

УДК 535.37

Н. КРИСТОФЕЛЬ

## О ВОЗМОЖНОЙ ПРИЧИНЕ НЕЦЕНТРАЛЬНОСТИ ВОЗБУЖДЕННЫХ РТУТЕПОДОБНЫХ ПРИМЕСЕЙ В ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

(Представил В. Хижняков)

Показано, что при определенных условиях квадратичное вибронное взаимодействие с  $t_{1u}$ -модой может привести к нецентральности возбужденной ртутеподобной примеси одновременно с четным ян-теллеровским искажением по оси  $z$  основания типа NaCl. При сжатом октаэдре лигандов примесь сдвигается по осям второго порядка, перпендикулярным  $z$ , и симметрия центра понижается до  $C_{2v}$ . При растянутом октаэдре примесь может выйти из узла по оси  $z$  и образуется конфигурация симметрии  $C_{4v}$ .

Примесные ионы с электронной конфигурацией атома ртути в щелочногалоидных кристаллах являются давними объектами подробного спектроскопического изучения, см., например, [1-4]. Оригинальность и разнообразие их люминесцентных свойств связаны с эффектом Яна-Теллера на состояниях возбужденной  $6s6p$  электронной конфигурации [2-5]. При этом спектроскопические схемы связи в нерелаксированной и релаксированной решеточных конфигурациях существенно различаются [4, 5]. В последнем случае сильная вибронная связь орбитально вырожденных  $T$ -термов примеси (ответственных за актуальные полосы свечения) с  $e_g$ -колебаниями окружения приводит к минимумам адиабатических потенциалов с центросимметричным  $D_{4h}$  искажением решетки. Спин-орбитальное взаимодействие слегка расщепляет эти минимумы. С учетом  $t_{2g}$ -колебаний и более сложных вибронных взаимодействий упомянутые «тетрагональные минимумы» могут сосуществовать с «тригональными», ответственными за дополнительные полосы излучения.

Недавнее изучение спектрально-кинетических свойств люминесценции щелочногалоидных кристаллов с ртутеподобными одновалентными примесями ( $In^+$ ) выявило особенности, которые авторы [6] относят за счет нецентросимметричного искажения конфигурации этих центров в возбужденном состоянии. Нецентральное расположение примеси заключается в данном случае в сдвиге ее из узла решетки перпендикулярно выделенной обычным  $D_{4h}$  ян-теллеровским искажением оси. Применительно к данному классу систем эффект нецентральности ранее не обсуждался.

Внецентровая стабилизация малых примесных ионов в щелочногалоидных кристаллах [7, 8] и ряде оксидов [9, 10] — хорошо известное явление. С решеточно-динамической позиции возникновению нецентральности отвечает нестабильность узлового положения примеси по нечетному колебанию трансляционного типа вследствие малости сил отталкивания примеси с окружением при узловой конфигурации [11]. Детальной причиной тому может быть малое перекрытие электронных облаков (малый ионный радиус примеси), линейное электрон-фо-

нное взаимодействие в условиях псевдоэффекта Яна-Теллера [12, 13] (поляризационные эффекты) или квадратичный эффект Яна-Теллера на полярном колебании [12].

В рассматриваемой задаче нецентральность обязана, очевидно, электрон-фононному взаимодействию и в данной заметке показано, что внецентровая конфигурация типа конфигурации, указанной в [6], может при определенных условиях возникнуть в результате квадратичного эффекта Яна-Теллера на  $t_{1u}$ -моды. Нельзя, конечно, исключить и возможности псевдоэффекта Яна-Теллера, но это потребовало бы добавления к схеме энергетических уровней возбужденной ртутеподобной примеси четного состояния, генетически связанного с ее соседями. Аналогично [14-17], наряду с эффектом Яна-Теллера первого порядка на  $e_g$ -колебаниях мы учтем квадратичное взаимодействие  $T$ -терма с комбинацией компонентов  $X, Y, Z$  нечетного колебания  $t_{1u}$ , имеющей симметрию  $e_g$ . В простейшем случае в  $t_{1u}$ -колебаниях только сама примесь смещается из узла по осям 4-го порядка, см. [3]. Поскольку  $T \times e$ -ян-теллеровская задача диагональна в пространстве компонентов  $T$ -терма, будем рассматривать лишь один ( $z$ ) из трехкратно ориентационно вырожденных листов адиабатического потенциала

$$F_z = bQ + \frac{k}{2} Q^2 + W(2Z^2 - X^2 - Y^2) + SQ(2Z^2 - X^2 - Y^2) + A(X^2 + Y^2 + Z^2) + B(X^4 + Y^4 + Z^4). \quad (1)$$

Здесь  $Q$  является одним из компонентов  $e_g$ -колебаний, выбранных так, что при  $Q > 0$  имеет место сжатие октаэдра соседей примеси по оси  $z$ . Вибронная константа  $W$  относится к ян-теллеровской связи второго порядка  $t_{1u}$ -колебаний с примесью. Четвертый член в (1) учитывает смешивание собственно  $e_g$ -колебания с комбинацией компонентов  $t_{1u}$ -колебаний той же ( $e_g$ ) симметрии. Через  $k > 0$  и  $A > 0$  обозначены упругие константы соответствующих колебаний, а  $B > 0$  — коэффициент ангармоничности трансляционной моды.

Обсудим сначала внецентровую конфигурацию типа указанной в [6]. Интуитивно ясно, что выход примеси в междуузельное положение перпендикулярно оси  $D_{4h}$ -ян-теллеровского искажения облегчен при сжатом октаэдре ( $Q > 0, b < 0$ ), т. е. в направлениях удалившихся лигандов. Отсюда следует, что  $W > 0, S > 0$ . Потенциал (1) допускает четыре ориентационно вырожденные конфигурации симметрии  $C_{2v}$  типа

$$Z_0 = 0, \quad X_0^2 = Y_0^2 = -\frac{1}{2B}(A - W - SQ_0), \\ Q_0 = -\left(k - \frac{S^2}{B}\right)^{-1} \left[ b + \frac{S}{B}(A - W) \right] > 0. \quad (2)$$

Действительность  $X_0^2$  и положительная определенность квадратичной формы разложения  $F_z$  около конфигурации (2)

$$F_z(C_{2v}) = bQ_0 + \frac{k}{2} Q_0^2 - 2BX_0^4 + \frac{k}{2} (Q - Q_0)^2 + (A + 2W + 2SQ_0)Z^2 + \\ + 4BX_0^2 (X \pm |X_0|)^2 + 4BY_0^2 (Y \pm |Y_0|)^2 \mp \\ \mp 2S|X_0|(X \mp |X_0|)(Q - Q_0) \mp 2S|Y_0|(Y \mp |Y_0|)(Q - Q_0) \quad (3)$$

определяют условия стабилизации этой конфигурации

$$A - W < |b|Sk^{-1}, \quad (4)$$

$$S^2 < Bk.$$

Вследствие наличия недиагональных членов в (3) возникают три гибридные  $Q-X-Y$  моды с частотами

$$\Omega_1^2 = 8BX_0^2, \quad (5)$$

$$\Omega_{2,3}^2 = \frac{k}{2} + 4BX_0^2 \pm \sqrt{\left(\frac{k}{2} - 4BX_0^2\right)^2 + 8S^2X_0^2}.$$

В соответствии с низкой симметрией конфигураций (2) около них вырождение с колебательных мод снимается полностью.

В отсутствие взаимодействия примеси с  $t_{1u}$ -модой ян-теллеровское искажение  $Q_0(D_{4h}) = -\frac{b}{k}$ . Нетрудно убедиться, что с выходом примеси из узла оно увеличивается:  $Q_0(C_{2v}) > Q_0(D_{4h})$ , что физически естественно. Условия (4) можно интерпретировать как требование преобладания квадратичных вибронных взаимодействий  $t_{1u}$ -моды над гармонической упругостью при достаточно сильной ангармонической стабилизации ее. Отметим, что минимизирующие конфигурации типа  $Z_0 = Y_0 = 0, X_0 \neq 0$  в данной модели не возможны, как и сосуществование минимумов  $D_{4h}$ - и  $C_{2v}$ -симметрий.

Итак, данная модель указывает на возможность реализации в результате квадратичного вибронного взаимодействия с  $t_{1u}$ -колебаниями внецентровых конфигураций возбужденной примеси, указанных в [6], а с выходом примеси из узла — в направлениях осей второго порядка октаэдра, перпендикулярных  $z$ .

Если без учета взаимодействия с  $t_{1u}$ -колебанием октаэдрическое окружение примеси растянуто по оси  $z$ , следует ожидать выхода примеси из узла по той же самой оси (по которой анныоны удалились). В этом случае  $b > 0, S > 0, W < 0$ .

Возникают две ориентационно вырожденные конфигурации симметрии  $C_{4v}$

$$X_0 = Y_0 = 0, \quad Z_0^2 = -\frac{1}{2B} (A + 2W + 2SQ_0), \quad (6)$$

$$Q_0 = -\left(k - \frac{2S^2}{B}\right)^{-1} \left[b - \frac{S}{B} (A + 2W)\right] < 0.$$

Разложение  $F_z$  около них вида

$$F_z(C_{4v}) = bQ_0 + \frac{k}{2} Q_0^2 - BZ_0^4 + \frac{k}{2} (Q - Q_0)^2 + 4BZ_0^2 (Z \mp |Z_0|)^2 + \\ + (A - W - SQ_0) (X^2 + Y^2) \pm 4S|Z_0| (Z \mp |Z_0|) (Q - Q_0). \quad (7)$$

Частоты гибридных  $Q-Z$ -мод равны

$$\Omega_{1,2}^2 = \frac{k}{2} + 4BZ_0^2 \pm \sqrt{\left(\frac{k}{2} - 4BZ_0^2\right)^2 + 16S^2Z_0^2}, \quad (8)$$

а условия стабильности конфигураций (6)

$$A + 2W < 2Sbk^{-1}, \quad (9)$$

$$2S^2 < Bk.$$

В согласии с более высокой симметрией внецентровой конфигурации  $C_{4v}$  частоты  $X$ - и  $Y$ -мод в ней вырождены. Как и в предыдущем случае,  $Q_0(C_{4v}) > Q_0(D_{4h})$ .

Данная модель содержит довольно много параметров и возможность их согласованного определения из эксперимента проблематична.

Проверить заключение о выходе примеси из узлового положения по осям второго порядка при сжатом и по оси четвертого порядка при растянутом октаэдре можно, используя действие внешнего ориентируемого электрического поля, аналогично [6]. Таким путем можно также выяснить детальный характер направлений нецентральности, перпендикулярных  $z$ , в случае  $C_{2v}$ -конфигураций.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Lushchik, N. E., Zazubovich, S. G. Physics of Impurity Centers in Crystals. Tallinn, «Valgus», 1972, 483—504.
2. Зазубович С. Г., Хижняков В. В. Изв. АН СССР. Сер. физ., 49, № 10, 1874—1876 (1985).
3. Кристофель Н. Н. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах. М., «Наука», 1974.
4. Hizhnyakov, V. V., Kristoffel, N. N. The Dynamical Jahn-Teller Effect in Localized Systems. Amsterdam—New York—Oxford, North Holland, 1984, 383—438.
5. Хижняков В. В. Препринт FI-36. Тарту, 1975.
6. Зазубович С. Г., Нагирный В. П., Соовик Т. А. Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., 36, № 2, 146—157 (1987).
7. Дейген М. Ф., Глинчук М. Д. УФН, 114, вып. 2, 185—211 (1974).
8. Narayanamurti, V., Pohl, R. Revs Mod. Phys., 42, № 2, 201—236 (1970).
9. Вихнин В. С., Сочава Л. С., Толпаров Ю. Н. ФТТ, 20, вып. 8, 2412—2419 (1979).
10. Вихнин В. С., Сочава Л. С. ФТТ, 21, вып. 7, 2083—2090 (1979).
11. Кристофель Н. Н., Завт Г. С. ФТТ, 9, вып. 6, 1582—1589 (1967).
12. Кристофель Н. Н. ФТТ, 21, вып. 3, 895—900 (1979).
13. Берсукер И. Б., Полингер В. З. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М., «Наука», 1985.
14. Берсукер Г. И., Полингер В. З. ФТТ, 26, вып. 8, 2549—2551 (1984).
15. Кристофель Н. Н. ФТТ, 23, вып. 11, 3267—3272 (1981).
16. Kristoffel, N. Cooperative Phenomena. Tallinn, «Valgus», 1983, 23—28.
17. Вихнин В. С. ФТТ, 23, вып. 8, 2370—2375 (1981).

Институт физики  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
25/III 1987

N. KRISTOFFEL

#### ERGASTATUD ELAVHÖBEDASARNASTE LISANDITE MITTETSENTRAALSUSE VÕIMALIKUST PÕHJUSEST LEELISHALOGENIIDKRISTALLIDES

On näidatud, et teatud tingimustel võib vibroonne ruutinteraktsioon  $t_{1u}$  võnkemoodiga põhjustada ergastatud elavhõbedasarnase lisandi mittetsentraalsuse samaaegselt paarse Jahn-Telleri  $z$ -telje suunalise moonutusega NaCl tüüpi alusaines. Kokkusurutud ligandidest oktaeedri korral nihkub lisand  $z$ -teljega ristuvaid teist järku telgi pidi ning tsentri sümmeetria alaneb  $C_{2v}$ -ni. Venitatud oktaeedri korral võib lisand väljuda võresõlmest  $z$ -telje suunas ja tekib  $C_{4v}$  sümmeetriaga konfiguratsioon.

N. KRISTOFFEL

#### ON THE PROBABLE ORIGIN OF THE OFF-CENTRE BEHAVIOUR OF THE EXCITED MERCURY-LIKE IMPURITIES IN ALKALI HALIDE CRYSTALS

It is shown that under certain conditions the quadratic vibronic interaction with  $t_{1u}$  mode can lead to the off-centre position of an excited mercury-like impurity together with a simultaneous even Jahn-Teller distortion along the  $z$  axis of a NaCl type matrix. In the case of a compressed octahedron of ligands the impurity is shifted along the second-order axes perpendicular to  $z$  and the symmetry of the centre is lowered to  $C_{2v}$ . In the case of an elongated octahedron the impurity can leave the on-centre position along  $z$  axis and a configuration with  $C_{4v}$  symmetry arises.