i^{(2)} + f_j^{(2)} f_k^{(2)}), \quad j \neq k, \\ f_0^{(2)} = 1 + (f_1^{(1)})^2 + (f_2^{(1)})^2 + (f_3^{(1)})^2, \\ f_1^{(1)} = \sin 2\vartheta \cos \varphi, \\ f_2^{(1)} = \sin^2 \vartheta \sin 2\varphi, \\ f_3^{(1)} = \sin 2\vartheta \sin \varphi. \quad (12)$$

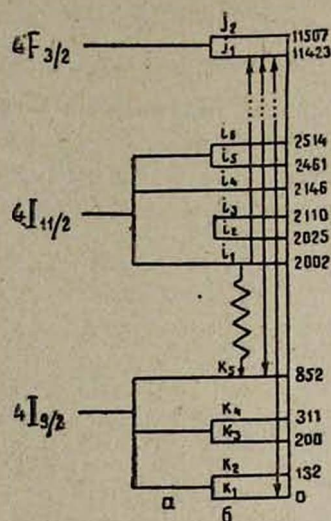
Отметим, что потенциальная функция (10) записана для фиксированного направления $\mathbf{k}(\vartheta, \varphi)$ звуковых волн. Для учета вкладов волн всех направлений в конечных результатах для вычисляемых физических величин необходимо произвести усреднение по углам ϑ и φ ($0 \leq \vartheta \leq \pi$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$).

Расположение штарковских состояний уровней $^4I_{11/2}$ и $^4I_{9/2}$ приведено на рисунке. В статическом кристаллическом поле лигандов основной уровень расщепляется на пять штарковских состояний (обозначенных через $k_1, \dots, k_5$), а уровень $^4I_{11/2}$ — на семь состояний (обозначенных через $i_1, \dots, i_7$) [14]. Из рисунка видно, что энергетическое расстояние между уровнями $^4I_{11/2}$ и $^4I_{9/2}$ ($\Delta_{1,k_5} = 1150 \text{ см}^{-1}$) допускает

* В разложении (10) по Y_{mn} мы ограничились только членами, зависящими от $m=2$; члены с $m=3, 4$ опущены по той причине, что, как показывают вычисления, их вклады в вероятность БП малы приблизительно на два порядка.

трехфононный переход ($n=3$), так как температура Дебая граната равна $T = 750^\circ\text{K} = 521 \text{ см}^{-1}$.

Описывая колебания решетки в приближении Дебая, для вероятности трехфононного БП энергии из состояния i_1 (${}^4I_{11/2}$) в состояние k_5 (${}^4I_{9/2}$) на основе формул (8) и (9) легко записать выражение в виде



суммы двух членов, зависящих от коэффициентов ЭФВ соответственно первого и третьего порядка:

$$w_{i_1 \rightarrow k_5}^{(3)} = w_{i_1 \rightarrow k_5}^{(3)}(1) + w_{i_1 \rightarrow k_5}^{(3)}(2), \quad (13)$$

$$w_{i_1 \rightarrow k_5}^{(3)}(1) = \frac{\pi}{\hbar^5} \left(\frac{3\hbar}{4\pi^2 \rho v_0^5} \right)^3 \exp(\beta \Delta_{i_1 k_5}) \sum_{\nu_1, \nu_2} |\langle i_1 | V^{(1)} | \nu_1 \rangle \times \\ \times \langle \nu_1 | V^{(1)} | \nu_2 \rangle \langle \nu_2 | V^{(1)} | k_5 \rangle|^2 I_{i_1 k_5}^{(3)}(1), \quad (14)$$

$$w_{i_1 \rightarrow k_5}^{(3)}(2) = \frac{\pi}{\hbar} \left(\frac{3\hbar}{4\pi^2 \rho v_0^5} \right)^3 \exp(\beta \Delta_{i_1 k_5}) |\langle i_1 | V^{(3)} | k_5 \rangle|^2 I_{i_1 k_5}^{(3)}(2), \quad (15)$$

$$I_{i_1 k_5}^{(3)}(1) = \int_{\Delta_{i_1 k_5}}^{\omega_D} \int_{-2\omega_D}^{\omega_D} \frac{\omega_1^3 \omega_2^3 (\Delta_{i_1 k_5} - \omega_1 - \omega_2)^3 (\Delta_{\nu_1 i_1} + \Delta_{i_1 k_5} - \omega_2)^{-2} d\omega_1 d\omega_2}{(\Delta_{\nu_1 i_1} + \omega_1)^2 (e^{\beta \omega_1} - 1) (e^{\beta \omega_2} - 1) (e^{\beta (\Delta_{i_1 k_5} - \omega_1 - \omega_2)} - 1)}, \quad (16)$$

$$I_{i_1 k_5}^{(3)}(2) = \int_{\Delta_{i_1 k_5}}^{\omega_D} \int_{-2\omega_D}^{\omega_D} \frac{\omega_1^3 \omega_2^3 (\Delta_{i_1 k_5} - \omega_1 - \omega_2)^3 d\omega_1 d\omega_2}{(e^{\beta \omega_1} - 1) (e^{\beta \omega_2} - 1) (e^{\beta (\Delta_{i_1 k_5} - \omega_1 - \omega_2)} - 1)}, \quad (17)$$

где ρ — плотность кристалла.

Для вероятности обратного перехода k_5 (${}^4I_{9/2}$) $\rightarrow i_1$ (${}^4I_{11/2}$) получаем

$$w_{k_5 \rightarrow i_1}^{(3)} = \exp(-\beta \Delta_{i_1 k_5}) w_{i_1 \rightarrow k_5}^{(3)}. \quad (18)$$

Формулы (14) и (15) содержат внутримультиплетные и межмультиплетные матричные элементы оператора (10), вычисленные с помощью

волновых функций штарковских состояний уровней $^4I_{9/2}$ и $^4I_{11/2}$ иона Nd^{3+} в ИАГ. Эти волновые функции можно найти, диагонализировав матрицу статического кристаллического поля (параметры которой найдены в [15]) по базисным функциям $|LSJM_J\rangle \equiv |M_J\rangle$ свободного иона Nd^{3+} . Волновые функции для штарковских состояний уровней $^4I_{11/2}$ и $^4I_{9/2}$ приведены в [8, 9]. Здесь мы приводим волновые функции тех штарковских состояний, которые используются в наших вычислениях:

$$\begin{aligned} |k_5(^4I_{9/2})\rangle &= 0,4392|\pm 9/2\rangle + 0,8565|\pm 1/2\rangle + 0,2715|\mp 7/2\rangle, \\ |i_1(^4I_{11/2})\rangle &= -0,2253|\pm 1/2\rangle + 0,2249|\pm 9/2\rangle + 0,9479|\mp 7/2\rangle, \\ |i_2(^4I_{11/2})\rangle &= 0,3888|\pm 11/2\rangle - 0,4070|\pm 3/2\rangle + 0,8352|\mp 5/2\rangle, \\ |i_3(^4I_{11/2})\rangle &= 0,2731|\pm 1/2\rangle - 0,9129|\pm 9/2\rangle + 0,3032|\mp 7/2\rangle. \end{aligned} \quad (19)$$

Вычисление входящих в формулы (14) и (15) матричных элементов удобно провести методом эквивалентных операторов Стивенса. В представлении эквивалентных операторов (10) имеет вид

$$V^{(n)} = \frac{8Ze^2r^3}{R_0^3} \alpha [O_2^1 \Phi_1^{(n)} + Q_2^1 \Phi_2^{(n)} + Q_2^2 \Phi_3^{(n)}]. \quad (20)$$

Матричные элементы операторов O_m^n и Q_m^n по волновым функциям $|M_J\rangle$ табулированы в [16]. Значения коэффициента $\alpha = \alpha_J$ для уровней с $J = 11/2$ и $9/2$ вычислены в [8] ($\alpha_{9/2} = -6,4279 \cdot 10^{-3}$, $\alpha_{11/2} = -4,1171 \cdot 10^{-3}$), значение $\alpha = \alpha'$ для межмультиплетных переходов между состояниями $^4I_{9/2}$ и $^4I_{11/2}$ приведено в [16] ($\alpha' = 9,515 \cdot 10^{-3}$).

Для четных степеней функций $\Phi_i^{(n)}$ (11) усреднение по углам ϑ и φ приводит к следующим значениям: $[\overline{\Phi_1^{(1)}}]^2 = \frac{4}{15}$, $[\overline{\Phi_1^{(1)}}]^4 = \frac{16}{15}$, $[\overline{\Phi_1^{(1)}}]^6 = 0,107$, $[\overline{\Phi_1^{(3)}}]^2 = 1,44$. Кроме того, $\overline{\sin^2 \delta_x} = \frac{1}{2}$, $\overline{\sin^4 \delta_x} = \frac{3}{8}$, $\overline{\sin^6 \delta_x} = \frac{5}{16}$ в силу случайности фаз (δ_x) нормальных колебаний кристалла.

При низких температурах ($T < \frac{\hbar}{k} (\Delta_{i,k_1} - 2\omega_D) \approx 150^\circ K$) в знаменателях подынтегральных функций (16) и (17) можно пренебречь единицей по сравнению с экспонентой. Тогда интегралы легко вычисляются. Расчеты показали, что из всех интегралов типа (16) наибольшее значение имеет интеграл для промежуточных состояний $\nu_1 = i_2$ и $\nu_2 = i_1$. Для него получено значение: $I_{i_1 k_1}^{(3)}(1) = 1,09 \cdot 10^{16} \exp(-\beta \Delta_{i,k_1})$. Вычисление интеграла (17) при малых T привело к значению $I_{i_1 k_1}^{(3)}(2) = 1,64 \cdot 10^{15} \exp(-\beta \Delta_{i,k_1})$. Подставляя в формулы (14) и (15) также следующие значения входящих в них параметров (измеренных в единицах CGS): $v_0 = 5,58 \cdot 10^5$ ($v_l = 8,6 \cdot 10^5$, $v_t = 5,03 \cdot 10^5$ [17]), $\gamma = 4,56$, $R_0 = 2,37 \cdot 10^{-8}$, $r^2 = 1,001$ ат. ед. (вычислено по хартри-фоковским радиальным волновым функциям [18]), для вероятностей многофононных безызлучательных переходов между уровнями $^4I_{11/2}$ и $^4I_{9/2}$ получаем

$$w_{l_1 \rightarrow k_3}^{(3)}(1) = 2,7 \cdot 10^6 Z^3 \text{ сек}^{-1}, \quad w_{l_1 \rightarrow k_3}^{(3)}(2) = 0,51 \cdot 10^5 Z^2 \text{ сек}^{-1}, \quad (21)$$

$$w_{k_3 \rightarrow l_1}^{(3)}(m) = \exp\left(-\frac{\hbar \Delta_{k_3 l_1}}{kT}\right) \cdot w_{l_1 \rightarrow k_3}^{(3)}(m), \quad m = 1, 2, 3. \quad (22)$$

Эксперимент для $w_{l_1 \rightarrow k_3}$ дал значение $2 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$ [19]. Точное совпадение получается при значении $Z = 0,95 \text{ ат. ед.}$ для эффективного заряда ионов первой координационной сферы.

Из формулы (21) следует, что вероятность БП $w_{l_1 \rightarrow k_3}^{(3)}$ почти не зависит от температуры вплоть до значения $T \approx 150^\circ \text{К}$. В интервале $150^\circ < T < T_D$ она медленно растет с увеличением температуры (соответствующие интегралы вычислены на ЭВМ). При $T > T_D$ разлагая входящие в формулы (14) — (17) экспоненциальные функции в ряд, легко убедиться, что $w_{l_1 \rightarrow k_3}^{(3)} \sim T^2$. Что касается вероятности обратного перехода $w_{k_3 \rightarrow l_1}^{(3)}$, то, как следует из формулы (22), при низких температурах ($T < 150^\circ \text{К}$) хотя она увеличивается экспоненциально с ростом температуры, однако ее значение ничтожно мало. При высоких температурах ($T > T_D$), как следует из формулы (18), $w_{k_3 \rightarrow l_1}^{(3)} \sim T$.

Ереванский государственный
университет

Поступила 20.VI.1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Е. Перлин. УФН, 80, 553 (1963).
2. М. А. Криволаз. ФТТ, 6, 1707 (1964); ЖЭТФ, 48, 310 (1965).
3. С. И. Пекар, М. А. Криволаз. Тр. Ин-та физики АН УССР, 4, 37 (1953).
4. Huang Kun. Proc. Roy. Soc., A204, 406 (1950).
5. С. В. Тябликов, В. А. Москаленко. Уч. зап. Кишиневского ун-та, 55, 143 (1960); Тр. Матем. ин-та им. Стеклова, 64, 267 (1961); ДАН СССР, 130, 851 (1961).
6. D. E. McCumber, M. D. Sturge. App. Phys., 34, 1682 (1963).
7. D. E. McCumber. J. Math. Phys., 5, 221 (1964); 5, 508 (1964).
8. K. Nishikawa, R. Barrie. Can. J. Phys., 41, 1135 (1963).
9. R. Barrie, R. Rystephanick. Can. J. Phys., 44, 109 (1966).
10. T. Kishida. Phys. Rev., 185, 500 (1969).
11. И. С. Андриеш и др. ФТТ, 14, 2967 (1972); Квантовая электроника, 2, 237 (1975).
12. Ф. П. Сафарян. ФТТ, 19, 1947 (1977); ФТТ, 20, 1550 (1978).
13. В. А. Бонч-Бруевич, С. В. Тябликов. Метод функций Грина в статистической механике, М., 1961.
14. С. В. Тябликов, В. А. Бонч-Бруевич. Теория возмущений для двухвременных температурных функций Грина, М., 1962.
15. Ф. П. Сафарян, А. Л. Крушинский. Изв. АН АрмССР, Физика, 5, 183 (1970).
16. Ф. П. Сафарян. Препринт ИФИ—76—44, Аштарак, 1977.
17. А. А. Каминский. Лазерные кристаллы, М., 1975.
18. I. A. Koningsstein, I. E. Geusic. Phys. Rev., 136A, 711 (1964).
19. С. А. Альтшуллер, Б. М. Козырев. ЭПР соединений элементов промежуточных групп, М., 1972.
20. E. G. Spenser et al. App. Phys., 34, 3059 (1963).
21. A. I. Freeman, R. E. Watson. Phys. Rev., 127, 2058 (1962).
22. Г. М. Зверев, Г. Я. Колодный, А. М. Онищенко. ЖЭТФ, 60, 920 (1971).

ԼԱՍՈՆՈՒՐԳԱՅԻՆ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐՈՒՄ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ԳՐԴՈՒՄԱՆ ԷՆԵՐԳԻԱՅԻ ՈՉ-ՀԱՌԱԳԱՅԹԱՅԻՆ ՏՐՈՂՄԱՆ ՏՆՍՈՒԹՅԱՆ ՎԵՐԱԲԵՐՅԱԼ

Յ. Պ. ՍԱՅԱՐՅԱՆ

Առաջարկված է մեթոդ խառնուրդային բյուրեղներում զրգուման էլեկտրոնային էներգիայի ոչ-հառադային տրոհման հավանականության հաշվման համար: Կոնկրետ հաշվումները կատարված են իտրիում-ալյումինիումի նոնաբարի բյուրեղի համար, որն աղտված է Nd^{3+} իոններով: Ի տարբերություն զոլուիլյուն ունեցող կիսափորձնական մեթոդների, այստեղ բոլոր հաշվումները կատարվում են էլեկտրոն-ֆոնոնային մատրիցական էլեմենտների հաշվարկի հիման վրա, ընդ որում միջմակարդակային մատրիցական էլեմենտները հաշված են Ռափի դե-նիտոգիական զործակիցների մեթոդով, իսկ ներմակարդակային էլեմենտները՝ Ստեյվենսի համարման օպերատորների մեթոդով: Nd^{3+} իոնի ${}^4I_{11/2}$ և ${}^4I_{9/2}$ մակարդակների միջև ոչ-հառադային անցման հավանականության համար ստացվել է $\sim 2,7 \cdot 10^6$ վրկ $^{-1}$ արժեքը, որը համընկնում է էքսպերիմենտալ արդյունքի հետ:

TO THE THEORY OF NONRADIATIVE RELAXATION OF ELECTRON EXCITATION ENERGY IN IMPURITY CRYSTALS

F. P. SAFARYAN

A method is presented for the calculation of the multiphonon nonradiative transition (RT) probabilities, which play an important role in stimulated radiation kinetics of YAG—Nd crystal. The calculations are based on the detailed determination of the electron-phonon interaction matrix elements. The method of Racah genealogical coefficients is used for the evaluation of intermultiplet matrix elements. The intramultiplet matrix elements are evaluated using the Stevens equivalent operators technique. The value of about $2,7 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$ for NRT probability between ${}^4I_{11/2}$ and ${}^4I_{9/2}$ levels has been obtained in agreement with the experimental result.