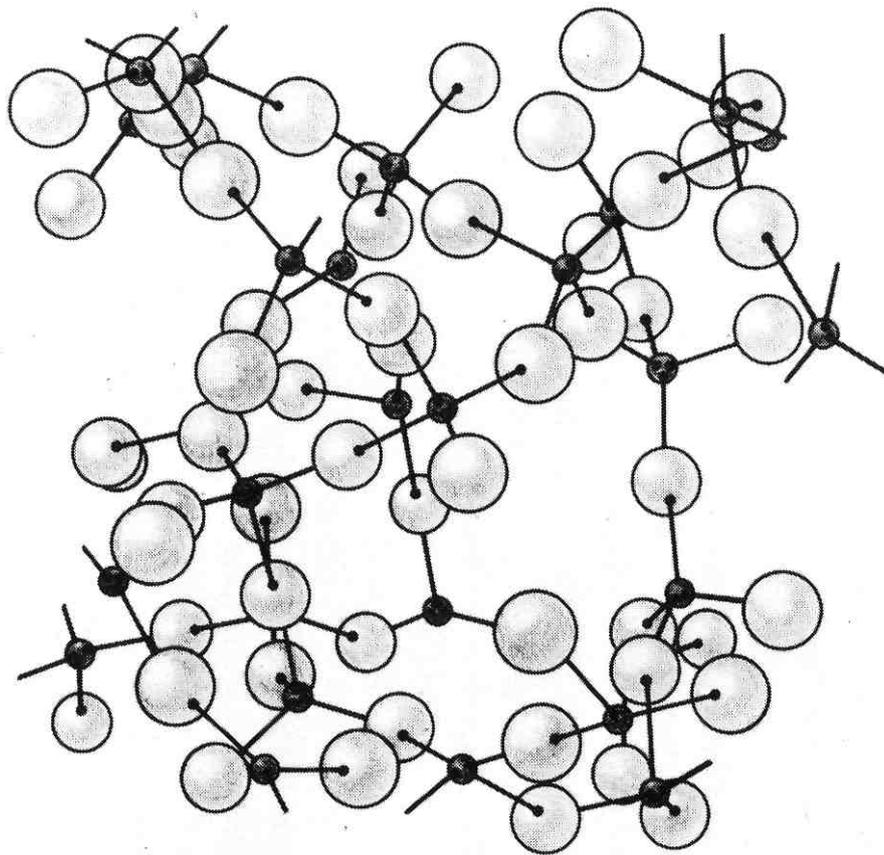


**А.К.Пржевуский**

**ОПТИЧЕСКОЕ  
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ:  
МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ  
МАТЕРИАЛОВ И ПРОЦЕССОВ**



Санкт-Петербург  
2008

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ**



ПОБЕДИТЕЛЬ КОНКУРСА ИННОВАЦИОННЫХ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ПРОГРАММ ВУЗОВ

**А.К. Пржевуский**

# **ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ: МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ПРОЦЕССОВ**

*Учебное пособие*



**Санкт-Петербург**

**2008**

Пржевуский А. К, Оптическое материаловедение: Моделирование оптических материалов и процессов Учебное пособие. - СПб: СПбГУ ИТМО., 2008. С. 125.

В пособии рассматриваются две группы статистических моделей. Первую группу составляют структурные модели неупорядоченных систем, среди которых наиболее важны стёкла и аморфные материалы фотоники. Моделируемая структура полностью определяется парным взаимодействием составляющих её частиц. Вторую группу моделей, рассматриваемых в пособии, составляют модели, симулирующие процессы трансформации возбуждений в кристалле или стекле, происходящих после поглощения кванта света и определяющие эффективность применения материалов для устройств фотоники.

Учебное пособие предназначено для обучения бакалавров и магистров по направлению 200600 Фотоника и оптоинформатика для изучения дисциплин «Оптическое материаловедение» «Моделирование оптических материалов и процессов». Материал может быть рекомендован для студентов старших курсов физико-технических специальностей, а также при подготовке магистров и аспирантов, специализирующихся в области применения оптических методов в нанотехнологиях.

Рекомендовано УМО по образованию в области приборостроения и оптоэлектроники в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки 200600 – Фотоника и оптоинформатика, 200204 – Оптические технологии и материалы.



В 2007 году СПбГУ ИТМО стал победителем конкурса инновационных образовательных программ вузов России на 2007–2008 годы. Реализация инновационной образовательной программы «Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий» позволит выйти на качественно новый уровень подготовки выпускников и удовлетворить возрастающий спрос на специалистов в информационной, оптической и других высокотехнологичных отраслях экономики.

© Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, 2008.

© Пржевуский А.К., 2008

В 2007 году СПбГУ ИТМО стал победителем конкурса инновационных образовательных программ вузов России на 2007–2008 годы. Реализация инновационной образовательной программы «Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий» позволит выйти на качественно новый уровень подготовки выпускников и удовлетворить возрастающий спрос на специалистов в информационной, оптической и других высокотехнологичных отраслях экономики.

---

## **КАФЕДРА ОПТОИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ**

**1994** год. Организована базовая кафедра СПбГУ ИТМО при Государственном оптическом институте (ГОИ) им. С.И.Вавилова – кафедра оптического материаловедения. Образование кафедры явилось логичным развитием тесных связей, которые в течение многих лет существовали между ГОИ и ИТМО. В частности, для преподавания в ИТМО широко привлекались ведущие сотрудники ГОИ, а ИТМО был постоянным источником, из которого ГОИ черпал новые молодые кадры. Кафедра ведет подготовку специалистов по образовательному направлению «Оптотехника».

**1999** год. Реорганизация кафедры. На кафедре созданы три направления: оптическое материаловедение, информационная оптотехника, физическая оптика и спектроскопия. Кафедра переименована в кафедру оптического материаловедения и оптики (ОМиО).

**2002** год. Кафедра ОМиО вошла в состав нового факультета СПбГУ ИТМО - фотоники и оптоинформатики.

**2003** год. При кафедре создана учебно-исследовательская лаборатория материалов и технологий фотоники.

**2004** год. Кафедра явилась одним из организаторов нового образовательного направления подготовки бакалавров и магистров – «Фотоника и оптоинформатика» и начала подготовку студентов по этому направлению.

**2005** год. Кафедра переименована в кафедру оптоинформационных технологий и материалов.

**2007** год. Первый выпуск бакалавров по направлению «Фотоника и оптоинформатика».

# СОДЕРЖАНИЕ

## Введение

### 1. Случайные числа.

- 1.1 Вероятность. Случайные величины с дискретным и непрерывным распределением
- 1.2 Получение и тестирование случайных чисел
- 1.3 Преобразование случайных величин

### 2. Статистическое моделирование структуры материалов

- 2.1 Основные представления о структуре стекла
- 2.2 Характеристики структуры Статистические структурные модели
- 2.3 Релаксация структурных моделей методом Монте-Карло
- 2.4 Применение метода молекулярной динамики для моделирования структуры стекла и его физических параметров.
- 2.5 Неупорядоченная плотнейшая упаковка шаров
- 2.6 Модель неупорядоченной сетки связей
- 2.7. Проблемы моделирования спектров лазерных материалов, активированных редкоземельными элементами
- 2.8 Расчёты штарковской структуры спектров РЗЭ на основе кластерной стохастической модели
- 2.9 Статистическое моделирование самоорганизации дислокаций

### 3. Статистическое моделирование трансформации возбуждений в материалах фотоники

- 3.1 Процессы безызлучательной передачи возбуждений между оптическими центрами и их экспериментальные проявления
- 3.2 Микроскопическая модель передачи возбуждений для пары центров
- 3.3 Макроскопический подход. Метод балансных уравнений
- 3.4 Спектральная миграция. Моделирование на основе балансных уравнений
- 3.5 Статистическое моделирование спектральной миграции методом Монте-Карло
- 3.6 Моделирование методом Монте-Карло ап-конверсионного тушения люминесценции эрбиевых лазерных стёкол
- 3.7 Моделирование концентрационной деполяризации люминесценции

## Заключение

## Литература

## Приложение

## Введение

Подход к решению проблем, возникающих при интерпретации и прогнозировании свойств оптических материалов, решающим образом зависит от того: обладает рассматриваемая система упорядоченностью и симметрией, или нет. В физике твёрдого тела разработано множество эффективных методов, основанных на симметрии. Их использование позволило достигнуть для кристаллов детального понимания энергетической схемы и спектров во всём оптическом диапазоне. Неупорядоченные системы при рассмотрении оптических материалов встречаются не реже, чем упорядоченные. Во-первых, к ним относятся стёкла и аморфные материалы. Во-вторых, разупорядоченные кристаллы, в которых часть узлов заполняется статистически. В-третьих, в случае кристаллов неупорядоченные системы образуют хаотически расположенные дефекты и возбуждения локальных оптических центров. Для всех неупорядоченных систем не работают эффективные методы, основанные на симметрии.

Продвинуться в понимании свойств неупорядоченных систем позволяет моделирование, которое при этом приобретает вполне определённую специфику. Дело в том, что неупорядоченные материалы на микроскопическом уровне принципиально неоднородны. Например, на микроскопическом уровне различаются по структуре разные участки макроскопически однородного оптического стекла. Поэтому все макроскопические характеристики неупорядоченных систем являются результатом усреднения, а для их получения надо применять статистические методы. Моделирование неупорядоченных систем является с необходимостью статистическим.

Статистическое моделирование представляет в настоящее время обширный комплекс активно развивающихся методов, нашедших применение в разнообразных разделах науки, техники, экономики, медицины и т.д. В настоящем пособии под статистическим моделированием понимается численный метод решения различных задач при помощи моделирования случайных событий, метод исследования физического процесса путём создания и эксплуатации стохастической модели, отражающей динамику данного процесса [1-7]

В пособии рассматриваются две группы статистических моделей.

Первую группу составляют структурные модели неупорядоченных систем, среди которых наиболее важны стёкла и аморфные материалы. В основе моделирования лежит предположение, что моделируемая структура полностью определяется парным взаимодействием составляющих её частиц. В одной из моделей в роли частиц выступают дислокации. Во всех остальных – отдельные атомы. Выражение для энергии парного взаимодействия задаётся в явном виде на основе имеющихся физических

представлений. Большинство расчётов проводилось на основе предположения об ионном парном взаимодействии, которое описывалось потенциалом Борна-Майера.

Важно отметить, что имеющиеся в настоящее время аналитические теории не позволяют предсказать структуру неупорядоченной системы на основе заданного выражения для парного взаимодействия. Это позволяют сделать только статистические модели.

Структурные модели совершенно необходимы для интерпретации и прогнозирования спектров оптических материалов, которые являются их важнейшей характеристикой. Это относится как к спектрам поглощения, так и к спектрам люминесценции, как спектрам, связанным с колебательными переходами, так и с электронными. Примеры расчёта спектров разной природы на основе стохастических моделей приведены в разделе 2

Вторую группу моделей, рассматриваемых в настоящем пособии, составляют модели, симулирующие процессы в кристалле или стекле, происходящих после поглощения кванта света оптическим центром. Таких процессов, обычно, несколько. Возбуждённый атом может вернуться в основное состояние, испустив квант люминесценции, или отдав энергию возбуждения решётке, или передав её другому центру и т.п. Полученные на основе микроскопической теории выражения, описывающие вероятность каждого из этих процессов для пары центров, и численные значения входящих в них параметров задаются при моделировании исходно. Все процессы трансформации возбуждений носят вероятностный характер. Судьба отдельных возбуждений различна. Интерес представляют усреднённые макрохарактеристики этих процессов, так как именно они должны сравниваться с результатами реального эксперимента. Например, квантовый выход люминесценции, время затухания люминесценции, коэффициент усиления и т.п.

Две вышеназванные группы моделей решают проблемы, которые имеют следующие общие черты.

(а) За исключением простейших случаев, они не имеют аналитических решений.

(б) В обеих групп моделей речь идёт о рассмотрении большого числа элементарных процессов, или элементарных взаимодействий, микроскопическую теорию которых можно считать вполне разработанной.

(в) Сложности получения аналитических решений возникают при усреднении микрохарактеристик для получения макрохарактеристических параметров, которые измеряются экспериментально.

Эти сложности позволяют обойти статистическое моделирование, которому посвящено настоящее пособие.

## 1. Случайные числа

### 1.1 Вероятность. Случайные величины с дискретным и непрерывным распределением

Основное содержание курса – статистическое моделирование структуры оптических материалов и протекающих в них физических процессов преобразования возбуждений.

Статистическое моделирование подразумевает использование понятий теории вероятности - области математики, предметом которой является изучение вероятностных закономерностей массовых однородных случайных событий. В этом разделе напоминаются основные понятия теории вероятностей [3,5].

На интуитивном уровне термин «вероятность» понятен. Подброшенная монета имеет равные вероятности упасть как орлом, так и решкой. Игральная кость в форме кубика имеет равные вероятности упасть на плоскость любой из шести граней. Эти факты удобно изображать в виде гистограмм. Ввиду важности понятия «вероятность» дадим ему более строгое определение.

Прежде всего, считается, что определённый комплекс условий может многократно воспроизводиться. Например, бросаться одинаковым образом одна и та же игральная кость, или монета. При моделировании трансформации возбуждений мы будем считать возможным возбуждение определённого оптического центра на один и тот же энергетический уровень. Такую реализацию одного и того же комплекса условий будем называть «испытанием».

Если некоторое событие при заданных условиях может произойти, или не произойти, то оно называется “случайным”. Будем обозначать случайное событие прописной буквой  $A$ ,  $B$ ,  $C$ .

События называются «несовместными», если появление одного из них исключает появление других событий в одном и том же испытании.

Несколько событий образуют полную группу событий, если в результате каждого испытания происходит хотя бы одно из них. События образуют полную группу, попарно несовместных событий, если в результате испытания появится одно и только одно из этих событий. Это наиболее важный случай.

Количественную оценку возможности появления события даёт его “вероятность”. Дадим определение вероятности события.

*Статистическое определение вероятности.*

Пусть при проведении  $n_1$  испытаний событие  $A$  произошло  $m_1$  раз. Отношение  $m_1 / n_1$  называется частотой события  $A$  в серии 1. Во второй

серии испытаний при тех же условиях частота оказалась равной  $m_2 / n_2$ . И так далее. Опыт говорит о том, что частота события устойчива. Её значения группируются около вполне определённого числа, которое и будем называть вероятностью события  $p(A)$ .

Переменная величина  $X$  называется «случайной», если в результате испытания она принимает одно и только одно возможное значение, которое наперёд неизвестно и зависит от случайных, заранее не учитываемых, причин.

*Непрерывные и дискретные случайные величины.* Случайная величина называется *дискретной*, если принимаемые ею значения можно пронумеровать. Иными словами: каждый раз, как выполняется некоторый комплекс условий, величина  $X$  принимает одно из значений:

$$x_1, x_2, x_3, \dots, x_k \quad (1.1)$$

Наиболее простым примером является: выпадание цифры на игральной кости, или на рулетке. Дискретной случайной величиной является число лепестков в цветке сирени. Примером из области физики могут служить уровни энергии редкоземельных ионов, которые добавляют в кристаллы и стёкла для получения лазерных и люминесцентных материалов. При заданном способе возбуждения (например, излучением лазера с фиксированной длиной волны) вероятности нахождения редкоземельных ионов на разных уровнях будут иметь определённые сильно различающиеся значения.

Чтобы задать дискретную случайную величину надо: (1) указать, какие значения она может принимать -  $x_i$  и (2) указать вероятности этих значений -  $p_i$ . Так как каждый раз при выполнении необходимых условий реализуется одно из возможных значений случайной величины, то:

$$\sum_i p_i = 1 \quad (1.2)$$

При этом все числа  $p_i$  должны быть положительны. Суммирование в (1.2) проводится по всем возможным значениям.

Например, числа, выпадающие при бросании игральной кости, характеризует следующая таблица:

$x_i$	1	2	3	4	5	6
$p_i$	1/6	1/6	1/6	1/6	1/6	1/6

Для идеально сделанной «честной» кости вероятности выпадания всех чисел одинаковы

Непрерывная случайная величина  $X$  задаётся интервалом  $(a, b)$ , содержащим возможные значения этой величины, и плотностью распределения вероятности  $p(x)$ , которая определяется следующим соотношением:

$$P(a' < X < b') = \int_{a'}^{b'} p(x) dx \quad (1.3)$$

Здесь  $(a', b')$ - интервал, содержащийся внутри  $(a, b)$ ;  $P(a' < \xi < b')$  – вероятность того, что значение  $X$  окажется внутри интервала  $(a', b')$ . Интервал  $(a, b)$  может быть любым. В частности, возможны случаи  $a = -\infty$  и  $b = \infty$ .

Плотность  $p(x)$  положительна. Интеграл от функции  $p(x)$  по всему интервалу  $(a, b)$  равен единице:

$$\int_a^b p(x) dx = 1 \quad (1.4)$$

Примером непрерывной случайной величины может служить скорость молекул газа  $v$ . Она принимает значения в интервале  $(0, \infty)$ . Плотность вероятности, которая называется распределением Максвелла, имеет вид:

$$p(v) = (m / 2\pi kT)^{3/2} \exp(-mv^2 / 2kT) v^2 \quad (1.5)$$

Здесь  $T$  - температура,  $m$  - масса молекулы,  $k$  - постоянная Больцмана.

Случайная величина, определённая на интервале  $(0, 1)$ , и имеющая плотность  $p(x) = 1$ , называется «равномерно распределённой» в интервале  $(0, 1)$ .

Для дискретной случайной величины термин плотность вероятности не употребляется

## 1.2 Получение и тестирование случайных чисел

Все методы моделирования, рассматриваемые в настоящем пособии, основаны на применении численных значений случайных величин - так называемых “случайных чисел”. Наиболее часто возникает необходимость получения последовательности численных значений случайной величины равномерно распределённой на интервале  $(0, 1)$ .

Далее будет показано, что, используя это распределение, можно получить распределение случайных чисел с любой плотностью вероятности.

Итак, как получить последовательность значений непрерывной случайной величины, равномерно распределённой на интервале  $(0, 1)$ .

Очевидный способ – использовать хорошую рулетку, на которой вероятности выпадания всех цифр от 0 до 9 строго одинаковы. С помощью такой рулетки можно получать случайные числа с любым количеством значащих цифр. Первые таблицы случайных чисел были получены с помощью рулеток. Такие таблицы несколько раз издавались в виде книг. К такой таблице термин «случайные числа», строго говоря, неприменим. Это таблица чисел, которые обладают свойствами случайных чисел.

Предпринимались попытки создать генераторы случайных чисел, используя шумы в электронных лампах.

Преимущества этого способа состоят в том, что запас случайных чисел неограничен, числа получаются очень быстро и не требуется памяти для их хранения. Недостатки состоят в необходимости специального электронного устройства, которое требует периодической проверки, и в невозможности воспроизведения последовательности чисел, а, следовательно, и расчёта. Для отладки работы программы желательна возможность проведения серии расчётов с одной и той же последовательностью случайных чисел [3-7].

В настоящее время наибольшее распространение получили генераторы случайных чисел, которые вычисляют последовательность чисел с помощью рекуррентного соотношения.

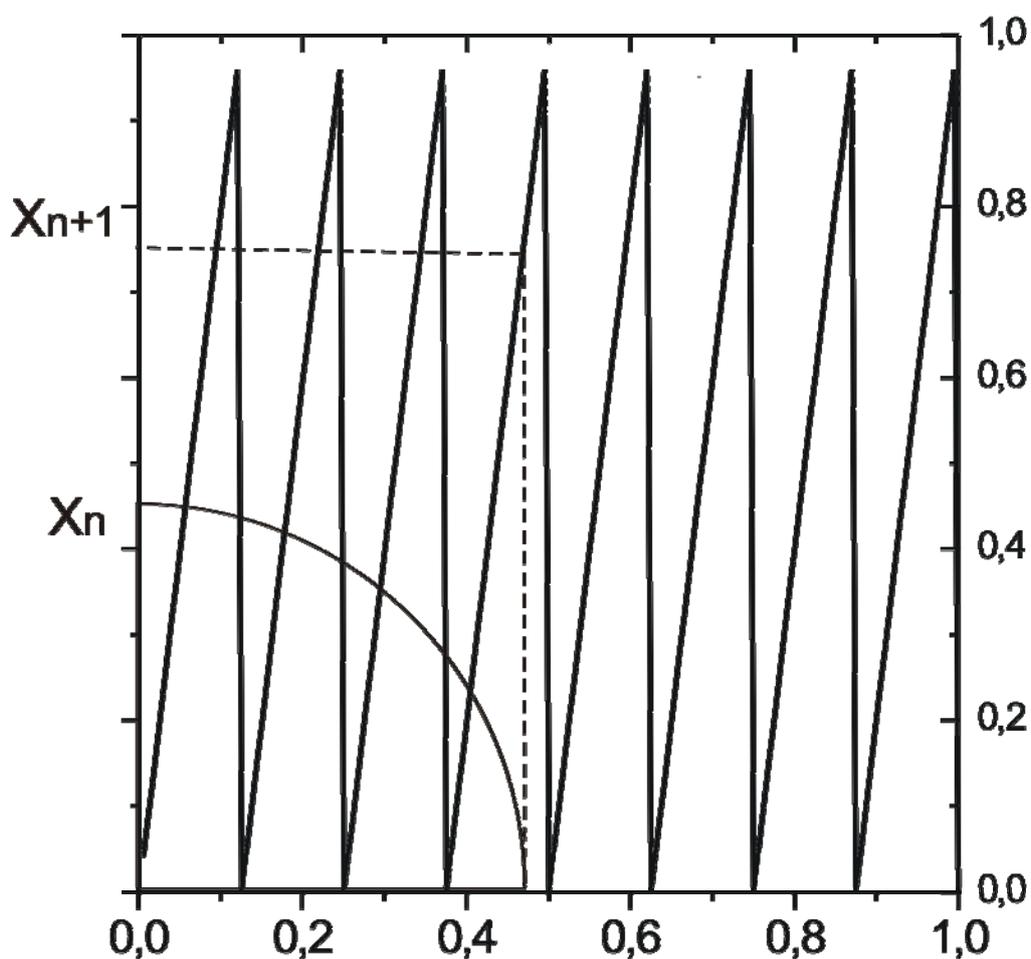


Рис.1.1 Функция  $x_{n+1} = \{8x_n\}$

Рекуррентное соотношение позволяет последующее число  $x_{k+1}$  вычислять путём подстановки предыдущего числа  $x_k$  в определённую формулу, или алгоритм:

$$x_{k+1} = F(x_k) \quad (1.6)$$

Первый алгоритм такого рода был предложен Дж. Нейманом и Н. Метрополисом. Он получил название «метод середины квадрата». Очередное число последовательности в нём получается так: предыдущее число возводится в квадрат и в полученном результате берутся средние цифры. Например:  $x_k = 6725$ ;  $(x_k)^2 = 45225625$ ;  $x_{k+1} = 2256$ . На первый взгляд, метод представляется безупречным, так как трудно усмотреть какую либо причину для корреляции значений двух последовательных чисел. Однако оказалось, что метод даёт больше, чем нужно малых значений.

### 1.2.1 Линейный конгруэнтный метод.

Чтобы получить представление о свойствах функции  $F$ , попытаемся представить вид её графика  $y = F(x)$  на плоскости  $(x, y)$ . Будем для определённости иметь в виду равномерное распределение случайных чисел на отрезке  $(0, 1)$ . Тогда график функции  $y = F(x)$  будет расположен внутри квадрата со стороной равной единице (Рис.1). По обеим осям будут отложены фактически одни и те же равномерно распределённые точки. Это означает, что график  $y = F(x)$  должен как можно более равномерно заполнять квадрат  $1 \times 1$ .

Оказывается, очень просто можно получить функцию, обладающую таким свойством. В частности, им обладает функция:

$$y = \{mx\} \quad (1.7)$$

Здесь значок  $\{ \}$  означает дробную часть. Рис. 1.1, построенный для  $m=8$  поясняет принцип алгоритма (1.7). На самом деле, надо использовать в качестве  $-m$  большое число. На этой идее основан метод получения случайных чисел, предложенный Д. Лемером. Сейчас он чаще всего называется «линейный конгруэнтный метод». Его исследованию посвящена обширная литература.

Наиболее часто линейный конгруэнтный метод применяется в следующем виде. Выбирают четыре целых положительных числа  $[6, 7]$ :

1. Множитель  $a$ ;
2. Сдвиг  $c$ ;
3. Модуль  $m$ ;
4. Первое число последовательности  $x_0$ .

Последовательность случайных чисел определяется формулой:

$$x_{n+1} = (ax_n + c) \bmod m \quad (1.8)$$

где индекс  $n$  пробегает значения  $0, 1, 2, \dots$ . Символ  $b \bmod m$  означает остаток от деления числа  $b$  на  $m$ . Очевидно, что  $b \bmod m < m$ . Поэтому все числа последовательности  $x_n$  удовлетворяют неравенству  $x_n < m$ . Последовательность чисел  $y_n$ , равномерно распределенных в интервале от нуля до единицы, получается по формуле:

$$y_n = x_n / m, \quad (1.9)$$

Далеко не любой выбор четырех исходных чисел ведет к хорошим результатам. Заметим прежде всего, что последовательность чисел  $x_n$  неизбежно должна быть периодической, причем период не может быть больше, чем  $m$ . Действительно, так как все  $x_n$  – целые числа, причем  $x_n < m$ , количество различных чисел не может превышать  $m$ . Поэтому, начиная, по крайней мере, с  $n = m$ , появится число, которое уже встречалось, и все повторится заново.

Однако получить последовательность с максимально возможным периодом  $L = m$  далеко не просто. Если выбирать исходные числа не задумавшись, то, как правило, будут получаться последовательности с маленьким периодом.

Итак, чтобы получить генератор с максимально возможным периодом  $L$ , нужно взять в качестве  $m$  самое большое число, с которым может оперировать данная ЭВМ, и выбрать остальные числа в соответствии с следующей теоремой.

**Теорема.** Если последовательность определяется формулой (1.8) с  $c \neq 0$ , тот ее период равен  $m$  тогда и только тогда, когда выполнены следующие условия:

- а)  $c$  и  $m$  – взаимно простые числа (не имеют общих делителей, кроме единицы);
- б)  $b = k - 1$  кратно  $p$  для любого простого числа  $p$ , являющегося делителем  $m$ ;
- в)  $b$  кратно 4, если  $m$  кратно 4.

Разработана сложная система тестов, которая позволяет определить качества генератора случайных чисел. Поэтому рекомендуется использовать только проверенные генераторы. При выборе генератора свойства ЭВМ важны не только для того, чтобы выбрать максимально

возможный период. От выбора параметров генератора зависит скорость генерации случайных чисел. При этом оказывается, что для ЭВМ разных конструкций оптимальными являются разные генераторы. В частности, приводятся данные для генератора, работающего на основе линейного конгруэнтного метода с периодом  $2^{38} \approx 2,75 \times 10^{11}$  [7].

За последнее время получили распространение генераторы случайных чисел, основанные на другой идее.

1.2.2 Метод Фибоначчи с запаздываниями (Lagged Fibonacci generator) рекомендуется сейчас для получения генерации псевдослучайных чисел в статистических алгоритмах, критичных к качеству случайных чисел.

Наибольшую популярность фибоначчиевы датчики получили в связи с тем, что скорость выполнения арифметических операций с вещественными числами сравнилась со скоростью целочисленной арифметики, а фибоначчиевы датчики естественно реализуются в вещественной арифметике.

Один из широко распространённых фибоначчиевых датчиков основан на следующей итеративной формуле:

$$x_k = x_{k-a} - x_{k-b}, \quad \text{если } x_{k-a} \geq x_{k-b} \text{ и} \quad (1.10)$$

$$x_k = x_{k-a} - x_{k-b} + 1, \quad \text{если } x_{k-a} < x_{k-b}$$

где  $x_k$  — вещественные числа из диапазона  $[0, 1]$ ,  $a, b$  — целые положительные числа, называемые «лагами». Для работы фибоначчиеву датчику требуется знать  $\max(a, b)$  предыдущих сгенерированных случайных чисел. При программной реализации для хранения сгенерированных случайных чисел используется конечная циклическая очередь на базе массива. Для старта фибоначчиевому датчику требуется  $\max(a, b)$  случайных чисел, которые могут быть генерированы простым конгруэнтным датчиком.

Лаги  $a$  и  $b$  — «магические» и их не следует выбирать произвольно. Рекомендуются следующие значения лагов:  $a = 55, b = 24$ ;  $a = 17, b = 5$ ;  $a = 97, b = 33$ . Качество получаемых случайных чисел зависит от значения константы, а чем оно больше, тем выше размерность пространства, в котором сохраняется равномерность случайных векторов, образованных из полученных случайных чисел. В то же время, с увеличением величины константы  $a$  увеличивается объём используемой алгоритмом памяти.

Значения  $a = 17$ ,  $b = 5$  можно рекомендовать для простых приложений, не использующих векторы высокой размерности со случайными компонентами. Значения  $a = 55$ ,  $b = 24$  позволяют получать числа, удовлетворительные для большинства алгоритмов, требовательных к качеству случайных чисел. Значения  $a = 97$ ,  $b = 33$  позволяют получать очень качественные случайные числа и используются в алгоритмах, работающих со случайными векторами высокой размерности. Описанный фибоначчиев датчик случайных чисел (с лагами 20 и 5) используется в широко известной системе Matlab.

### 1.2.3 Тестирование случайных чисел

Последовательность случайных чисел должна удовлетворять системе тестов. Простейший тест состоит в том, что случайные числа должны описываться заданной функцией плотности распределения. Обычно, речь идёт о равномерном распределении на интервале  $(0,1)$ . Хотя это требование совершенно очевидно и легко проверяемо, автору пособия встречались библиотечные генераторы случайных чисел, которые ему явно не удовлетворяли.

В вычислениях всегда используют числа с конечным числом десятичных знаков, поэтому вместо случайных чисел употребляют конечные десятичные дроби. Методы тестирования чаще всего применяют к случайным цифрам, из которых строятся эти дроби.

При этом проверяется (1) частота различных цифр, (2) проводится проверка частот различных двузначных чисел, (3) проверяется частота интервалов между последовательными нулями, Проверяются частоты различных типов четвёрок и т.п.

В настоящее время широко рекомендуется для проверки генераторов случайных чисел система тестов DIEHARD. Это набор из 11 тестов, каждый из которых представляет собой проверку одного из принципиальных результатов теории вероятности.

### 1.3 Преобразование случайных величин [3,5]

Для статистической имитации необходимо уметь получать случайные числа с заданным законом распределения.

Любой закон распределения может быть получен из равномерного на интервале  $(0,1)$ .

1.3.1 Получение(разыгрывание) дискретной случайной величины

Значения случайной величины  $x_i$  и вероятности их реализации  $p_i$  представим в виде таблицы:

	$x_1$	$x_2$	$x_3$	...	...	$x_m$
$X$	$p_1$	$p_2$	$p_3$	...	...	$p_m$

Соотношение (1.4) позволяет разбить интервал  $(0,1)$  на  $m$  интервалов, так что длина каждого интервала равна вероятности реализации  $p_i$  соответствующего значения  $x_i$ . (рис.). Такое разбиение предоставляет следующий способ получения распределения дискретной случайной величины  $X$  с помощью равномерного распределения на интервале  $(0,1)$ . Берётся случайное число из равномерного распределения на интервале  $(0,1)$  и определяется, в какой из  $m$  интервалов это число попало. Если оно попало в интервал с номером  $i$ , то случайной величине  $\xi$  приписывается значение  $x_i$ . Затем берётся новое число из равномерного распределения, и вся процедура повторяется.

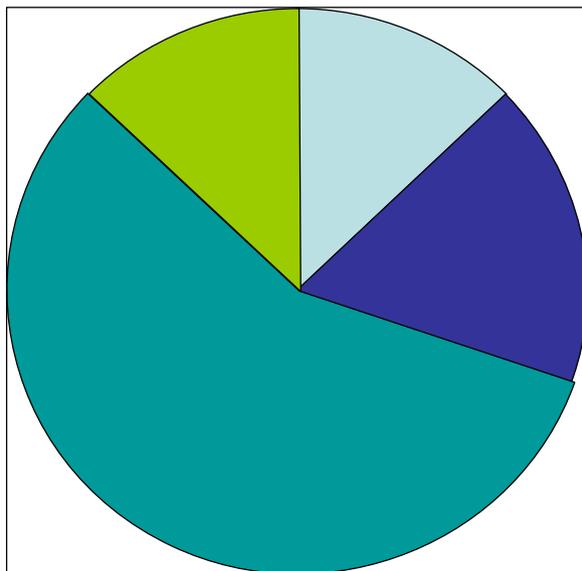


Рис.1.2 Рулетка, поделённая на секторы разного размера так, что размер сектора пропорционален вероятности дискретной случайной величины. Простой способ реализации распределения этой величины

### 1.3.2 Разыгрывание непрерывной случайной величины с произвольной плотностью распределения.

Существует несколько методов преобразования равномерного распределения на интервале  $(0,1)$  в распределение с заданной плотностью  $p(x)$  на интервале  $(a,b)$ . Один из них состоит в решении следующего уравнения:

$$y(x) = \int_a^x p(x') dx' \quad (1.11)$$

где  $y$  – число из равномерного распределения на  $(0,1)$ , а  $x$  – значение случайной величины, распределённой с плотностью  $p(x)$  на  $(a,b)$ .

Функция  $y(x)$  является монотонно возрастающей, так как  $dy/dx = p(x) > 0$ . Любая прямая параллельная оси абсцисс  $y = const$  пересекает функцию  $y(x)$  в единственной точке. Абсцисса этой точки является искомым значением случайной величины, распределённой с плотностью  $p(x)$ . Таким образом, уравнение имеет всегда единственное решение.

Выберем на оси абсцисс произвольный интервал  $(a', b')$  внутри интервала  $(a, b)$ . Точкам этого интервала соответствуют точки интервала на оси ординат  $(y(a'), y(b'))$ . Поэтому если  $X$  принадлежит интервалу  $(a', b')$ , то  $Y$  принадлежит интервалу  $(y(a'), y(b'))$  и наоборот. Значит,

$$P(a' < X < b') = P(y(a') < Y < y(b')) \quad (1.12)$$

Так как величина  $Y$  равномерно распределена на отрезке  $(0,1)$ , то

$$P(y(a') < Y < y(b')) = y(b') - y(a') = \int_{a'}^{b'} p(x) dx \quad (1.13)$$

Применение доказанного соотношения для плотности распределения в виде затухающей экспоненты.

Интегралы редко берутся. В этом главный недостаток рассмотренного метода. На практике часто достаточно использовать численное интегрирование. Плотность Распределение непрерывной величины часто достаточно рассматривать в конечном числе точек и плотность распределения представить в виде гистограммы. Значения интеграла удобно заранее вычислить для нужных точек и ввести в память в виде массива F. Тогда получение нового случайного числа с распределением по случайному числу из равномерного распределения сведётся просто к перебору элементов массива F.

### 1.3.3 Получение приближённого нормального распределения

В теории вероятностей и её приложениях большое значение имеет т.н. «нормальное распределение». Это непрерывное распределение с плотностью, записываемой в виде.

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp[-(x - a)^2 / 2\sigma^2] \quad (1.14)$$

Оно характеризуется двумя параметрами  $a$  и  $\sigma$ . Первый параметр  $a$  равен математическому ожиданию и характеризует среднее арифметическое значение. Второй параметр  $\sigma$  равен квадратному корню из дисперсии и характеризует ширину распределения.

Нормальное распределение чрезвычайно часто встречается при статистическом анализе самых разных величин в науке и технике. Например, форма неоднородно уширенного спектрального контура, чаще всего, описывается нормальным распределением. Причину такой его распространённости даёт центральная предельная теорема теории вероятности, формулируемая следующим образом.

*Если случайная величина  $X$  представляет собой сумму большого числа взаимно независимых случайных величин, влияние каждой из которых на всю сумму невелико, то  $X$  имеет распределение близкое к нормальному.*

Эта теорема даёт теоретическое обоснование для следующего метода получения нормально распределённых случайных чисел на основе стандартного генератора случайных чисел, дающего равномерно распределённые числа на промежутке  $(0,1)$ .

Чтобы разыграть возможное значение  $x_i$  нормальной случайной величины  $X$  с параметрами  $a = 0$  и  $\sigma = 1$ , надо сложить 12 случайных чисел из равномерного распределения на интервале  $(0,1)$  и из полученной суммы вычесть 6.

$$x_i = \left( \sum_{i=1}^{12} r_i \right) - 6 \quad (1.15)$$

Число 12 в этом правиле возникло из-за того, что дисперсия для равномерного распределения равна  $1/12$ . Дисперсия суммарного распределения равна сумме дисперсий. Чтобы дисперсия суммарного нормального распределения равнялась 1 необходимо складывать случайные числа 12ти равномерных распределений. Число 6 вычитается, чтобы центр нормального распределения был расположен на нуле. Точность получения нормального распределения может быть повышена за счёт увеличения числа слагаемых в сумме, но при этом, разумеется, значения  $a$  и  $\sigma$  изменятся.

#### Основные положения главы 1

Необходимым элементом получения статистических моделей является генератор случайных чисел, который должен удовлетворять набору жёстких требований:

Удовлетворять статистическим тестам.

Иметь как можно более длинный период.

Работать как можно более быстро.

Воспроизводить одну последовательность чисел необходимое число раз.

Существует набор методов, которые, используя равномерное распределение случайных чисел на интервале  $(0,1)$ , позволяют получить распределение случайных чисел с любой заданной плотностью распределения.

## 2 Статистическое моделирование структуры материалов

### 2.1 Основные представления о структуре стекла

Свойствам стёкол посвящены специальные курсы [8-10]. Здесь лишь приводятся некоторые основные положения необходимые для понимания настоящего курса. Среди неупорядоченных оптических материалов наибольшее распространение получили оксидные стёкла, которые представляют собой твёрдые аморфные материалы, полученные при охлаждении расплавов окислов. Химический состав оксидных стёкол весьма разнообразен. В качестве основного компонента они содержат один из «стеклообразующих» окислов, которым согласно существующим представлениям, приписывается способность расплава легко переходить при охлаждении в стеклообразное состояние. Это, прежде всего, окислы –  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Соответствующие стёкла называются «силикатные», «германатные», «фосфатные», «боратные». Составы промышленных стёкол, как правило, сложны. Кроме стеклообразующего окисла, они содержат до десятка различных других окислов, часть из которых вводится в небольших количествах.

Информацию о ближнем порядке структуры стекла дают, в основном, дифракционные методы, которые включают в настоящее время не только использование рентгеновского излучения, но также использование электронных и нейтронных пучков. Весьма эффективны недавно появившиеся методы, основанные на анализе тонкой структуры спектров поглощения рентгеновского излучения EXAFS, XANES. Применение названных методов позволило установить наличие в стекле таких же фрагментов структуры ближнего порядка – «структурных кирпичей», которые имеются в соответствующих кристаллах.

В силикатных стёклах – это тетраэдры  $[\text{SiO}_4]$ , германатных - тетраэдры  $[\text{GeO}_4]$  и октаэдры  $[\text{GeO}_6]$ , фосфатных - тетраэдры  $[\text{PO}_4]$ , боратных - треугольники  $[\text{BO}_3]$  и тетраэдры  $[\text{BO}_4]$ . Химическая связь между стеклообразующим атомом и кислородом носит в значительной степени ковалентный характер (табл.2.1). Однако, следуя традиции, в тексте пособия всюду используется ионная символика и термины «стеклообразующий катион», «ион кислорода» и т.п.

Таблица 2.1

Степень ионности связи с кислородом по Полингу (%) [11]

Стеклообразователи		Промежуточные элементы		Модификаторы	
P	39	Al	63	Mg	73
B	43	Be	63	PЗЭ	73-79
Si	51	Ti	63	Ca	79
Ge	55	Zr	67	Ba	82
				Na	82
				K	84

В стёклах наиболее простого состава, ограниченного одним стеклообразующим окислом, химические связи образуют непрерывную пространственную сетку. Например, в кварце ( $\text{SiO}_2$ ) каждый ион кремния связан с четырьмя ионами кислорода, а каждый ион кислорода с двумя ионами кремния. Ионы кислорода в этом случае называются «мостиковыми», так как они соединяют структурные единицы – тетраэдры. Два тетраэдра могут иметь только одну общую вершину, но не общее ребро или грань. Отдельные экземпляры тетраэдров, строго говоря, не одинаковы. Но эти различия не очень велики. Основным проявлением неупорядоченности структуры является значительный произвол в расположении тетраэдров друг относительно друга (рис.2.1)

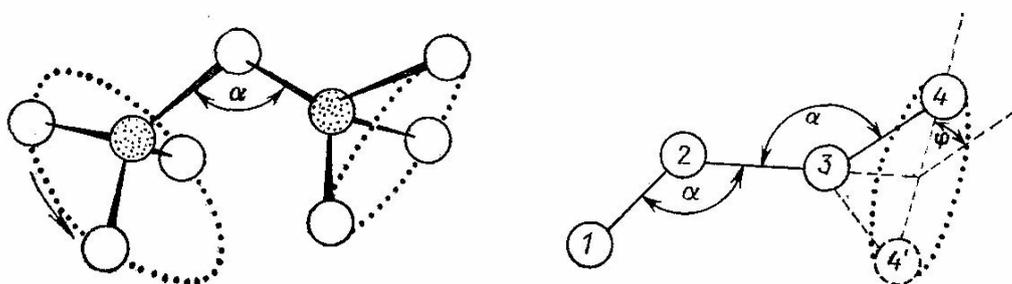


Рис. 2.1 Относительное расположение тетраэдров, характеризуемое углами  $\alpha$  и  $\varphi$ , может меняться в широких пределах, что и вносит основной беспорядок в структуру [8].

Введение в состав стекла других окислов кроме стеклообразующего приводит, как правило, к разрывам в сетке связей. Катионы таких окислов, называемых «модификаторами», располагаются в больших пустотах сетки. Введённые с ними ионы кислорода оказываются связанными не более чем с одним стеклообразующим катионом. Поэтому их называют «немостиковыми».

Связь модификаторов с кислородом носит ионный характер (табл. 2.1). Для модификаторов не удаётся выделить какие-то определённые типы полиэдров. Координационные числа для них велики и должны рассматриваться как усреднённые значения.

Кроме типичных стеклообразователей и модификаторов выделяются элементы, занимающие промежуточное положение (столбец 2 табл. 2.1). Принято считать, что они могут входить в стекло, не нарушая сетку связей. Например, алюминий может замещать кремний в центре тетраэдра.

Прозрачность в широком спектральном диапазоне делает оксидные стёкла чрезвычайно удобной матрицей для активации ионами редкоземельных элементов и переходных групп. Вводя различные активаторы, можно в широких пределах менять спектр поглощения стекла, а также получать материалы, люминесцирующие в различных

спектральных областях. Активированные стёкла широко используются в качестве рабочей среды лазеров и усилителей.

Стеклообразующими свойствами обладают не только окислы. Своёобразными свойствами обладают фторобериллатные стёкла, где в роли стеклообразователя выступает  $\text{BeF}_2$ . Структурными единицами в этих стёклах являются тетраэдры  $[\text{BeF}_4]$ .

Кроме оксидных стёкол и фторобериллатных в пособии рассматриваются также аморфные германий и кремний, которые являются чрезвычайно важными представителями оптических материалов для ИК оптики. Эти материалы представляют специальный интерес и в плане моделирования их структуры по двум причинам. Во-первых, у них уникально простой химический состав. Во-вторых, упоминавшаяся выше сетка химических связей, согласно имеющимся представлениям, в них выражена более отчётливо, чем в других материалах и является главным фактором, определяющим структуру.

## 2.2 Характеристики структуры Статистические структурные модели.

Структура упорядоченных кристаллов полностью характеризуется заданием координат всех атомов примитивной ячейки и тремя векторами элементарных трансляций. Вопрос о том, какой набор параметров характеризует структуру неупорядоченных систем, требует специального рассмотрения [12]. При этом необходимо, прежде всего, определиться с тем, какого рода неупорядоченные системы подлежат рассмотрению. Естественно, структура твёрдых растворов кристаллов и структура стёкол должны описываться разными характеристиками. В настоящей главе основное внимание уделяется стёклам.

### 2.2.1 Функции радиального распределения.

Структура стёкол характеризуется статистически всевозможными функциями распределения. Среди них наиболее широкое распространение имеют парные «функции радиального распределения» - ФРР. Они определяются следующим образом.

Пусть  $dn_{A-B}(r)$  число атомов типа "B", расположенных внутри тонкого сферического слоя  $r, r+dr$  вокруг атома типа "A". Поделив это число на объём сферического слоя и усреднив результат по атомам типа "A", получаем значение в точке  $r$  функции радиального распределения  $g_{A-B}(r)$  атомов типа "B" вокруг атомов типа "A"

$$g_{A-B}(r) = \langle dn_{A-B}(r) / (4\pi r^2 dr) \rangle \quad (2.1)$$

Число таких функций зависит от химического состава стекла. Для одноатомного стекла достаточно одной функции  $g_{A-A}(r)$ . Для двухатомного необходимо четыре ФРР -  $g_{A-A}(r)$ ,  $g_{A-B}(r)$ ,  $g_{B-A}(r)$ ,

$g_{B-B}(r)$ . Эти функции имеют физический смысл плотности числа атомов. При  $r \rightarrow \infty$  функции  $g_{A-A}(r)$  и  $g_{B-A}(r)$  стремятся к плотности числа атомов  $A$ , функции  $g_{B-B}(r)$  и  $g_{A-B}(r)$  стремятся к плотности числа атомов  $B$ . Часто ФРР нормируют путём деления на предельное значение, соответствующее  $r \rightarrow \infty$ , что соответствует средней макроскопической плотности. В этом случае ось ординат получается безразмерной.

Определённые выше ФРР называются «парциальными». Следует отметить, что в результате преобразования Фурье результатов дифракционного эксперимента для стекла, содержащего атомы нескольких сортов, определяется только одна ФРР, являющаяся суммой парциальных ФРР. Выделение из неё парциальных ФРР требует специальных исследований и дополнительного анализа. Для построенной модели парциальные ФРР рассчитываются очень просто. Примеры ФРР приведены в пособии далее (рис. 2.6 – 2.9).

Для характеристики структуры стекла кроме ФРР используются функции распределения, являющиеся обобщением понятия «координационное число». Эти функции определяются соотношением:

$$n_{A-B}(r) = 4\pi \int_0^r g_{A-B}(\rho) \rho^2 d\rho \quad (2.2)$$

Они имеют физический смысл числа атомов типа  $B$ , расположенных внутри сферы радиуса  $r$  вокруг атома типа  $A$ .

Кроме функций, описывающих парные корреляции расположения атомов, применяются функции, характеризующие взаимное расположение трёх атомов (раздел 2.6). Такие функции естественным образом возникают при характеристике структуры моделей и сравнительно просто для моделей вычисляются. Однако получение трёхчастичных функций на основе экспериментальных данных наталкивается на значительные трудности. Поэтому в настоящее время они используются, главным образом, при теоретических построениях.

### 2.2.2 Статистика колец.

Важность представления о сетке химических связей специалистами по стеклу осознавалась давно. Главная проблема состоит в том, как этой концепции придать математическую форму и как её использовать для построения структурных моделей в виде конструкций из сотен и тысяч атомов.

Полезный шаг в этом направлении был сделан путём введения представления о «статистика колец». Под «кольцом» понимается непрерывный замкнутый путь по отдельным связям, каждая из которых соединяет пару атомов и представляет отдельное «звено» этого пути.

Число звеньев в кольце и является его характеристикой. Особенность этой характеристики состоит в том, что она не меняется ни при вариациях

длин связей, ни при вариациях углов между связями, ни при каких либо других изгибах сетки. Это топологический параметр, позволяющий количественно сравнивать сетку химических связей в кристаллах и стёклах.

В случае кристаллов число колец различного типа невелико и они естественным образом выделяются. Установлено, что в кристаллических силикатах возможны изолированные кольца с числом звеньев: 3, 4, 6, 8, 9, 12 [13]. Кристаллы других стеклообразователей (боратов, фосфатов и т. д.) исследованы не столь подробно, как силикаты. Однако существующие данные позволяют сделать вывод, что приведённое выше правило распространяется и на них.

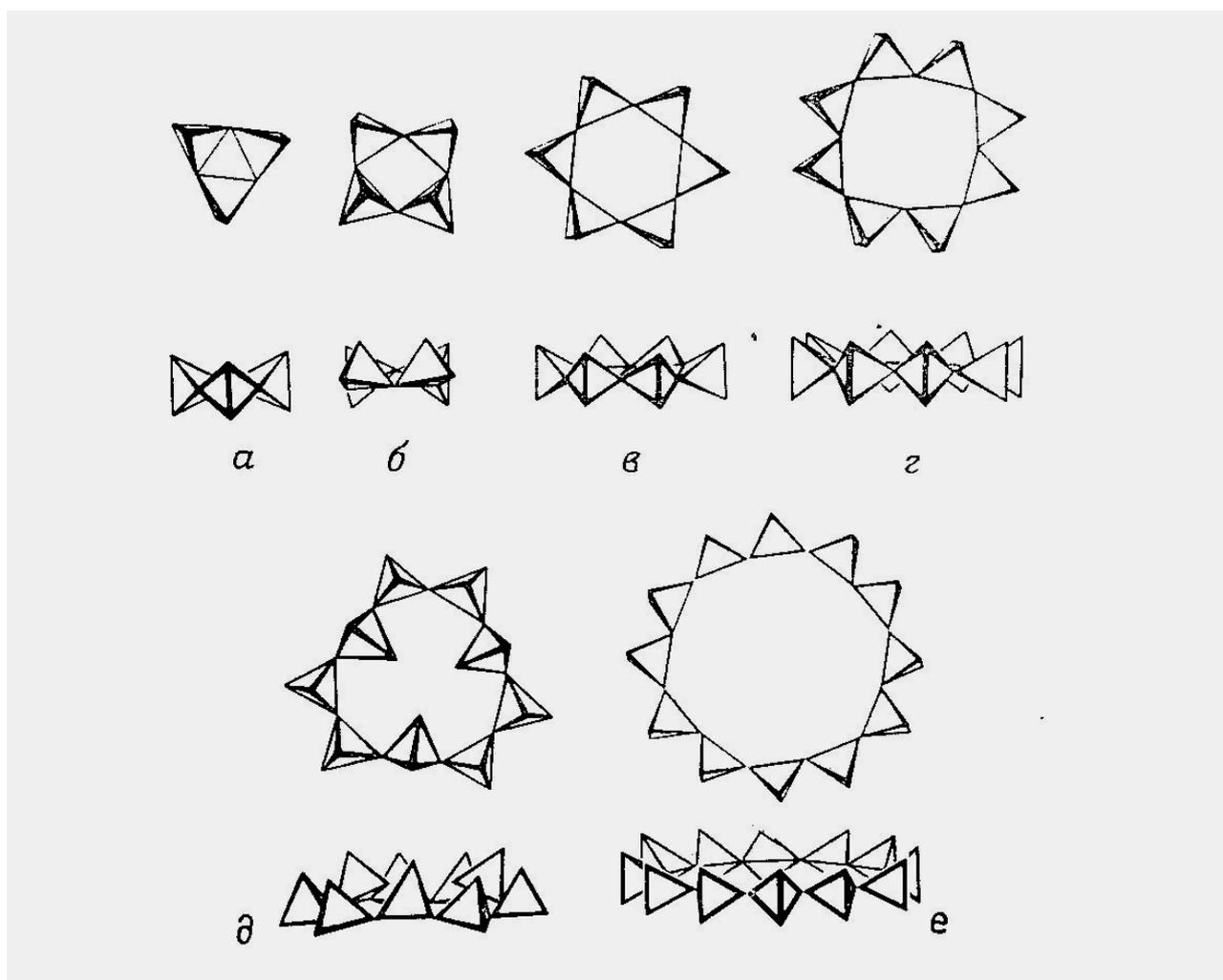


Рис. 2.2 Кольца в кристаллических силикатах [13]

При практической реализации анализа колец в сетке связей стёкол, или аморфных материалов возникает проблема выбора колец. Наибольшее распространение получил подход, при котором среди всех колец,

проходящих через конкретный атом, учитываются только кольца с наименьшим числом звеньев. Результаты анализа представляют в виде гистограммы, на которой представляют число колец с разным числом звеньев, приходящихся на один атом (в одноатомных материалах – германии и кремнии).

Наиболее важный вывод из анализа статистики колец для моделирования состоит в том, что в стёклах и аморфных материалах, в отличие от кристаллов, встречаются кольца с числом звеньев 5 и 7. На использовании этой идеи основан алгоритм машинного моделирования неупорядоченной сетки связей, описанный далее в разделе 2.6 .

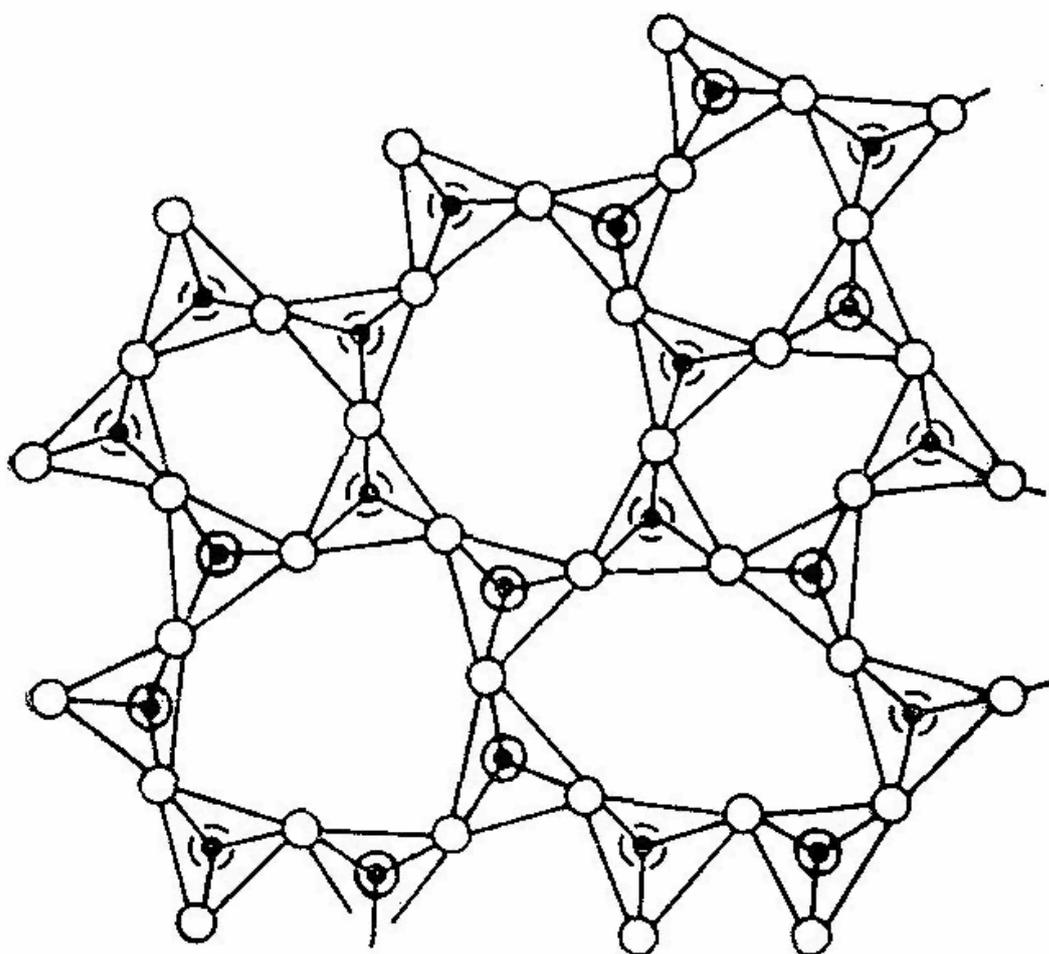


Рис. 2.3 Схематическое изображение колец в структуре стекла [8].

Таким образом, структура стекла описывается с помощью ряда статистических функций распределения, основные из которых были названы. Но для расчёта оптических спектров этих усреднённых характеристик недостаточно. В таких расчётах необходимо использовать

координаты атомов, хотя бы небольшой области стекла. Это требование диктует следующее определение структурной модели.

### 2.2.3 Структурная статистическая модель

Структурной моделью мы будем называть конкретную реализацию структуры области стекла в виде значений координат составляющих её атомов (обычно,  $10^2 - 10^3$ ). Модель должна возникать автоматически в ходе выполнения вычислительного алгоритма, исключительно на основе учёта взаимодействия составляющих её атомов.

Для статистического моделирования спектров стёкол на основе структурных моделей выстраивается следующая общая схема.

- (1) Задаётся потенциал, описывающий взаимодействие атомов модели. Обычно, это парный ионный потенциал.
- (2) С использованием этого потенциала по рассматриваемым в настоящей главе алгоритмам строится структурная модель.
- (3) «Качество» модели оценивается путём сравнения рассчитанных для неё ФРП с найденными из дифракционных экспериментов. Для улучшения качества варьируется потенциал, описывающий взаимодействие атомов.
- (4) На основе модели рассчитываются спектральные характеристики стёкол.

Алгоритм построения статистических структурных моделей обычно состоит из двух этапов: (1) формирование исходной конфигурации и (2) релаксация конфигурации.

Выполнению первого этапа чаще всего не уделяется большого внимания. Считается, что исходная конфигурация может быть любой. Учёт взаимодействия и релаксация должны организовать структуру необходимым образом. Например, в случае моделировании атомной структуры стекла в качестве исходного расположения атомов используется случайное распределение точек в кубе. Такая конфигурация физически не естественна.

Второй этап является основным. Рассмотрению важнейших методов релаксации: (1) метода Монте-Карло и (2) метода молекулярной динамики посвящены два следующих раздела.

## 2.3 Релаксация структурных моделей методом Монте-Карло

### 2.3.1 Алгоритм Метрополиса

Как указывалось выше, моделирование структуры начинается с формирования исходной конфигурации атомов, которая обычно выбирается случайным образом. Число атомов модели  $N$  выбирается исходя из возможностей компьютера. Будем рассматривать простейший случай, когда конфигурация полностью характеризуется координатами точек, в которых расположены центры атомов. Эти точки при получении

исходной конфигурации разбрасываются случайным образом внутри куба, сторона которого  $L$  определяется плотностью моделируемого материала. Если начало координат выбрано в центре куба, то конфигурацию задают  $3N$  случайных чисел из равномерного распределения на интервале  $-0.5L, +0.5L$ .

Искомая структура модели должна получаться автоматически в ходе работы алгоритма и определяться взаимодействием атомов. Парные потенциалы, описывающие взаимодействие всех типов атомов, входящих в химический состав задаются в модели исходно. Больше всего расчётов проводилось на основе наиболее простого предположения, что взаимодействие пары атомов  $i$  и  $j$  является ионным и описывается потенциалом Борна-Майера:

$$V_{ij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} \exp(-r_{ij} / r_0) \quad (2.3)$$

или степенным потенциалом:

$$V_{ij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + B_{ij} / r_{ij}^n; \quad n = 7 - 9. \quad (2.4)$$

В выражениях (2.3), (2.4) первое слагаемое описывает кулоновское взаимодействие, а второе - отталкивание заполненных атомных оболочек  $q_i$  и  $q_j$  заряды ионов,  $r_{ij}$  - расстояние между ионами,  $A_{ij}, B_{ij}$  и  $r_0$  - числовые параметры, значения которых брались из литературы, или на основании сравнения расчетных ФРП с экспериментальными данными.

Таблица 2.2. Параметры потенциала Борна-Майера.

Энергия в таблице и на рис 2.4 приводится в атомных единицах энергии (а.е.э.).  $1 \text{ а.е.э.} = 4.35 \cdot 10^{-11} \text{ эрг}$

Ионные пары	$A_{ik}$ , а.е.э
O-O	69.6
Si-O	67.6
Li-O	29.2
Na-O	51.2
Cs-O	448
Mg-O	54
Ba-O	400
Yb-O	341
Si-Si	42.4

Пример потенциала взаимодействия атомов кремния и кислорода изображён на рис.2.4. Минимум потенциала расположен при несколько меньшем расстоянии между атомами, чем это наблюдается экспериментально для силикатных систем и воспроизводится для моделей.

Дело в том, что на расстояние между кремнием и кислородом в тетраэдрах влияет кроме притяжения между кремнием и кислородом взаимное отталкивание атомов кислорода.

Энергия модели вычислялась путём суммирования всех парных взаимодействий (2.3,2.4) каждого атома со всеми остальными атомами.

$$E = (1/2) \sum_{ij} V_{ij} \quad (2.5)$$

Исходная конфигурация модели, полученная путём случайного разброса атомов внутри куба, физически неестественна. В ней некоторые атомы расположены слишком близко друг от друга, отсутствует корреляция взаимного расположения атомов со знаком заряда: ионы одного знака могут оказаться соседями. Поэтому для исходной конфигурации значение энергии очень велико. Необходимо релаксировать модель, изменяя координаты составляющих её атомов так, чтобы получить более энергетически выгодную конфигурацию, которую можно было бы рассматривать как равновесную. Чтобы уточнить это требование следует обратиться к статистической физике.

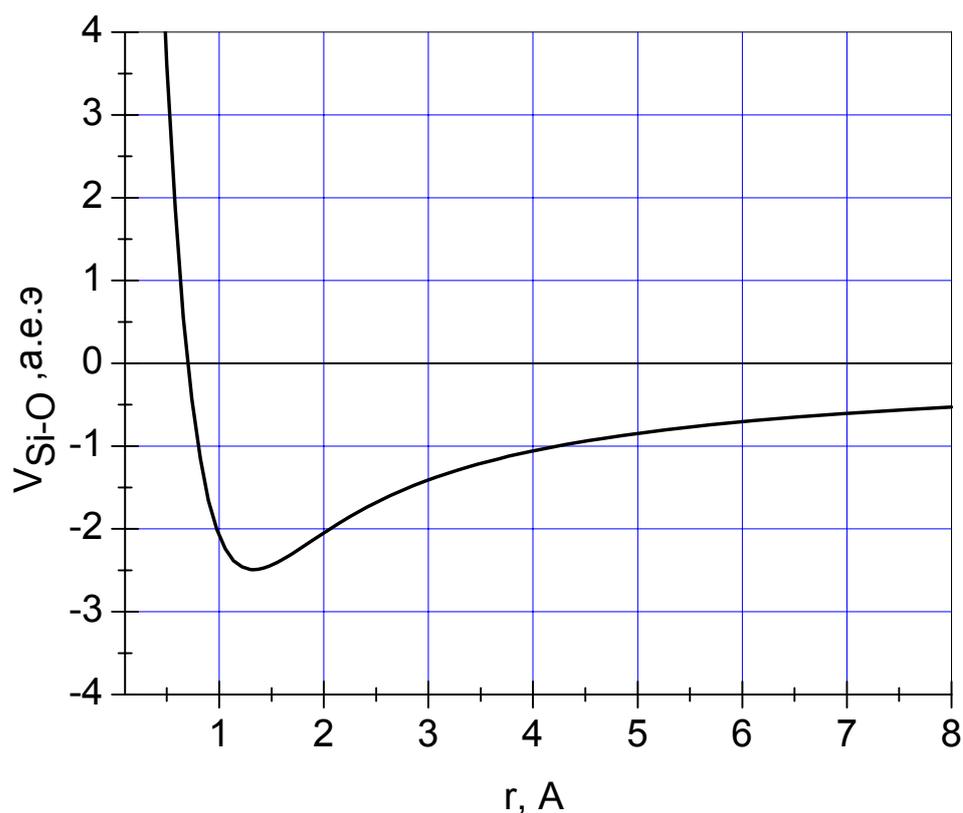


Рис 2.4 Парный потенциал взаимодействия (2.3) между атомами кремния и кислорода.

Согласно одному из её основных положений, система с фиксированными значениями объёма и числа частиц, будучи в равновесии

с термостатом при температуре  $T$ , может находиться в разных состояниях  $l$ . При этом вероятность реализации конкретного состояния  $l$  пропорциональна больцмановскому множителю:

$$p(l) \propto \exp(-E_l / kT), \quad (2.6)$$

где  $E_l$  - энергия состояния  $l$ , а  $k$  - постоянная Больцмана. Полное выражение для  $p(l)$  содержит коэффициент, который здесь не приводится, чтобы не загромождать изложение, так как в пособии он не используется.

Распределение (2.6) называется «каноническим распределением», а ансамбль систем, определяемый этим распределением, - «каноническим ансамблем».

Задача алгоритма состоит в том, чтобы имитировать контакт модели с термостатом, имеющим заданное значение температуры  $T$ . Термостат гораздо больше модели и она не оказывает на него никакого влияния. Напротив, контакт с термостатом влияет на модель. Под действием этого влияния структура модели релаксирует и постепенно приобретает свойства реальной структуры. Релаксация проводится до тех пор, пока модель не придёт в равновесие с термостатом. После этого её конфигурации можно рассматривать как равновесные, соответствующие температуре  $T$ . Исходную неравновесную конфигурацию, разумеется, температурой характеризовать нельзя.

Алгоритм, позволяющий имитировать перестройку структуры модели под влиянием контакта с термостатом, был предложен и опробован в работе Митрополиса и др., опубликованной в 1953 году [15]. В дальнейшем этот алгоритм получил чрезвычайно широкое распространение и фигурирует в современной литературе как «алгоритм Митрополиса».

Согласно этому алгоритму релаксация модели проводится путем последовательных случайных сдвигов всех атомов по одному с целью получения ансамбля конфигураций, которые можно было бы считать элементами канонического ансамбля при температуре  $T$ .

Атом для сдвига выбирается случайным образом. Пусть оказалось, что он имеет номер « $I$ ». В результате сдвига координаты атома приобретают значения  $\tilde{x}_i, \tilde{y}_i, \tilde{z}_i$ :

$$\tilde{x}_i = x_i + d \times \gamma_1, \quad \tilde{y}_i = y_i + d \times \gamma_2, \quad \tilde{z}_i = z_i + d \times \gamma_3 \quad (2.7)$$

Здесь  $x_i, y_i, z_i$  - значения координат выбранного атома до сдвига,  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$  - три случайных числа из интервала  $[-0.5, +0.5]$ ,  $d$  - максимальное изменение координаты. Сначала сдвиг рассматривается как «пробный».

Решение о том принять его, или отвергнуть принимается в результате следующей процедуры.

Определяется величина изменения полной энергии  $\Delta E$  модели, вызванная пробным сдвигом. Для этого необходимо вычислить энергию модели два раза – до сдвига и после сдвига. Условия принятия сдвига выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned} \text{если } \Delta E \leq 0, \text{ сдвиг принимается} & \quad (2.8) \\ \text{если } \Delta E \geq 0 \text{ сдвиг принимается с вероятностью } \exp(-\Delta E / kT) & \end{aligned}$$

Второе условие реализуется согласно методике, описанной в разделе (1.3.1).

Если  $\Delta E \geq 0$  то значение  $\exp(-\Delta E / kT)$  лежит в интервале  $[0,1]$ . Рассматриваются два возможных исхода: сдвиг принимается, сдвиг отвергается. Требуется, чтобы он принимался с вероятностью  $\exp(-\Delta E / kT)$ , а отвергался с вероятностью  $1 - \exp(-\Delta E / kT)$ . Чтобы это осуществить, используется очередное случайное число  $\mu$  из интервала  $[0,1]$ . Если окажется, что  $\mu \leq \exp(-\Delta E / kT)$ , то сдвиг принимается. В противоположном случае – отвергается.

В работе Метрополиса с коллегами [16] показано, что в результате последовательности пробных сдвигов, которые принимаются при условии (2.8) модель постепенно переходит в равновесное состояние, соответствующее заданной температуре. Доказательство базируется на том, что последовательность конфигураций модели, получаемая при пробных сдвигах, обладает свойствами цепей Маркова.

Свидетельством того, что модель достигла равновесного состояния могут служить следующие два теста.

Во-первых, энергия модели должна перестать монотонно убывать и испытывать только незначительные флуктуационные колебания около среднего значения.

Во-вторых, значения энергии, полученные для серии сдвигов после перехода в равновесное состояние, должны описываться каноническим распределением (2.6).

Чем выше температура, при которой проводится релаксация, тем быстрее достигается равновесное состояние. Но ФРР, для перегретого расплава, конечно, размыты и малоинтересны. Поэтому целесообразно проводить релаксацию при разных значениях температуры, последовательно ее уменьшая. При этом исходное “физически бессмысленное” распределение атомов проще всего трансформируется в распределение, соответствующее очень высокой температуре.

После того, как устанавливается равновесие при заданной температуре. (Т.е. получающиеся конфигурации можно считать элементами канонического ансамбля.) температура понижается и

проводится релаксация при новом её значении. Получающиеся значения энергии модели при этом становятся меньше, а ФРР становятся более чёткими.

### 2.3.2 Периодические граничные условия.

Выше было сказано, что при построении исходного распределения атомы модели располагаются внутри куба со стороной  $L$ . В дальнейшем при релаксации положения атомов внутри куба изменяются. При этом даже для моделей с наибольшим числом атомов, которое позволяют реализовать современные компьютеры, значительный процент атомов всегда оказывается вблизи от поверхности куба. Возникают две следующие проблемы:

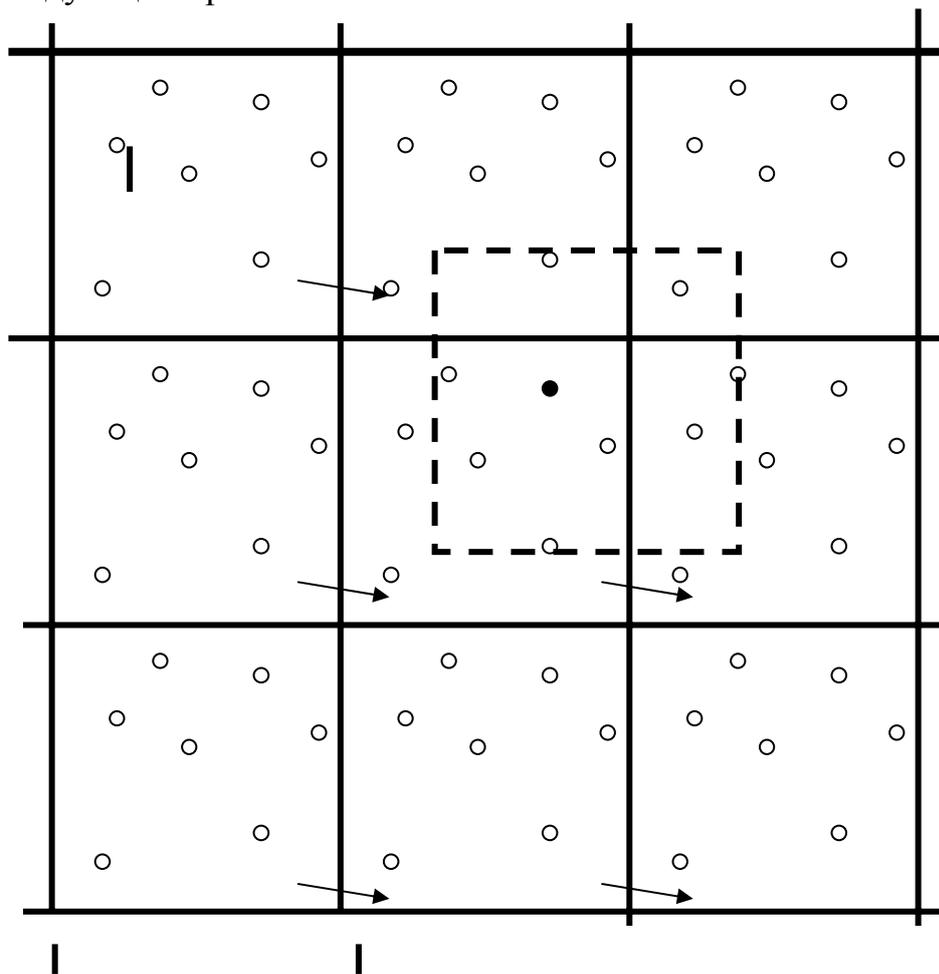


Рис 2.5 Периодические граничные условия для двумерного случая.

(1) Характер воздействия окружения на выбранный атом сильно зависит от положения выбранного атома. Если выбранный атом расположен вблизи от центра куба, то остальные атомы действуют на него со всех сторон. Если выбранный атом располагается вблизи от границы, остальные атомы действуют на него с одной стороны. На атомы, расположенные в углу куба, действие остальных атомов сильно анизотропно.

(2) При пробном сдвиге атом может выйти из куба, в котором располагается модель?

Обе проблемы решаются путём введения следующих граничных условий. Всё пространство заполняется одинаковыми кубами со стороной  $L$ , так что вершины кубов образуют кубическую решётку. В каждом из кубов располагаются все атомы модели совершенно одинаковым способом. Каждый пробный сдвиг происходит одинаковым образом во всех кубах (рис 2.5).

Если атом должен выйти при пробном сдвиге за границу куба, он попадает в такой же куб, а значит и в тот куб, из которого он уходит, но только с другой стороны.

Когда рассчитывается воздействие на выбранный атом остальных атомов модели, начало координат переносится в центр выбранного атома. При этом учитывается воздействие атомов, расположенных внутри куба со стороной  $L$ , и с центром в новом начале координат (в атоме, воздействие на который рассчитывается). Таким образом, все атомы оказываются в одинаковом положении (в центре модели).

### 2.3.3 Моделирование структуры стёкол.

Одним из самых первых применений метода Монте-Карло было моделирование структуры жидкостей и расплавов (1953 г.). Однако, первые работы по моделированию методом Монте-Карло структуры стёкол (фторобериллатных и кварцевых) появились только в начале восьмидесятых годов [16,17,18].

Дело в том, что этот метод подразумевает возможность получения в результате релаксации термодинамически равновесного состояния. Такому условию удовлетворяет расплав стекла, при высокой температуре. При комнатной температуре классические стёкла находятся в неравновесном состоянии, и метод Монте-Карло к ним, строго говоря, не применим. Тем не менее, такие попытки были сделаны, что позволило получить ряд интересных результатов.

В частности, при моделировании изменений, происходящих в случае охлаждения стеклообразующих расплавов, были получены следующие результаты.

Зависимость энергии конфигурации от номера пробного сдвига  $E(K)$  отражала как монотонные изменения, связанные с релаксацией модели, так и флуктуационные колебания. О скорости релаксации давала представление величина, равная отношению понижения энергии конфигурации  $DE$  к числу пробных сдвигов  $DK$ , требовавшихся для этого понижения  $DE/DK$ . Для определения  $DE$  по результатам модельного эксперимента необходимо было «сгладить» зависимость  $E(K)$ , аппроксимировав её монотонной кривой.

Величина  $\left| \frac{DE}{DK} \right|$  в ходе релаксации убывала. Она уменьшалась практически до нуля за  $\approx 10^4$  сдвигов, в случае, если имитировалась структура при высокой температуре ( $kT \approx 0.01a.e.э.$ ). В случае низких температур ( $kT \approx 0.0001a.e.э.$ ) монотонное уменьшение энергии продолжало наблюдаться даже после серии сдвигов  $\approx 10^7$ , и достичь равновесного состояния не удавалось. При этом значение скорости релаксации  $\left| \frac{DE}{DK} \right|$  уменьшалось по сравнению с исходным в  $10^5$  раз, а изменение структурных параметров было трудно фиксировать. Авторы работ [16-18] рассматривали получающиеся в этом случае конфигурации как структурные модели стекла.

В пользу такой интерпретации говорили структурные характеристики модели, в качестве которых использовались парциальные ФРП, функции распределения углов, а также функции  $n_{A-B}(r)$  распределения, являющегося обобщением понятия «координационное число» (см. раздел 2.1). После длительной релаксации все названные характеристики находились в хорошем согласии с имеющимися данными дифракционных методов. В частности, на зависимостях  $n_{A-B}(r)$  хорошо выделялся пологий участок, соответствующий тетраэдрической координации стеклообразующих атомов – кремния по кислороду в стекле  $SiO_2$  и атомов бериллия по фтору в стекле  $BeF_2$  (рис. 2.6)

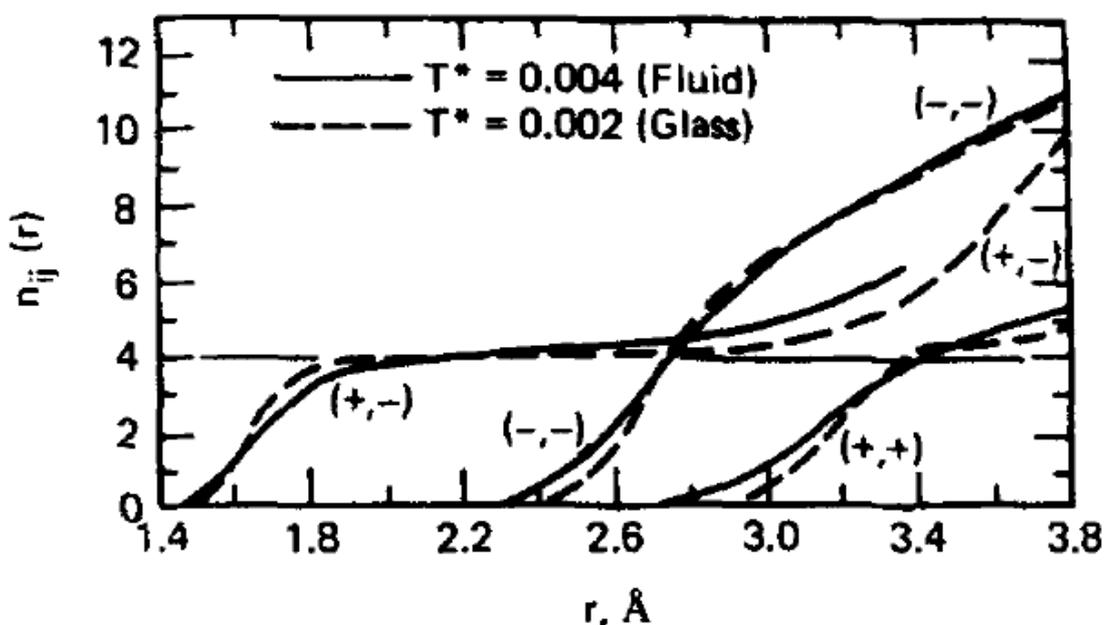


Рис 2.6 Зависимости обобщённого координационного числа от расстояния между атомами  $n_{ij}(r)$  для для расплава и стекла  $BeF_2$ . На рисунке введены следующие обозначения: - - FF, ++BeBe, + - BeF [17]

Следует подчеркнуть, что структура модели формировалась в ходе выполнения релаксационного алгоритма автоматически. Спонтанное образование тетраэдров – неожиданный результат для чисто ионного взаимодействия.

Аналогичные результаты были получены и для других стеклообразователей.

Совсем иначе выглядят зависимости  $n_{ij}(r)$  для других пар атомов: четкая координация для них отсутствует. Например, ион  $\text{Eu}^{3+}$  в фторобериллатном стекле является типичным модификатором. На зависимости от расстояния координационного числа европия по фтору пологий участок отсутствует (рис.2.7) Таким образом, в стекле имеется широкое распределение по значениям координационного числа для  $\text{Eu}^{3+}$  по фтору. Такой же результат был получен и для других редкоземельных ионов. Это объясняет особенности неоднородного уширения спектров редкоземельных ионов в стёклах [17].

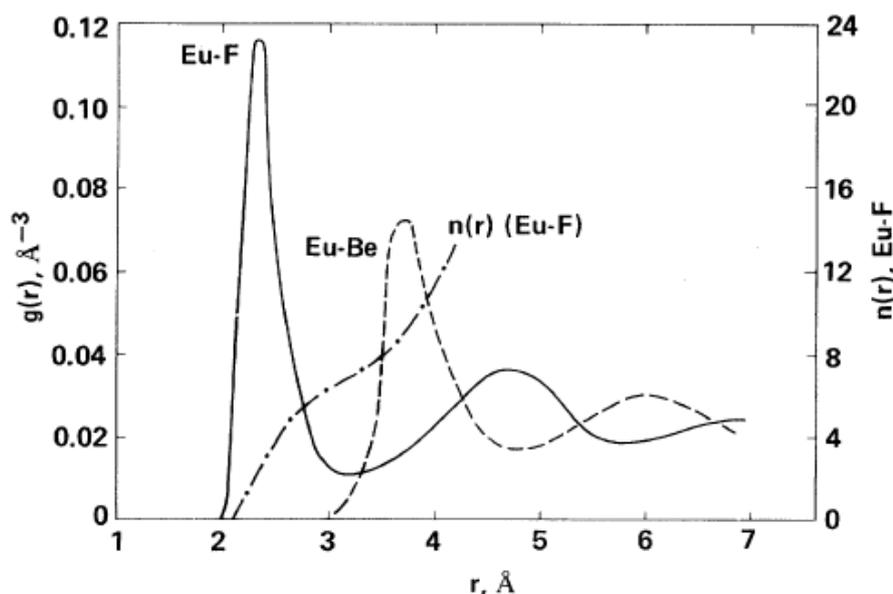


Рис 2.7 Функции радиального распределения атомов вокруг европия в модели фторобериллатного стекла, активированного ионами  $\text{Eu}^{3+}$ .

Первые Монте-Карло модели стекла состояли из нескольких сот атомов. В настоящее время строятся модели из нескольких тысяч атомов. Одно из достоинств модели состоит в том, что ее можно применять для построения структур любого, сколь угодно сложного химического состава.

## 2.4 Применение метода молекулярной динамики для моделирования структуры стекла и его физических параметров

### 2.4.1 Схема алгоритма

Первая часть алгоритма моделирования по методу молекулярной динамики такая же, как в методе Монте-Карло. Строится исходная конфигурация атомов в кубе, размер которого определяется плотностью моделируемого материала. Координаты атомов у исходной конфигурации получаются с помощью генератора случайных чисел. Задаётся парный потенциал, описывающий взаимодействие атомов. Обычно используются такие же потенциалы, как в методе Монте-Карло (2.3,2.4). Основная часть алгоритма – релаксация в методах Монте-Карло и молекулярной динамики существенно различны.

В методе молекулярной динамики релаксация модели производится путём решения уравнений классической механики Ньютона для каждого из атомов. При этом атомы рассматриваются как взаимодействующие точки. Каждый атом движется в поле сложной формы, создаваемом всеми остальными атомами [4,6,19-21].

Столь сложная задача может быть решена только приближённо. Шкала времени разбивается на равные интервалы  $\Delta t$ , которые настолько малы, что на протяжении одного интервала движение каждого атома может рассматриваться как равноускоренное. Изменения координат атома с номером “ $i$ ” на протяжении интервала с номером “ $n+1$ ” описываются следующими выражениями:

$$\vec{r}_i^{n+1} = \vec{r}_i^n + \vec{v}_i^n \Delta t + (1/2) \vec{a}_i^n (\Delta t)^2 \quad (2.9)$$

Здесь  $\vec{r}_i, \vec{v}_i, \vec{a}_i$  – векторы положения, скорости и ускорения атома номером “ $i$ ”. Скорость на “ $n+1$ ” интервале принимает значение согласно:

$$\vec{v}_i^{n+1} = \vec{v}_i^n + (1/2)(\vec{a}_i^{n+1} + \vec{a}_i^n) \Delta t \quad (2.10)$$

Ускорение вычисляется путём деления на массу “ $i$ ”- того атома суммарной силы, действующей со стороны всех остальных атомов

$$\vec{a}_i^n = 1/m_i \sum_{k \neq i} \vec{f}_{ik}, \quad \vec{f}_{ik} = -grad[V_{ik}(\vec{r}_{ik})] \quad (2.11)$$

Вышеприведённый алгоритм был предложен Верле, по имени которого он и получил название. При его реализации используются такие же граничные условия, как и в описанном выше методе Монте-Карло (п.2.2.2).

Алгоритм релаксации выполняется до тех пор, пока модель не придёт в равновесное состояние. Об этом можно судить по стабилизации значений потенциальной и кинетической энергий. Кроме того, в равновесном состоянии должно выполняться распределение Максвелла для скоростей атомов (1.5).

По значению средней кинетической энергии определяется температура модели.

$$T = (3Nk)^{-1} \times \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \quad (2.12)$$

Начальные значения скоростей и ускорений атомов должны быть заданы. Они, в принципе, могут быть любыми. Можно положить их равными нулю. Можно значения скоростей выбрать в соответствии с распределением Максвелла при некоторой температуре. В ходе релаксации эта температура должна измениться, так как часть потенциальной энергии перейдёт в кинетическую. Получающееся значение температуры при достижении равновесия первый раз фактически определяется исходной структурой. Так как эта структура при случайном разбросе атомов физически неестественна, её потенциальная энергия велика и первое значение температуры должно быть большим.

Одно из принципиальных отличий метода молекулярной динамики от метода Монте-Карло состоит в том, что при выполнении релаксации по методу молекулярной динамики имитируется реальное движение атомов в реальном времени. В методе Монте-Карло при использовании алгоритма Метрополиса, строго говоря, время отсутствует. Хотя в ряде случаев имеет смысл рассматривать последовательность пробных сдвигов как последовательность временных интервалов. Такая интерпретация «напрашивается», например, при рассмотрении результатов по релаксации стекла (стр. В этом случае используется термин «марковское время», так как последовательность структур, получаемая при пробных сдвигах, образует марковскую цепь.

Реальное время, которое затрачивается на релаксацию по методу молекулярной динамики, определяется длительностью элементарного временного интервала  $\Delta t$ . Обычно, считают, что она должна быть меньше периода тепловых колебаний. В одной из первых работ по моделированию методом молекулярной динамики структуры стёкол для кварцевого стекла полагалось, что  $\Delta t = 10^{-14}$  с.[19]. Общее число таких элементарных шагов, затраченное на весь процесс релаксации, составляло  $10^5$ . При этом температура модели уменьшилась на несколько тысяч градусов. Таким образом, скорость охлаждения модели превышала  $10^{11}$ - $10^{12}$  град./сек. Эта величина на много порядков превышает достигнутые в настоящее время самые большие скорости охлаждения при закалке. Следовательно, структура модели должна сопоставляться со структурой очень сильно закалённых стёкол.

#### 2.4.2 Структурные характеристики моделей

Сравнение ФРП, рассчитанных для модели, с результатами анализа дифракционных экспериментов показало, что модель вполне удовлетворительно описывает эксперимент. Особенно выразительно выглядит плоский участок зависимости от  $r$  обобщённого координационного числа  $N(r)$ , соответствующий значению 4. Это служит

убедительным доказательством автоматического образования тетраэдрической координации кремния в чисто ионной модели.

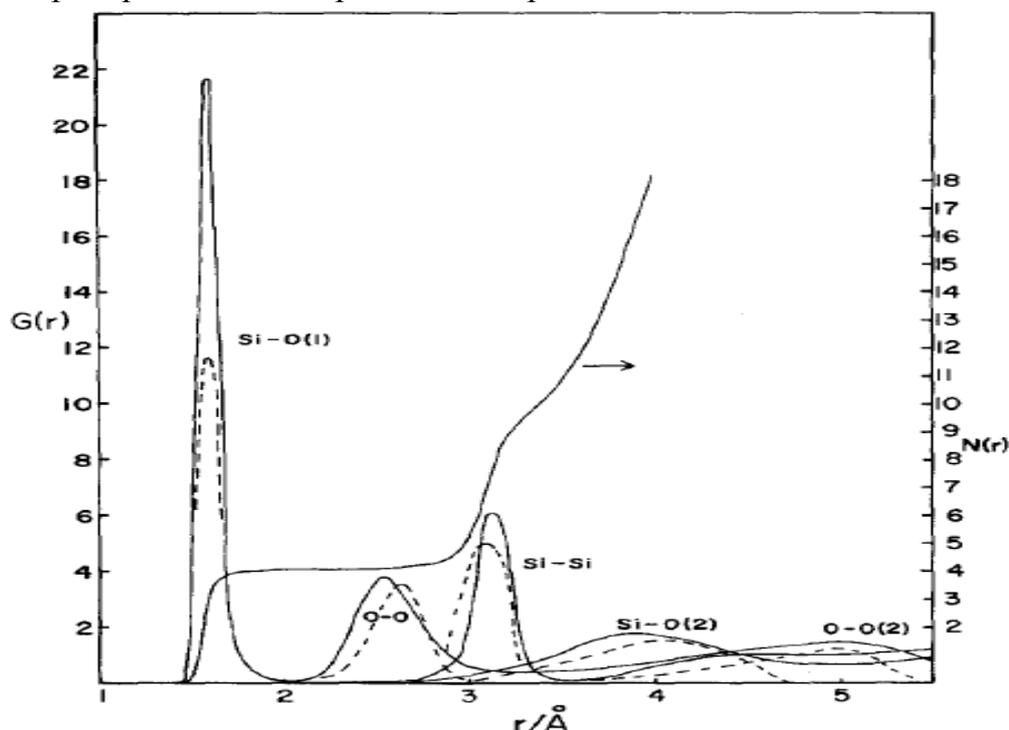


Рис 2.8 Индивидуальные ФРП для кварцевого стекла. Сравнение данных для модели, построенной методом молекулярной динамики (сплошная линия), с результатами анализа рассеяния рентгеновских лучей (пунктирная линия).  $N(r)$  – число атомов кислорода, расположенных внутри сферы радиуса  $r$  вокруг атома кремния [19]. На этом рисунке Si – O, Si – Si и O – O то же, что  $g_{Si-O}(r)$ ,  $g_{Si-Si}(r)$  и  $g_{O-O}(r)$  согласно соотношению (2.1).

Большое достоинство ионных моделей, при использовании методов Монте-Карло и молекулярной динамики, состоит в том, что не возникает каких – либо проблем при переходе от рассмотрения стёкол простейшего состава, содержащих один стеклообразующий окисел, к стёклам сколь угодно сложного состава, содержащих несколько окислов.

### 2.3.3 Расчёт колебательного спектра

Так как в моделировании методом молекулярной динамики имитируются реальные движения атомов, он позволяет рассчитывать динамические характеристики материала.

Примером одной из самых важных таких характеристик является колебательный спектр  $D(\omega)$ . Для его получения вычисляется автокорреляционная функция скоростей  $\gamma(t)$  согласно следующему выражению [20]:

$$\gamma(t) = \frac{\left\langle \sum_i \vec{v}_i(t_0) \cdot \vec{v}_i(t_0 + t) \right\rangle}{\left\langle \sum_i \vec{v}_i(t_0) \cdot \vec{v}_i(t_0) \right\rangle} \quad (2.13)$$

Здесь  $\vec{v}_i(t_0)$  - скорость атома  $i$  в момент времени  $t_0$ ,  $\vec{v}_i(t_0 + t)$  скорость того же атома в более поздний момент  $t_0 + t$ . Вычисления были организованы так, что начало каждого шага рассматривалось как момент  $t_0$  по отношению к началам всех последующих шагов. Таким образом получался массив данных для каждого момента  $t$ . Скобки означают усреднение по этому массиву.

Колебательный спектр  $D(\omega)$  определялся путём вычисления интеграла

$$D(\omega) = \int_0^{\infty} \gamma(t) \cos \omega t dt \quad (2.14)$$

Результаты такого расчёта для кварцевого стекла представлены на рис.2.9. Величина временного шага в этом расчёте составляла  $10^{-15}$ с. Отметим, что под колебательным спектром здесь понимается функция плотности колебательных состояний. При сравнении ИК спектр поглощения света при возбуждении этих состояний

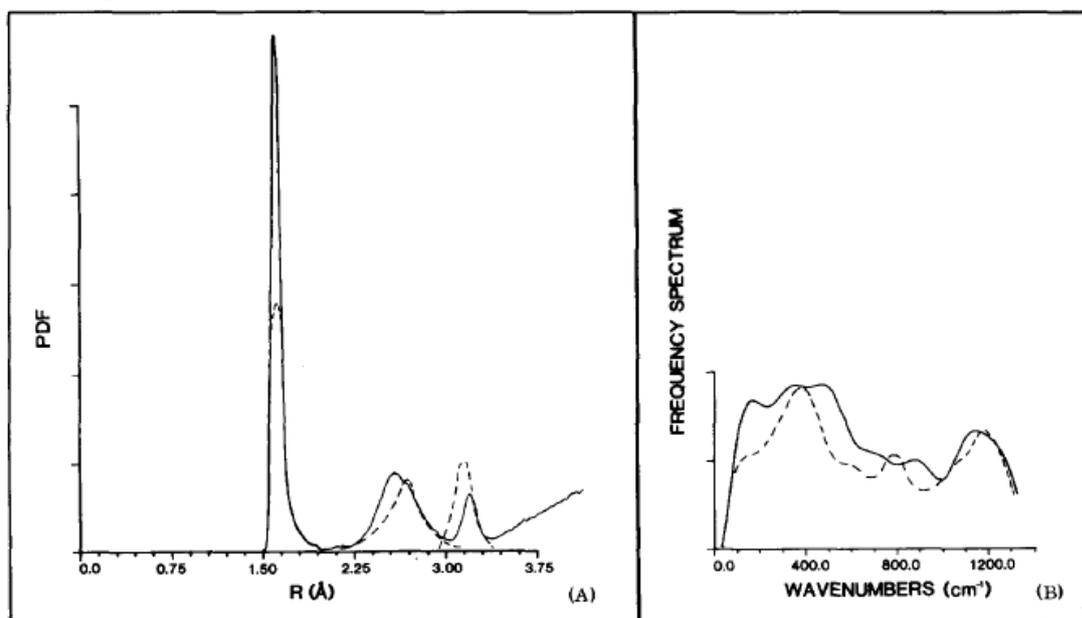


Рис 2.9 ФРП и колебательный спектр для аморфного кремния [20]

#### 2.4.4 Коэффициент самодиффузии

Метод молекулярной динамики позволяет моделировать кинетические параметры материалов, в частности, коэффициент самодиффузии  $D$ .

Согласно фундаментальному соотношению Эйнштейна коэффициент самодиффузии определяется соотношением:

$$D = (6\tau N)^{-1} \left\langle \sum_{i=1}^N [\vec{r}_i(\tau) - \vec{r}_i(0)] \right\rangle^2 \quad (2.15)$$

Здесь  $\tau$  - временной интервал, на котором определяется диффузия;  $N$  - число атомов определённого типа (в случае кварца - кремния, или кислорода).  $r_i(0), r_i(\tau)$  - положения атома с номером  $i$  в начале и в конце численного эксперимента. Усреднение проводится по множеству различных начальных моментов отсчёта времени.

#### 2.4.5 Эхо гашения

Компьютерное моделирование позволяет обнаруживать новые нетривиальные явления, которые невозможно наблюдать в реальных экспериментах. Примером такого явления, является «эхо гашения», которое описывается в настоящем разделе [22].

Явление было неожиданно обнаружено при моделировании методом молекулярной динамики колебательных движений в расплавах и стёклах очень простого модельного состава. Модель состояла из 500 частиц, взаимодействующих согласно потенциалу Ленарда-Джонса

$$V(r) = 4\varepsilon \left[ (\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6 \right] \quad (2.16)$$

Здесь  $\varepsilon$  - глубина потенциала,  $\sigma$  - радиус частицы, а  $r$  - расстояние между частицами. Алгоритм интегрирования использовал шаг по времени  $10^{-14}$  с. Мгновенная температура определялась по значению средней кинетической энергии частицы

$$(3/2)kT = (1/2)m \langle v^2 \rangle \quad (2.17)$$

В последнем выражении среднее берётся по ансамблю частиц.

Эхо гашения возникает при вполне определённом режиме охлаждения модели.

(а) В момент  $t = 0$  скорости всех частиц полагаются равными нулю. Таким образом, кинетическая энергия модели и соответствующая ей температура мгновенно зануляются.

(б) Так как каждая частица обладает потенциальной энергией, то модель начинает двигаться и разогреваться. Часть потенциальной энергии переходит в кинетическую. Если системе предоставлено достаточно времени для установления равновесия, то кинетическая энергия достигнет приблизительно половины первоначального значения.

(в) Затем в момент времени  $t_1$  скорости всех частиц зануляются вторично. Казалось бы, что после второго гашения должно всё

происходить точно так же, как после первого. Сначала всё так и происходит.

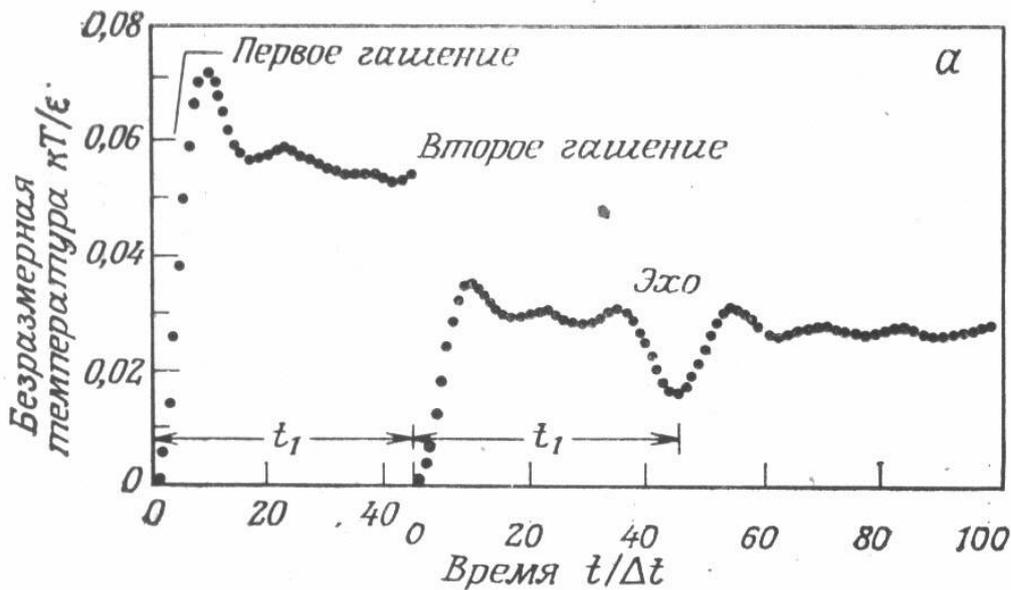


Рис. 2.10 Зависимость от времени температуры модели из 500 частиц, дважды подвергавшейся гашению в моменты  $t = 0$  и  $t = t_1$ . Сигнал эха наблюдается в момент  $2t_1$  [22].

(г) Однако, в момент  $2t_1$  второе гашение вызывает совершенно неожиданный результат: температура понижается весьма заметно сама по себе без каких-либо внешних воздействий. Такое спонтанное понижение температуры получило название «эха гашения».

Этот любопытный эффект получил объяснение на основе очень простой модели (рис 2.11). Модель рассматривается как ансамбль осцилляторов, различающихся по частоте колебаний. Каждый осциллятор движется в своей потенциальной яме, имеющей форму параболы. Кривизна парабол и перед колебаний у осцилляторов варьируют в широких пределах.

В результате первого гашения все осцилляторы оказываются на стенках своих ям. После чего все колебания начинаются с нулевой фазой.

Второе охлаждение выделяет осцилляторы, у которых половина периода равна интервалу между гашениями. Они при втором гашении не теряют потенциальную энергию и, следовательно, определяют значительную часть всей энергии модели и величину температуры. В момент  $2t_1$  кинетическая энергия этих осцилляторов перейдет в потенциальную и температура понизится.

Описанный эффект не только интересен, но и представляет собой инструмент исследования свойств колебаний модели. Он позволяет

исследовать колебательный спектр, локализацию колебаний и их, ангармонизм. В частности, в результате гашения «выживают» моды, для которых период задаётся режимом охлаждения. Если процедуру повторять многократно с одним и тем же интервалом  $t_1$ , то сохранится колебание только одной частоты (или её гармоники). Меняя интервал  $t_1$ , можно получит весь спектр нормальных колебаний.

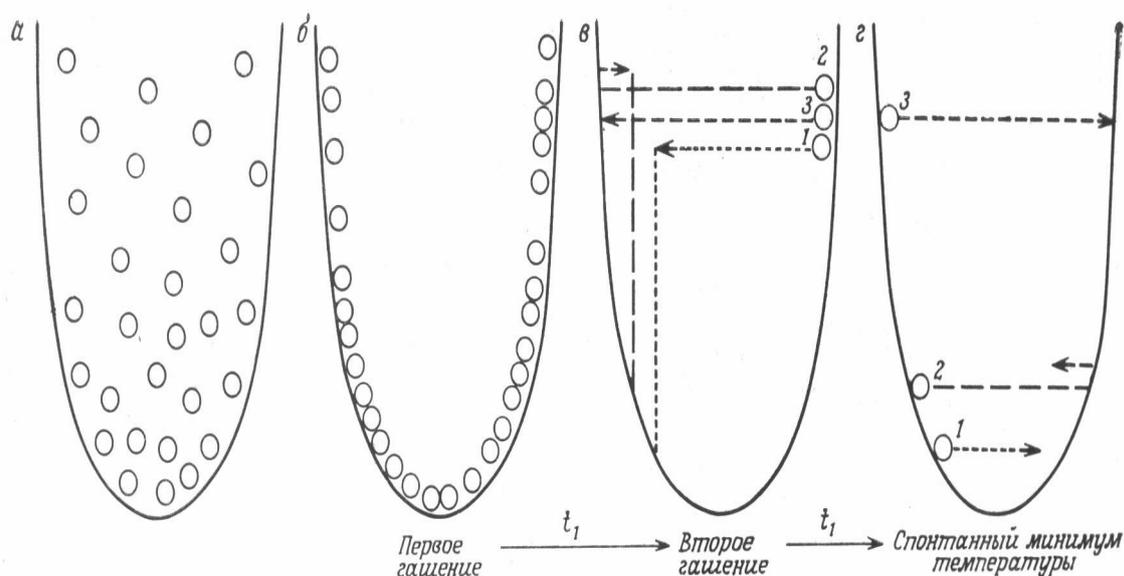


Рис. 2.11 Схема, иллюстрирующая происхождение эха гашения

## 2.5 Неупорядоченная плотнейшая упаковка шаров.

### 2.5.1 Плотнейшая упорядоченная упаковка

В кристаллохимии важное место занимает модель плотнейшей упаковке ПУ шаров [23]. Её можно рассматривать как совокупность уложенных друг на друга одинаковых слоёв. В одном слое каждый шар окружен шестью такими же шарами (рис 2.11). Существует геометрическое доказательство, что плотность такой упаковки, т.е. доля пространства, занимаемого шарами, максимальна и равна – 0.74.

Свободное пространство между шарами упаковки соответствует пустотам двух типов. Одна из пустот окружена четырьмя шарами, другая – шестью. Центры этих шаров образуют в первом случае тетраэдр, во втором – октаэдр (рис 2.12 ). Легко показать, что число тетраэдрических пустот равно числу шаров упаковки, а число октаэдрических – в два раза меньше.

Анализ строения кристаллов показывает, что в большинстве случаев в их структурах можно выделить атомы, которые расположены в соответствии с плотнейшей упаковкой.

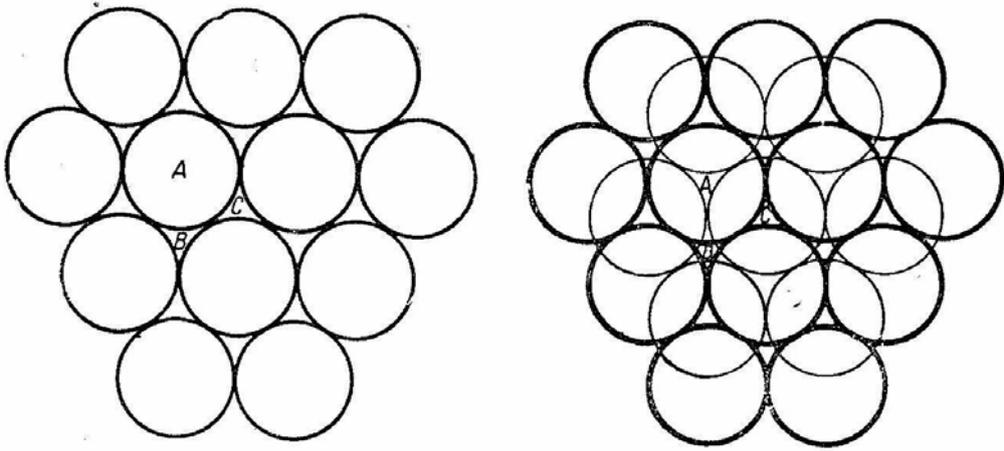


Рис 2.11 Два слоя плотнейшей упорядоченной упаковки шаров

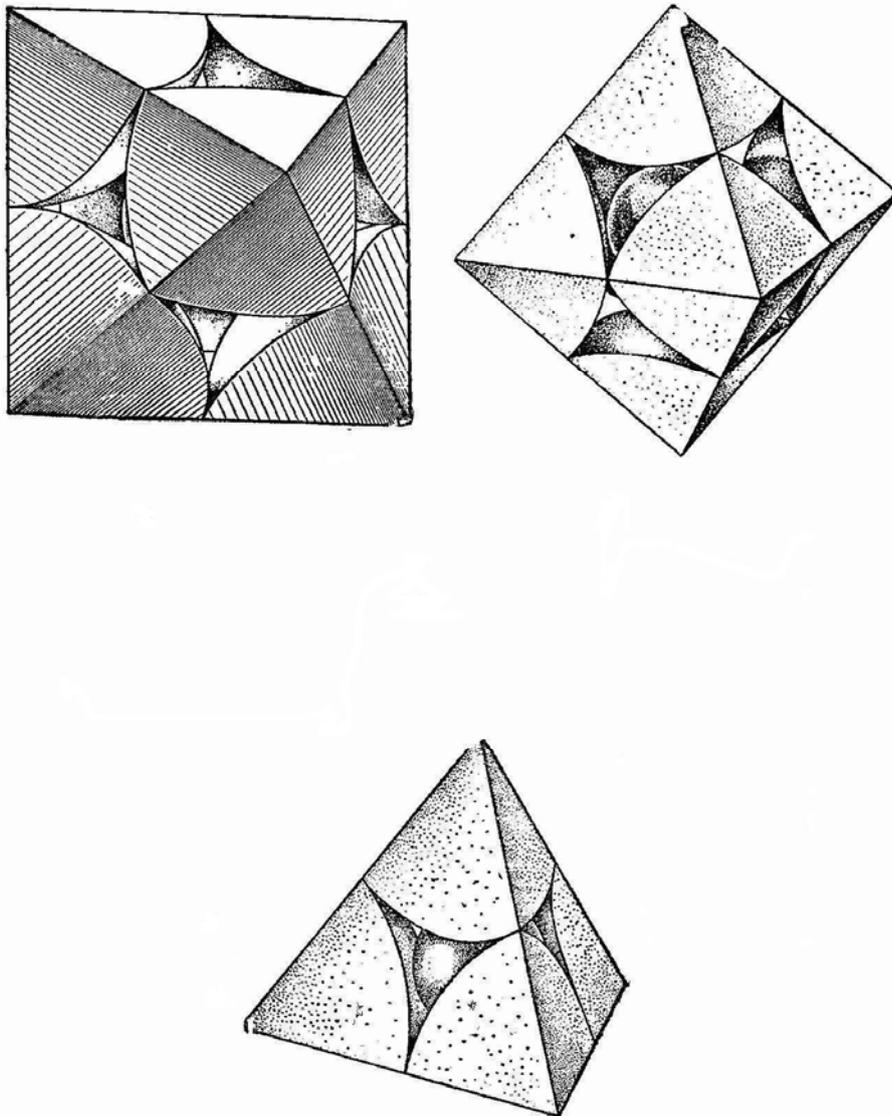


Рис 2.12 Октаэдрическая и тетраэдрическая пустоты в плотнейшей упаковке.

В кристаллах, состоящих из нескольких сортов атомов, атомы одного сорта занимают позиции, соответствующие ПУ, а атомы других сортов распределяются по пустотам. При этом они могут занимать только часть октаэдрических, или тетраэдрических пустот в соответствии с определённым правилом. Например, в решётке сапфира  $Al_2O_3$  атомы кислорода образуют ПУ, а атомы алюминия занимают  $2/3$  октаэдрических пустот.

Дальнейшие исследования структур показали, что шары плотнейшей упаковки не обязательно соответствуют наиболее крупным атомам структуры.

Таким образом, чрезвычайно простая модель позволяет объяснить структуру большинства кристаллов. Подчёркнём, что основной мотив структуры - ПУ с точки зрения физики является результатом отталкивания атомов. Поэтому представляется привлекательным использовать эту идею для объяснения структур неупорядоченных систем, в первую очередь – жидкостей и стёкол, рассматривая их как неупорядоченные плотнейшие упаковки.

2.5.2 Неупорядоченная плотнейшая упаковка (НПУ) шаров представляет собой максимально плотную упаковку, не обладающую трансляционной симметрией.

Недостаток этого определения состоит в том, что оно ограничивается требованием к модели, не указывая ни способа её получения, ни уточняя само требование, какую должна иметь плотность максимально плотная неупорядоченная упаковка.

К достоинствам модели НПУ следует отнести то, что она является естественным логическим обобщением на стёкла и жидкости представления о плотнейшей упаковке для кристаллов.

Другим достоинством модели НПУ является её принципиальная простота. Поэтому она уже давно начала привлекать внимание исследователей, работающих в разных областях.

В 1727 году Стефен Хейлс в книге «Статистика растений» описывает эксперименты по сжатию свежего гороха. Уже результаты этих первых экспериментов были неожиданны. Горошины не превратились в бесформенную массу, как можно было ожидать. Они приобрели огранку и больше всего стали похожи на «маленькие додекаэдры». Напомним, что додекаэдр это правильный многогранник, имеющий 12 осей пятого порядка, которые запрещены в кристаллах.

В 1939 году ботаники Дж.В.Марвин и Э.Б.Хейлс повторили подобный эксперимент с специально отобранными свинцовыми пулями. Пули превратились в неправильные многогранники, которые надо было анализировать статистическими методами. Анализ показал, что среди граней преобладали пятиугольники. По-видимому, это была первая статистическая структурная модель.

В 60е годы представление о НПУ шаров активно развивал английский кристаллограф Дж Бернал [24], который использовал его для моделирования структуры простых жидкостей. Свои первые модели Бернал получал, насыпав стальные шарики в сосуд неправильной формы. Эти модели имели один недостаток. Их трудно было исследовать. Бернал придумал много хитроумных способов, чтобы преодолеть эти трудности и получить статистические характеристики моделей. Один из сделанных им выводов состоит в том, что главное отличие структуры жидкостей от структуры кристаллов состоит в наличии у жидкостей приближённой симметрии пятого порядка.

В настоящее время основной областью применения модели НПУ являются стеклообразные металлы. О возможности применения модели к оксидным стёклам далее будет сказано далее.

2.5.3 Способы получения НПУ. Алгоритмы построения модели. Проще всего можно построить НПУ, заполнив стальными шариками сосуд неправильной формы. Однако такую модель не используют в расчетах ввиду трудностей определения координат шариков. Обычно, в настоящее время НПУ шаров строят по определенному алгоритму на ЭВМ. Чаще всего для этой цели используется алгоритм, предложенный Беннетом [25] и состоящий в следующем.

Построение начинается с того, что задаются произвольным образом координаты шаров, образующих исходный кластер. Обычно в качестве такого кластера используют три касающихся друг друга шара. Затем к упаковке добавляются по одному новые шары так, что очередной укладываемый шар должен касаться трех шаров уже построенного кластера. Число возможных мест, удовлетворяющих названному условию, сильно увеличивается с ростом кластера. Из них выбирается одно в соответствии с определенным критерием. Например, выбирается место, ближе всего расположенное к началу координат (глобальный критерий), или место, на котором новый шар попадает в самую глубокую ямку (локальный критерий).

Кроме алгоритма Беннета для построения НПУ шаров на ЭВМ применялись и другие алгоритмы. Один из них основывается на том, что пространство ненулевой кривизны (в отличие от обычного пространства) может быть заполнено без промежутков тетраэдрами. Это заполнение можно рассматривать как плотнейшую упаковку, так как вершины каждого отдельного тетраэдра представляют собой центры наиболее плотным образом уложенной четверки шаров. Поэтому координаты вершин тетраэдров после преобразования искривленного пространства в обычное рассматриваются как положения центров шаров упаковки.

Плотность уже построенной упаковки может быть несколько увеличена путем проведения "релаксации". При этом обычно взаимодействие жестких сфер заменяется "мягким" потенциалом, и

релаксация сводится к такой последовательности перемещений шаров, которая приводит к понижению общей энергии взаимодействия в упаковке.

Как в теоретическом, так и в практическом плане представляет интерес вопрос: насколько сходны упаковки, построенные по различным алгоритмам? Хотя цель у всех использовавшихся алгоритмов одна и та же – получение упаковок с максимальной 'плотностью, разные алгоритмы могут, в принципе, привести к совершенно разным моделям.

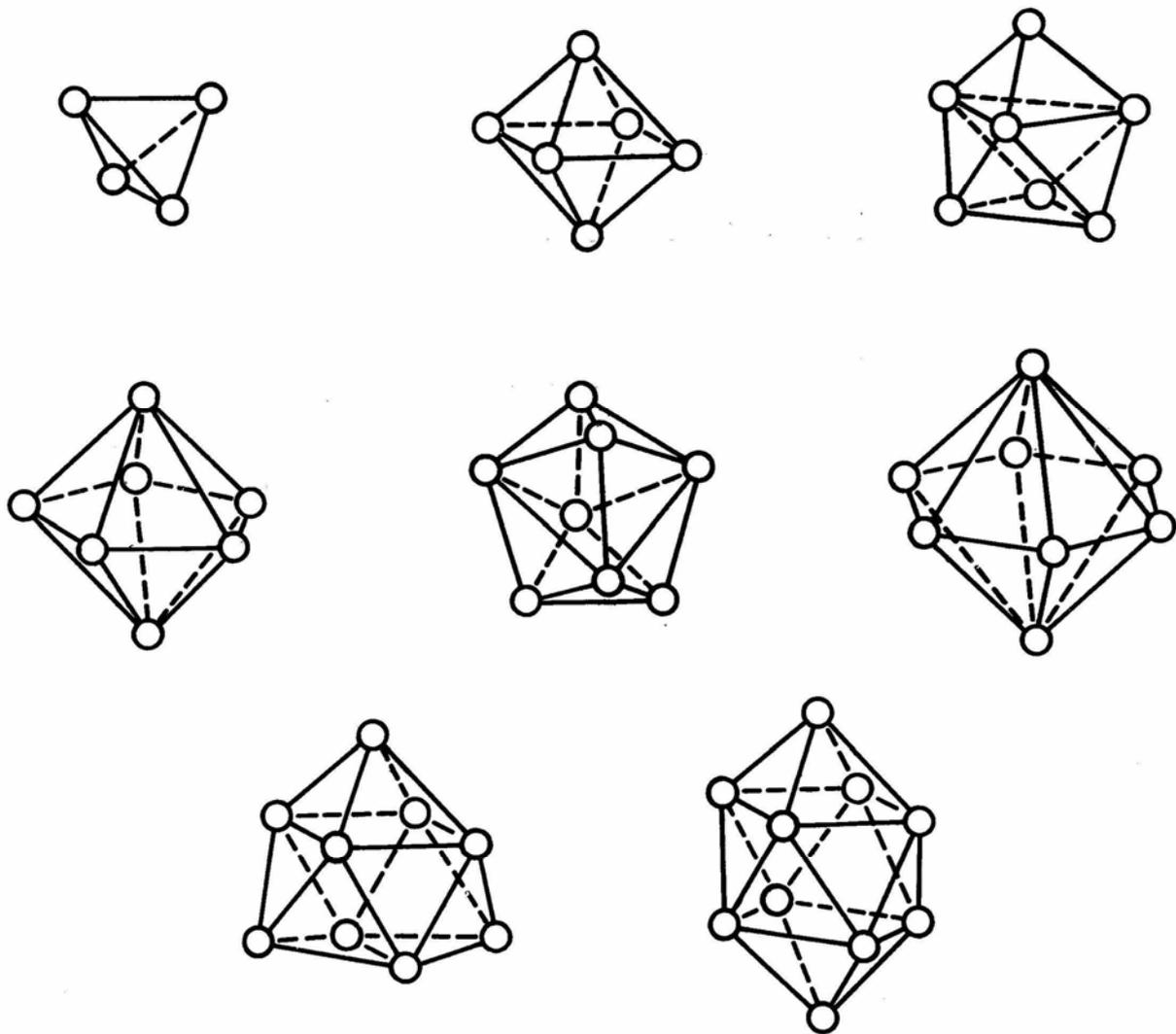


Рис.2.13 Структура дыр Бернала в неупорядоченной плотнейшей упаковке

Однако, проведенные к настоящему времени расчеты показали, что упаковки, полученные по различным алгоритмам, имеют близкие характеристики и различаются только в деталях, Например, плотность упаковок (доля объема занятого шарами) изменяется для разных

алгоритмов в пределах 0.62 - 0.66, что существенно меньше значения для плотнейшей упорядоченной упаковки – 0.74.

Принципиальная простота модели НПУ позволила применять для её исследования геометрические и аналитические методы.

#### 2.5.4 Дыры Бернала

Структура НПУ шаров характеризуется вполне определенными закономерностями, В частности, пустоты между шарами – "дыры Бернала" подразделяются по топологическим признакам на сравнительно небольшое число типов (рис. 2.12). Каждому типу соответствует идеализированный полиэдр с треугольными гранями, вершины которого образуются центрами шаров. Относительное число различных "дыр" исследовалось как на моделях, построенных вручную, так и на рассчитанных по разным алгоритмам на компьютере. Как в плотнейшей упорядоченной упаковке в НПУ больше всего тетраэдрических "дыр". На втором месте по численности находятся октаэдрические дыры. Остальных дыр меньше по количеству, но они больше по размеру. Из больших "дыр" чаще других наблюдались пентагональная и гексагональная бипирамиды, тетрагональный додекаэдр (рис. 2.12). Некоторые из полиэдров (с осью симметрии 5-го порядка) принципиально невозможны в кристаллах.

2.5.5 Использование неупорядоченных упаковок для моделирования металлических и лазерных стёкол.

Основной областью применения НПУ является моделирование структуры металлических стёкол. Это новый класс материалов, которые удаётся получить путём применения специальных технологий, позволяющих осуществить быстрое охлаждение расплава. Например, одна из технологий основана на пропускании тонкой струи расплавленного металла между двумя валиками, которые вращаются в разные стороны и специально охлаждаются. Стеклообразные металлы обладают рядом уникальных механических свойств, но не являются оптическими материалами. Поэтому далее внимание уделено другому использованию НПУ, а именно, применению НПУ для имитации структуры и оптических свойств активированных стёкол, которые, несомненно, являются важным примером материала фотоники.

Неупорядоченные упаковки могут быть построены как из одинаковых шаров, так и из шаров нескольких размеров. Различные варианты таких упаковок – из шаров одного, двух и трех размеров – использовались для моделирования активаторных редкоземельных центров в стеклах. Конфигурация атомов, составляющих ближайшее окружение РЗЭ, в такой модели чрезвычайно разнообразны и характеризуются целым набором координационных чисел.

Химическая связь между ионом РЗЭ и окружающими его лигандами носит в основном ионный характер. Сетка связей, определяющая

структуру простых однокомпонентных стёкол, вблизи от иона РЗЭ сильно нарушена как самим этим ионом, так и ионами модификаторами, наличие которых вблизи от РЗЭ обязательно. Поэтому было предложено структуру участка стекла вблизи от редкоземельного иона моделировать в виде НПУ шаров. Для моделирования активированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  оксидных стёкол использовались три варианта модели [26].

(а) Упаковки из шаров одного размера. В этом случае после построения упаковки из 1500-2000 шаров по алгоритму Беннета полагалось, что один из шаров – редкоземельный ион, а остальные – ионы кислорода. По методике, кратко описанной в приложении, рассчитывалась штарковская структура спектра, затем новый шар упаковки идентифицировался как редкоземельный ион, и вся процедура повторялась. Эта модель использовалась для ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , радиус которых близок к радиусу кислорода.

(б). Упаковки из шаров двух размеров. Большие шары «О» символизировали ионы кислорода, шары несколько меньшего размера «М» - крупные катионы модификаторов, например,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Yb}^{3+}$ . При расчёте штарковской структуры, как и в первом случае, ионы РЗЭ поочерёдно идентифицировались с шарами М. В упаковках (а) и (б) стеклообразующие катионы  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{P}^{5+}$  не представлялись шарами. Подразумевалось, что они располагаются в тетраэдрических пустотах между большими шарами, изображающими кислород. Пример расчёта такого рода приведён на рисунке 2.17.

(в) В этих упаковках кроме шаров типа О и М использовались маленькие шары, символизирующие стеклообразующие катионы. В отличие от упаковок (а) и (б) эти упаковки были электронейтральны и позволяли учитывать кулоновские взаимодействия ионов, расположенных на больших расстояниях.

Преимущество модели НПУ состоит в том, что она сравнительно проста. Это позволяет получать при скромных затратах машинного времени большие ансамбли активаторных центров и статистически надёжные результаты.

## 2.6 Модель неупорядоченной сетки связей

### 2.6.1 Методы построения модели

Выше отмечалось (п.2.1), что согласно анализу экспериментальных данных, полученных дифракционными методами в оксидных стеклах, имеются точно такие же структурные единицы, как и в соответствующих кристаллах (тетраэдры, треугольники, бипирамиды). Дисперсия параметров этих структурных единиц - "структурных кирпичей" - в стекле сравнительно невелика. Беспорядок структуры стекла связан в основном со

значительным произволом во взаимной ориентации структурных единиц друг относительно друга.

Продолжительное время существование этих структурных единиц приписывалось исключительному влиянию ковалентных связей. Приведённые выше результаты моделирования, когда при использовании чисто ионного парного потенциала удалось получить автоматически структурные единицы оксидных стёкол, явились неожиданными. Однако, эти результаты никоим образом не указывают на то, что при моделировании структуры стёкол можно ограничиться рассмотрением только ионного взаимодействия. Во-первых, есть стёкла и аморфные материалы, где взаимодействие атомов является практически полностью ковалентным. Во-вторых, структурные единицы хотя и получаются автоматически при ионном взаимодействии, но имеют форму менее упорядоченную, чем это следует из анализа экспериментальных данных. Поэтому значительное внимание уделяется развитию статистических моделей стёкол и аморфных материалов, в которых взаимодействие атомов считается число ковалентным.

Наиболее известным примером такой модели является «неупорядоченная сетка связей» (НСС), в которой каждый сорт атомов имеет вполне определенную, исходно заданную координацию [8]. Положения атомов считаются узлами сетки. Линии, соединяющие атомы с ближайшими соседями, – звенья сетки. Используется эта модель для имитации структуры аморфных полупроводников и однокомпонентных оксидных стекол простейшего состава (т.е. окислов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TeO}_2$ ). Координационные числа атомов в этих материалах надежно установлены экспериментально дифракционными методами.

Таким образом, основная особенность модели НСС состоит в том, что она вполне определена топологически. Атомы располагаются в узлах сетки так, что атомы одного типа всегда связаны с одинаковым числом ближайших соседей. Например, в стеклах  $\text{SiO}_2$  атомы Si связаны с четырьмя атомами кислорода, а атомы кислорода связаны с парой атомов Si или.

Такую сетку можно представлять как геометрическую идеализацию ковалентных связей. Так как в стекле имеются сравнительно жесткие структурные единицы, в модели полагается, что длины связей и углы между связями, определяющие форму структурных единиц, *могут* изменяться только в незначительных пределах.

Звенья сетки связей образуют кольца (см п 2.2.2). Такие кольца прослеживаются в структуре кристаллов. В кристаллах определённой структуры число вариантов колец разной длины невелико и, обычно, это кольца с чётным числом звеньев. Специфика структуры стёкол и аморфных материалов состоит в том, что в них имеются кольца, как с

чётным, так и с нечётным числом звеньев, причём дисперсия по длине звеньев гораздо больше, чем в случае кристаллов.

По-видимому, впервые структурная модель неупорядоченной сетки связей была построена Беллом и Дином, которые использовали ее для расчета колебательных спектров стекол, представляющих по своему химическому составу важные стеклообразователи  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  и  $\text{BeF}_2$ . Во всех трёх случаях сетка связей была построена из тетраэдров, имеющих общие вершины [27].

Модель содержала 600 атомов и была построена "вручную" из шариков и стержней на основе правил, обеспечивающих получение непрерывной тетраэдрической сетки. Таким образом, хотя ЭВМ не использовалась, определенный алгоритм построения модели автора применяли.

Длительное время все модели НСС, данные о которых публиковались в литературе, строились только вручную. Дело в том, что при компьютерном построении такой модели необходимо решить следующие две весьма серьёзные проблемы.

Во-первых, это получение исходной неупорядоченной конфигурации, так как в ней все атомы должны иметь вполне определённые заданные координационные числа.

Вторую серьёзную проблему представляют граничные условия. Все первые модели сетки связей представляли собой кластеры неправильной формы.

Обе названные проблемы позволяет решить приём, при котором построение неупорядоченной сетки на первом этапе производится путём нарушения порядка в кристаллической структуре удовлетворяющей необходимым топологическим требованиям.

Такой приём применялся при построении моделей аморфного германия, аморфного кремния и кварцевого стекла. Во всех этих случаях структуры построены из тетраэдров. В кварце – это тетраэдры  $[\text{SiO}_4]$ . В аморфных полупроводниках каждый атом соединяется ковалентной связью с четырьмя другими атомами. Кристаллы германия и кремния имеют одинаковую кубическую структуру, которую в кристаллографии называют «структурой алмаза».

Моделирование начиналось с рассмотрения структуры алмаза, которая делилась на кубические ячейки. В первой работе, где строилась такая модель, ячейки содержали по 216 атомов. Введение ячеек позволило использовать периодические граничные условия такого же вида, как описанные при рассмотрении метода Монте-Карло (п. 2.3.2). Нарушение кристаллической структуры осуществлялось путём специально рода перестроек связей в паре соседних тетраэдров [28]. При каждой такой перестройке сохранялась тетраэдрическая координация всех атомов, но углы между связями и длины связей несколько изменялись. Самое главное

то, что при перестройке могли появиться кольца с нечётным числом звеньев, которые запрещены в кристаллах структуры алмаза..

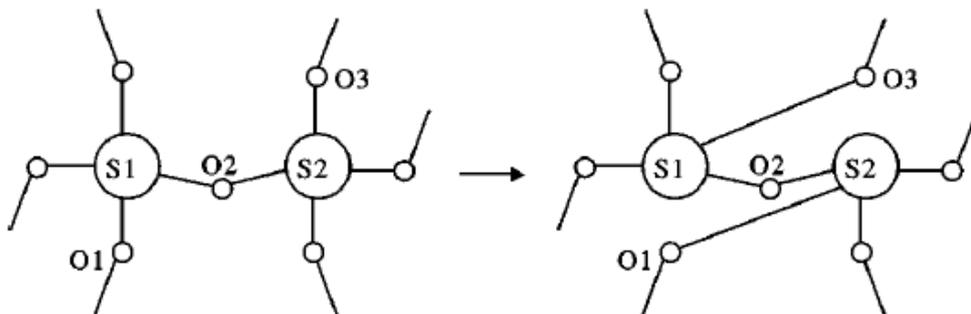


Рис.2.14 Изменение распределения связей при генерации структуры стеклообразного кварца. Связи  $S1-O1$  и  $S2-O3$  разрываются и вместо них образуются две новые связи  $S1-O3$  и  $S2-O1$  [28]

Взаимодействие атомов описывалось потенциалом Китинга, в котором первое слагаемое учитывает двух-, а второе - трёхчастичное взаимодействие:

$$U = (3\alpha/16d^2) \sum_{i,k} (r_{ik}^2 - d^2)^2 + (3\beta/8d^2) \sum_{i\{k,j\}} (\vec{r}_{ik} \cdot \vec{r}_{ij} - d^2/3)^2 \quad (2.18)$$

В выражении (2.18)  $U$  - потенциальная энергия модели,  $r_{i,k}$  - расстояние между атомами  $i$  и  $k$ ,

Расчёты колебательного спектра.

Фонон в решётке представляет волнообразное возбуждение, распространяющееся через всю структуру. В неупорядоченных системах отдельное атомное колебательное возбуждение может быть сильно локализовано и поэтому не обладает определённым значением импульса, и волнового вектора.

В основе модели, которая используется при рассмотрении колебаний, как кристаллов, так и стёкол лежит представление, согласно которому атомы системы совершают свободные колебания с малой амплитудой около положений равновесия.

Рассматривалось только взаимодействие ближайших атомов. Использовались граничные условия двух типов: типа «свободные концы» и типа «закреплённые концы». В первом случае граничные атомы могли свободно колебаться под влиянием соседних атомов. Во втором, - граничные атомы с оборванными связями были связаны с одной стороны с жёсткой стенкой.

Определение частот и нормальных колебаний сводилось к стандартной задаче на собственные значения. В случае стёкол математические трудности её решения были значительны.

Вычисленные спектры хорошо согласуются с экспериментальными результатами по колебательным спектрам рассмотренных стёкол. Так же

как при моделировании по методу молекулярной динамики (см. 2.4.3) рассчитывалась плотность колебательных состояний  $D(\omega)$ . Полного согласия вычисленных спектральных контуров с экспериментальными спектрами ИК поглощения и спектрами комбинационного рассеяния ждать не приходится, так как экспериментальные спектры зависят от правил отбора, величин дипольных моментов и поляризуемостей. Согласия в данном случае следует, прежде всего, для значений частот, соответствующих максимумов. А для них имеется неплохое согласие модельного расчёта с экспериментальными данными.

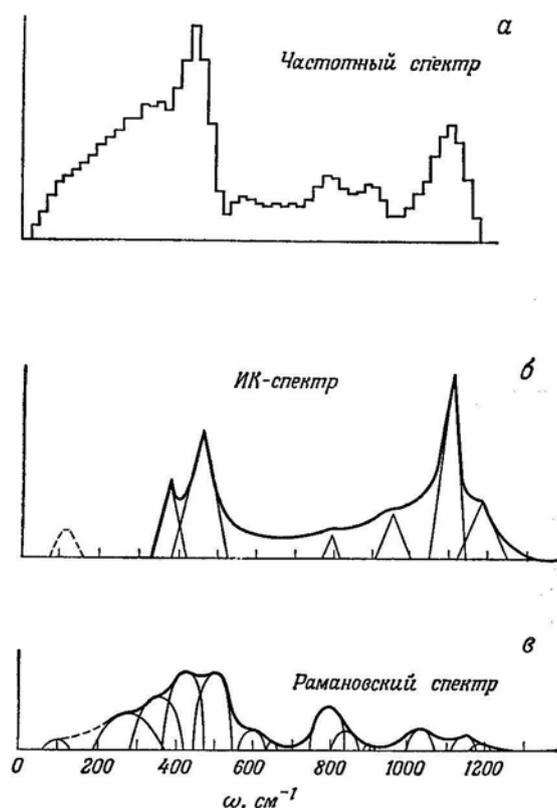


Рис.2.15 Сравнение колебательного спектра кварца с результатами измерения спектров ИК и КР

Модельный расчёт позволил получить данные по локализации отдельных типов колебаний, которые нельзя получить из эксперимента, но которые чрезвычайно важны, так как ведут к пониманию природы атомных колебаний в рассматривавшихся стёклах.

## 2.7 Проблемы моделирования спектров лазерных материалов, активированных редкоземельными элементами.

### 2.7.1 Специфика материалов, активированных редкоземельными элементами.

С момента получения первой генерации в оптическом диапазоне, кристаллы и стёкла, активированные редкоземельными элементами (РЗЭ),

занимают лидирующее положение среди твердотельных лазерных материалов. Поэтому большое внимание продолжает уделяться их исследованию и усовершенствованию их спектрально люминесцентных свойств.

Редкоземельные элементы при активации стёкол и кристаллов обычно находятся в них в виде трёхвалентных ионов  $TR^{3+}$ . Основная часть энергетических уровней, переходы между которыми наблюдаются в оптических спектрах  $TR^{3+}$ , принадлежит состояниям 4f оболочки. Специфика спектров материалов, активированных РЗЭ, обусловлена тем, что 4f – электроны в ионах  $TR^{3+}$  экранированы от внешних воздействий электронами заполненных 5s - и 5p – оболочек, расположенных от ядра пространственно дальше. Воздействие матрицы (кристалла или стекла) на состояния  $TR^{3+}$  существенно слабее внутриатомных взаимодействий, которые имеют место и для свободных ионов [29] Поэтому для классификации состояний и энергетических уровней ионов в матрице в первом приближении продолжают использовать те же квантовые числа, которые применяются для свободного иона. Это три числа L, S, J, которые характеризуют полный орбитальный момент, полный спиновый момент и полный суммарный момент соответственно.

Уровню энергии свободного атома, имеющего значение полного момента J, соответствует  $2J+1$  состояние. Таким образом, подавляющее число уровней атома являются вырожденными, что является результатом высокой симметрии свободного атома. При попадании атома в кристалл, или стекло его уровни расщепляются в результате одновременного действия двух факторов: (1) кулоновских полей окружающих ионов и (2) перекрывания 4f - электронной оболочки с оболочками анионов ближайшего окружения - лигандов.

Симметрия возмущающего воздействия окружения на ион активатор всегда ниже симметрии свободного атома. Она определяет степень снятия вырождения. В результате вырождение уровней частично, или полностью снимается и уровни расщепляются.

В случае чётного числа 4f электронов уровни иона в матрице могут иметь кратности вырождения: 1, 2 и 3, причём трёхкратным вырождением могут обладать только уровни активаторного центра, имеющего кубическую симметрию.

В случае нечётного числа 4f электронов возможны только кратности вырождения 2 и 4, причём четырёхкратное вырождение возможно только для кубических центров. Двукратное вырождение для РЗЭ ионов с нечётным числом 4f электронов сохраняется в любых электрических полях. Оно называется крамерсовым вырождением и снимается только магнитным полем.

Расщепление уровней атома при попадании в кристалл принято называть «штарковским» по аналогии с классическим эффектом расщепления атомных уровней во внешнем электрическом поле.

Для большого числа кристаллов штарковская структура спектров получила однозначную интерпретацию с помощью методов, основанных на использовании симметрии. В результате этой интерпретации были получены надёжные данные о строении редкоземельных центров в кристаллах и о параметрах, характеризующих воздействие матрицы на состояния 4f оболочки.

Хотя спектры стёкол, активированных РЗ ионами, служили объектом многочисленных исследований, интерпретация их штарковской структуры весьма далека от того уровня, который уже давно был достигнут в случае кристаллов. Это нерешённая проблема спектроскопии и науки о стекле.

Длительное время казалось, что её можно решить на основе гипотезы о сходстве структуры участка стекла вокруг РЗ иона со структурой некоторого кристалла, специфичного для изучаемого состава. Однако появление экспериментальных методов, позволяющих селективно исследовать спектры отдельных групп центров, привело к результатам, плохо согласующимся с этой гипотезой [30-31].

### 2.7.2 Неоднородное уширение спектров и метод монохроматического возбуждения люминесценции.

Экспериментально штарковское расщепление проявляется в виде тонкой структуры спектров, которая выглядит как группы узких линий в случае кристаллов и как более или менее отчётливые максимумы сложных контуров в случае стёкол.

Причина такого различия состоит в том, что, если величины штарковских расщеплений в кристаллах и стёклах примерно одинаковы, то ширины полос, соответствующих отдельным штарковским расщеплениям сильно различаются. В спектрах кристаллов ширины отдельных компонент при комнатной температуре составляют 10-20  $\text{см}^{-1}$  и уменьшаются до 0.1-1.0  $\text{см}^{-1}$  при охлаждении до температуры жидкого азота. В спектрах стёкол ширина отдельных компонент практически не зависит от температуры и составляет 50-100  $\text{см}^{-1}$ .

В настоящее время твёрдо установлено, что причина большой ширины полос, соответствующих отдельным штарковским компонентам в спектрах стёкол заключается в большом неоднородном уширении. Спектры стёкол представляют собой наложение сдвинутых друг относительно друга однородных контуров отдельных центров.

Такое свойство спектров стёкол представляется естественным, так как из-за принципиальной разупорядоченности структуры стекла отдельные ионы активаторы находятся в разных внутренних полях и имеют поэтому разное положение штарковских компонент.

Долгое время большое неоднородное уширение спектральных полос являлось одной из основных причин, тормозящих развитие работ по спектроскопии стёкол. Однако, положение изменилось. Недостаток стёкол удалось обратить в их преимущество. Появились и эффективно развиваются экспериментальные методы, специфические для сред с неоднородным уширением. Эти методы основаны на выделении по определённому признаку отдельных групп центров.

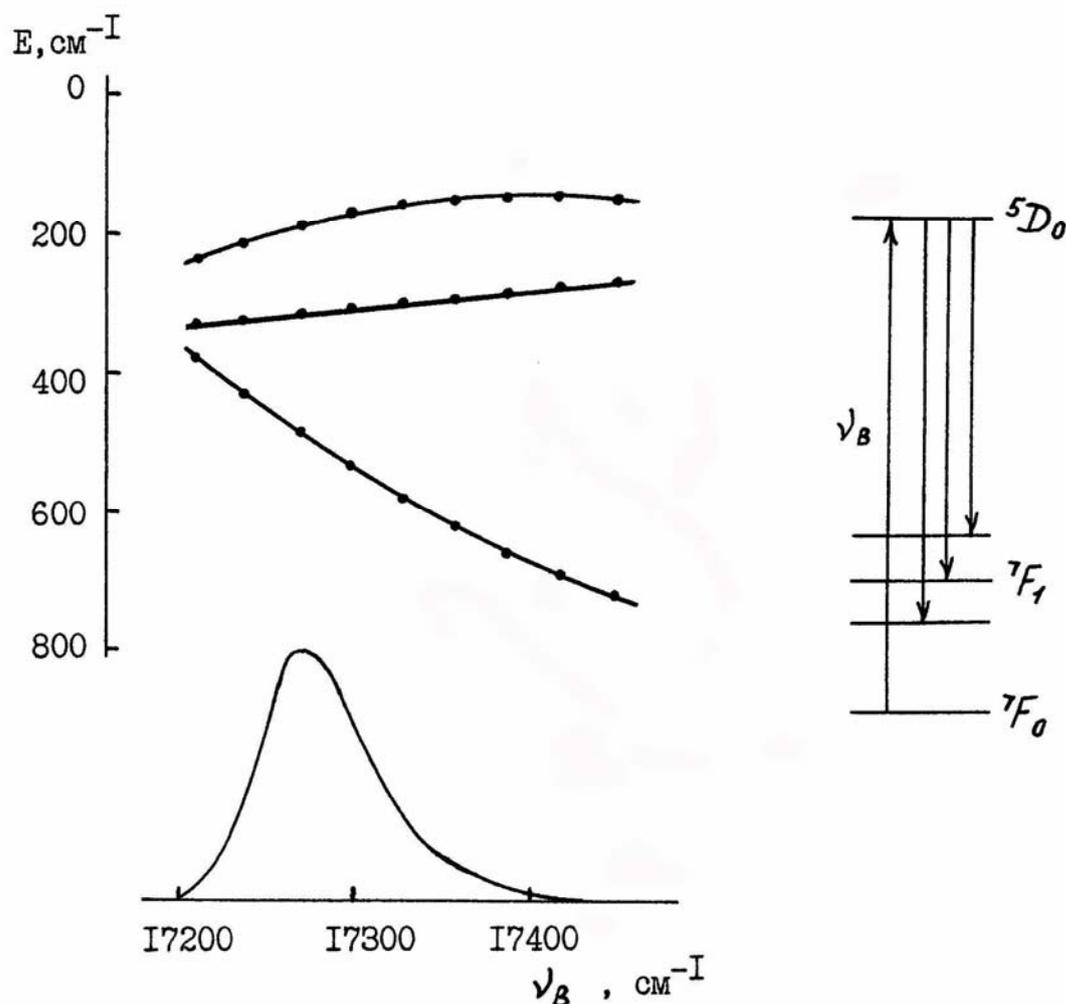


Рис.2.16 Изменение штарковской структуры иона  $\text{Eu}^{3+}$  при сканировании частоты монохроматического возбуждения. (а) схема уровней иона  $\text{Eu}^{3+}$ . (б) контур полосы  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , (в) - зависимости энергий штарковских компонент от частоты [31]

Одним из наиболее эффективных методов селекции является метод монохроматического возбуждения люминесценции. Монохроматическим здесь условно называется свет, резонансный с малой частью

неоднородного контура поглощения исследуемых стёкол. Под действием такого света возбуждаются только те центры, у которых энергия перехода равна энергии возбуждающего кванта. В случае концентрированных образцов возбуждения могут мигрировать на центры, у которых энергия перехода не резонансна с энергией возбуждающих квантов. Вызванные этим изменения контура люминесценции, получили название «спектральной миграции». Моделирование этого процесса подробно рассматривается в главе 3.

В случае малоцентрированных стёкол миграция отсутствует, и методика монохроматического возбуждения люминесценции позволяет селективно исследовать штарковскую структуру центров с фиксированной энергией перехода, на котором ведётся возбуждение. Меняя частоту возбуждающего излучения, исследователь получает возможность измерять штарковские расщепления для разных экземпляров центров внутри неоднородного контура. Пример такого исследования для стекла, активированного ионами  $\text{Eu}^{3+}$ , приведён на рисунке 2.16.

Отличия редкоземельных центров внутри одного стекла оказались настолько велики, что их строение более уместно сопоставлять с группой различных кристаллических структур, а не с одной. Отсюда следовал вывод, что модель редкоземельных центров в стекле с необходимостью должна быть стохастической.

### 2.7.3 Универсальные свойства штарковская структуры спектров активированных стёкол [32]

Все рассматривавшиеся в предыдущих разделах структурные модели стекла являются стохастическими. Они состоят из  $10^2$  -  $10^3$  атомов и строятся методами молекулярной динамики, Монте-Карло, или на основе плотнейшей неупорядоченной упаковки. При построении модели задаются (потенциалы) выражения, описывающие взаимодействие составляющих её атомов. Расположение атомов получается автоматически в результате релаксации модели.

На основе всех названных моделей были проводились расчёты штарковской структуры ионов  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$ . Наиболее важный результат расчётов состоял в том, что ряд особенностей штарковской структуры спектров воспроизводился при расчётах по всем стохастическим моделям.

Обращение к экспериментальным данным показало, что эти особенности универсальны (т.е. наблюдаются в спектрах стёкол всех составов). Ниже приводятся примеры таких особенностей.

*Узость резонансной штарковской компоненты в спектре иттербия.* Наблюдаемым при обычных условиях спектрам поглощения и люминесценции ионов  $\text{Yb}^{3+}$  соответствует очень простая энергетическая схема, содержащая всего два атомных уровня –  $^2\text{F}_{7/2}$  (основной) и  $^2\text{F}_{5/2}$

(возбуждённый). Под действием низкосимметричного внутреннего поля матрицы стекла эти уровни расщепляются на 4 и 3 штарковских подуровня соответственно. Наиболее характерная особенность спектров поглощения и люминесценции иттербиевых стёкол любых составов состоит в том, что неоднородная ширина резонансной штарковской компоненты  ${}^2F_{7/2}(1) \rightarrow {}^2F_{5/2}(1)$  в 5-8 раз меньше неоднородных ширин других компонент. Названная особенность воспроизвелась при расчётах по всем моделям. (Пример результатов расчёта на основе модели НПУ приведён на рис 2.17.).

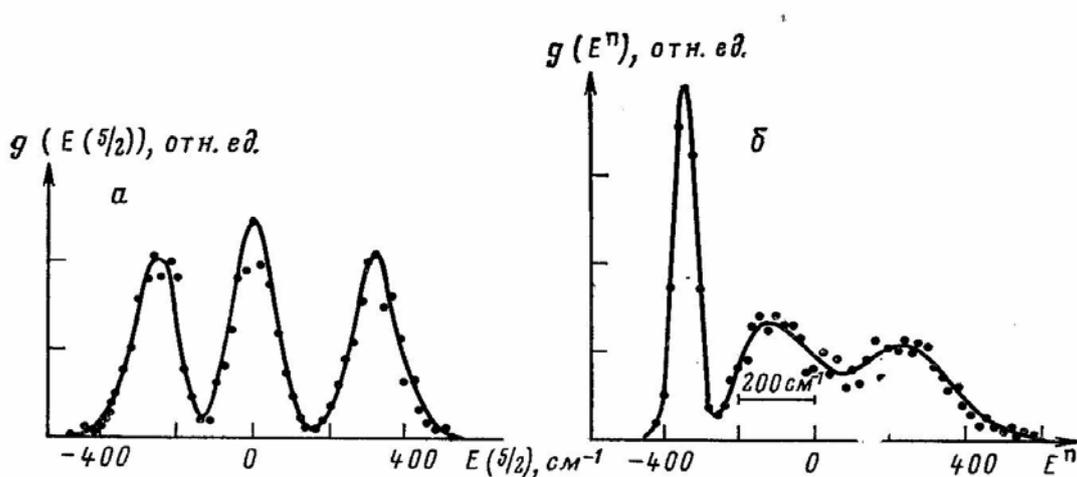


Рис 2.17 Моделирование штарковских расщеплений уровня  ${}^2F_{5/2}$  иона  $Yb^{3+}$  в стекле с помощью НПУ из шаров двух размеров.  $g(E(5/2))$ -распределение штарковских энергий;  $g(E^n)$ - распределение энергий переходов в спектре поглощения.

Простота схемы уровней иона  $Yb^{3+}$  позволила несколько продвинуться в понимании этой особенности. Оказалось, что в отличие от распределений энергий переходов распределения самих штарковских энергий относительно центров тяжести основного  ${}^2F_{7/2}$  и возбуждённого  ${}^2F_{5/2}$  уровней не обладают сильно отличающимися по ширине компонентами (рис.2.17). Происхождение узости резонансной компоненты удалось выяснить в результате анализа корреляций штарковских расщеплений основного и возбуждённого уровней. Выяснилось, что при стохастических вариациях конфигурации в подавляющем числе случаев энергии нижних штарковских подуровней  ${}^2F_{5/2}(1)$  и  ${}^2F_{7/2}(1)$  изменяются в одну сторону (или обе увеличиваются, или обе уменьшаются).

Такого рода и такая сильная корреляция является специфической особенностью рассматриваемых атомных уровней иттербия. Для проверки этого было проведено с помощью метода эквивалентных операторов [1,2] несколько расчётов для гипотетических уровней с такими же моментами (5/2 и 7/2), что и уровни иона  $Yb^{3+}$ , но характеризующиеся другим

набором коэффициентов Стивенса. Эти коэффициенты отражают особенности построения многоэлектронных атомных состояний из одноэлектронных (см. приложение). Оказалось, что, варьируя коэффициенты Стивенса, можно существенно изменить корреляционные свойства штарковских состояний и получить распределение энергий переходов, в котором резонансная компонента не выделяется по своей ширине. Следовательно, узость этой компоненты для реальных уровней иона  $\text{Yb}^{3+}$  возникает из-за специфического отклика соответствующих атомных состояний на стохастические возмущения. При этом от вида возмущений (иными словами, от структуры окружения иона  $\text{Yb}^{3+}$ ) обсуждаемое свойство зависит слабо.

*Направление асимметрии отдельных штарковских компонент.* В спектрах активированных стёкол неоднородное уширение отдельных штарковских компонент близко по величине к штарковским расщеплениям. Поэтому штарковская структура спектров обычно разрешается плохо, а случаи, когда отдельные штарковские компоненты выделяются настолько, что с удовлетворительной точностью удаётся экспериментально изучать их форму, немногочисленны.

Исследование этих случаев на множестве силикатных, германатных, фосфатных и боратных стёкол показало, что форма отдельных штарковских компонент может быть описана несимметричным распределением Гаусса: крутизна изменения контура с низкочастотной стороны от максимума и с высокочастотной стороны различна. При этом направление асимметрии для каждого из исследованных переходов не зависит от состава стекла и может быть отнесено к свойствам, которые названы в настоящей статье “универсальными”. Например, у полосы поглощения  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  иона  $\text{Yb}^{3+}$  более круто спадает высокочастотная сторона контура, а у полосы  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$  иона  $\text{Eu}^{3+}$ , наоборот, более круто спадает низкочастотная сторона (сравнить рис 2.16 б и 3.5).

*Направление изменения параметров активаторных центров при вариации частоты в экспериментах со спектральной селекцией.* В предыдущем разделе (2.7.2) указывалось, что при возбуждении люминесценции стекол светом в спектральном интервале меньшем, чем ширина неоднородного контура, наблюдается обужение компонент штарковской структуры, так как при отсутствии миграции люминесцируют только центры с энергией оптических переходов, равной частоте возбуждающих квантов  $\nu_L$ . Варьируя частоту  $\nu_L$ , можно исследовать корреляционные зависимости энергий всех штарковских компонент в спектре люминесценции от  $\nu_L$ . Появление этого метода давало повод надеяться, что новая информация, скрытая при обычных условиях внутри

неоднородного контура, позволит дифференцировать структуру активаторных центров в стеклах разного состава.

Однако, эти ожидания не оправдались. В подавляющем числе случаев зависимости энергий штарковских уровней от  $V_L$  при возбуждении на одном и том же переходе были весьма похожи для стёкол разного состава. Примером может служить многократно изучавшаяся структура  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  перехода при возбуждении в полосе  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ . Во всех случаях расщепления увеличиваются с увеличением энергии перехода  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ . Отличия имеются только для центральной наименее сдвигающейся компоненты.

Данные такого типа неоднократно воспроизводились в расчетах по моделям, построенным методами Монте-Карло, молекулярной динамики, упаковки из жестких сфер. Как и в экспериментах на стёклах любых составов при расчётах по всем моделям величина расщепления увеличивается с ростом  $V_L$ . Таким образом, и это свойство может быть отнесено к разряду универсальных. Анализ показывает, что оно тесно связано с обсуждавшейся выше асимметрией перехода  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ , на котором ведется возбуждение.

## 2.8 Расчёты штарковской структуры спектров РЗЭ на основе кластерной стохастической модели.

Несмотря на то, что модельные расчёты смогли воспроизвести важные особенности структуры спектров, применения описанных выше моделей для воспроизведения зависимостей спектров от состава стекла пока весьма скромны. Для этого есть несколько объективных причин.

Во-первых, так как концентрация редкоземельных ионов в стекле невелика, для получения статистически надёжных данных необходимо строить много ( $\sim 10^2$ ) экземпляров модели каждого состава стекла.

Во-вторых, практика моделирования показывает, что окружение крупных катионов (таких как РЗ ионы) релаксирует существенно позже, чем окружение катионов малого размера и стеклообразователей. Поэтому всегда есть основания для сомнений в достаточности релаксации окружения РЗ ионов при температурах ниже температуры стеклования.

Таким образом, проводя эти расчёты, исследователь вынужден до предела использовать возможности имеющегося в его распоряжении компьютера. Поэтому представляется целесообразным на настоящем этапе моделирования РЗ центров в стекле обратить внимание на стохастические кластерные модели, состоящие только из РЗ иона и анионов ближайшего окружения - лигандов. Описание таких моделей составляет содержание настоящего раздела.

### 2.8.1 Алгоритм

Использовалась модель, которая является обобщением на неупорядоченные системы известной модели “отталкивающихся точек на сфере”, которая давно с успехом применяется для описания конфигураций симметричных высококоординированных комплексов независимо от типа химической связи [33]. В ней конфигурации кластера возникают автоматически как результат релаксации по методу Монте-Карло

Модель состоит из РЗ иона, расположенного в начале координат, и заданного числа лигандов N. Модельный потенциал, описывающий взаимодействие лигандов с центральным ионом, учитывает как отталкивание, так и притяжение;

$$V_{R-L}(r) = A \left[ \left( \frac{r}{a} \right)^{-12} - \left( \frac{r}{a} \right)^{-6} \right] \quad (2.19)$$

а потенциал, описывающий взаимодействие лигандов друг с другом - только отталкивание

$$V_{L-L}(r) = B \left( \frac{r}{b} \right)^{-12} \quad (2.20)$$

Построение кластера начиналось с того, что лиганды случайным образом разбрасывались вокруг начала РЗ иона, расположенного в начале координат. Релаксация кластера проводилась с помощью обычной процедуры Монте-Карло путём последовательности пробных сдвигов лигандов. Очередной пробный сдвиг задавался набором трёх случайных чисел, определяющих изменения координат одного из лигандов. По формулам (1) вычислялось изменение потенциальной энергии кластера  $\Delta E$  вызванное этим сдвигом. Если величина  $\exp(-\Delta E/kT)$  была больше чем очередное случайное число на интервале  $[0,1]$ , то рассматриваемый пробный сдвиг считался реализованным, и новая конфигурация кластера отличалась от предыдущей. В противном случае пробный сдвиг отвергался, и сохранялась прежнее расположение лигандов.

Релаксация кластерной модели осуществлялась гораздо более эффективно, чем релаксация большой протяжённой модели, состоящей из сотен атомов. В случае протяжённой модели термодинамическое равновесие удаётся получить только в случае достаточно высокой температуры, соответствующей состоянию расплава. При низкой температуре, соответствующей стеклу, релаксация модели замедляется настолько, что равновесия достичь не удаётся: энергия модели флуктуирует около значения, которое само монотонно уменьшается. Иначе дело обстоит с кластерной моделью. При любой температуре среднее значение энергии сравнительно быстро стабилизируется.

Одна из конфигураций, соответствующих определённой степени релаксации, запоминалась, после чего лиганды опять разбрасывались

случайным образом и строилась новая конфигурация. Таким способом строился неоднородный ансамбль из нескольких сотен конфигураций, которые и представляли собой стохастическую модель кластера. Температура  $kT$  в модели выступала как параметр, задающий степень беспорядка

Особый интерес представляли конфигурации, построенные при нулевой температуре, которые соответствуют минимуму энергии при заданном числе лигандов. Было интересно сравнить эти конфигурации с решениями известной геометрической задачи о нахождении оптимального расположения заданного числа точек на поверхности сферы, при котором наименьшая из дуг, соединяющих две точки, достигает максимального значения [34].

2.8.2 Конфигурации, образующиеся в результате релаксации при  $T=0$ .

Этот случай представляет особый интерес, ввиду того, что получающиеся конфигурации должны соответствовать минимуму энергии. Так как функция (1) вблизи минимума весьма сильно изменяется при незначительной вариации  $R$ , у таких конфигураций лиганды должны располагаться в узком сферическом слое приблизительно на одном расстоянии от центрального атома. Угловые координаты лигандов, которые фактически и характеризуют специфику конфигурации, определяются отталкиванием лигандов (2)

Таким образом, следовало ожидать, что в случае релаксации при  $T = 0$  будут получаться конфигурации, близкие к расположениям “отталкивающихся точек” на поверхности сферы, или, формулируя более строго, конфигурации близкие к решениям известной геометрической задачи о нахождении оптимального расположения заданного числа точек на поверхности сферы, при котором наименьшая из дуг, соединяющая две точки, принимает максимальное значение [34]. Хорошо известно, что оптимальные в указанном смысле конфигурации наиболее часто описывают расположение атомов в кристаллах и молекулах, что послужило основанием для создания модели высококоординированных комплексов [33]. Существенно отметить, что эта модель не подразумевает определённого типа химической связи. В зависимости от природы химической связи под физической причиной отталкивания могут пониматься (1) взаимодействие замкнутых электронных оболочек, (2) кулоновское взаимодействие ионных зарядов, (3) взаимодействие электронных пар, или комбинация этих взаимодействий.

Проведённые расчёты показали, что релаксация кластера по алгоритму 2.1 при  $T = 0$  приводит любое случайное расположение заданного числа лигандов к одной и той же вполне определённой конфигурации.

Этим свойством кластерная модель отличается от больших протяжённых моделей, релаксация которых по методу Монте-Карло при достаточно низкой температуре продолжается сколь угодно долго, всё более замедляясь. При этом разные начальные расположения атомов большой модели эволюционируют к различным конфигурациям, у которых в пределах точности расчёта совпадают лишь усреднённые характеристики. Напротив, разные начальные расположения кластерной модели после  $10^5$  пробных сдвигов приходят к конфигурациям, которые в пределах точности расчёта совпадают.

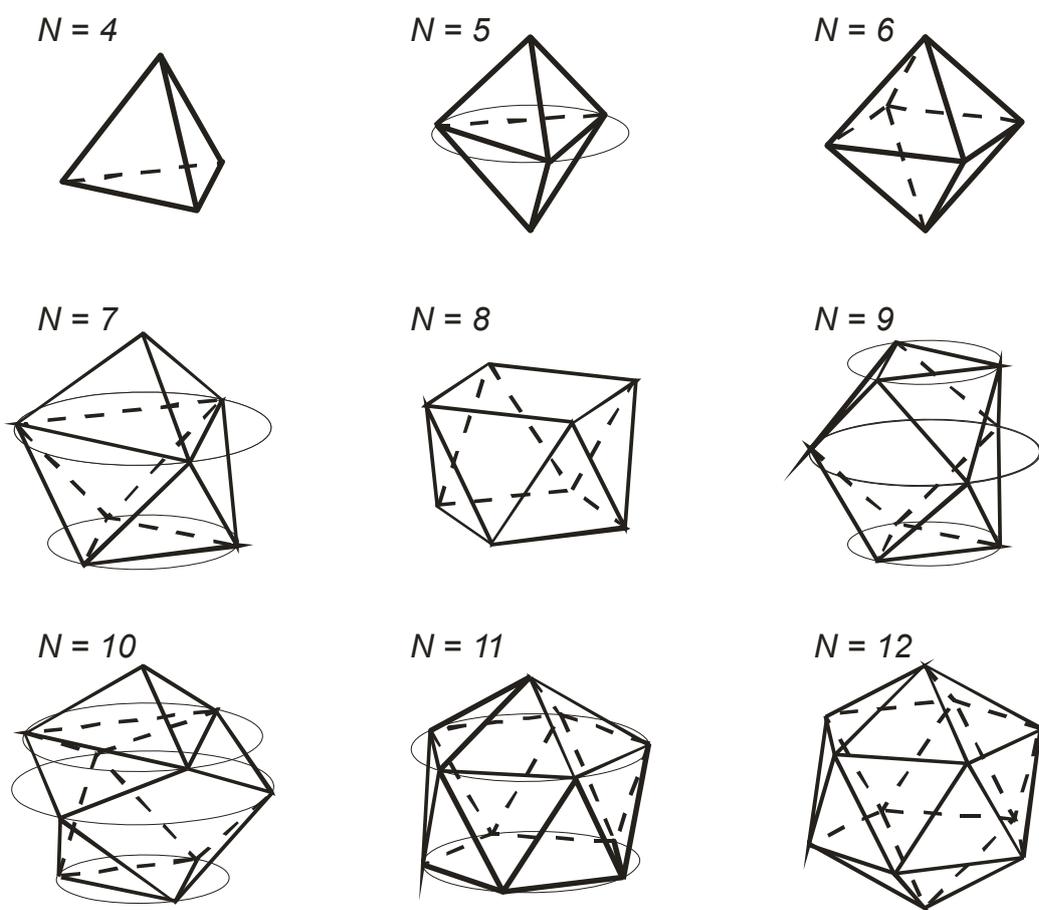


Рис. 2.18 Конфигурации лигандов, полученные релаксацией при  $T=0$

Ориентация полученных в результате релаксации конфигураций кластеров относительно системы координат, в которой проводился расчёт, носила случайный характер, поэтому для описания конфигураций необходимо было использовать параметры инвариантные относительно вращения системы координат. В качестве таких параметров использовались расстояния до лигандов от начала координат и все углы между направлениями на лиганды из начала координат. Этот набор

параметров, полностью характеризует конфигурации, позволяет их изобразить и анализировать.

Для топологического анализа конфигураций удобно ввести понятие о касающихся лигандах и соединить центры, касающиеся лигандов, отрезками прямых линий. Основанием для этого служит тот факт, что для всех конфигураций в распределениях углов между направлениями на лиганды из начала координат выделяется группа наименьших углов для данной конфигурации. Естественно считать, что лиганды, к которым относятся эти углы, “касаются” друг друга. Центры таких касающихся лигандов и соединяют линии на Рис. 2.18. Данное выше определение “касания” лигандов носит до некоторой степени условный характер в случаях  $N = 9$  и  $N = 10$ , когда группа наименьших углов выделяется не столь определённо, как для остальных конфигураций.

Результаты анализа конфигураций представлены на Рис. 2.18.

Для  $N = 4, 6, 12$  лиганды располагаются в вершинах тетраэдра, октаэдра и икосаэдра, что согласуется с соответствующими оптимальными конфигурациями точек на сфере.

В случае  $N = 5$  релаксация кластера по методу Монте-Карло привела к вполне определённой конфигурации, имеющей форму тригональной бипирамиды. Теория говорит о том, что оптимальные расположения точек образуют множество, в котором происходит плавный переход от тригональной бипирамиды к тетрагональной пирамиде.

Для  $N = 8$  конфигурация кластера имеет форму тетрагональной антипризмы, как и должно быть при оптимальном расположении точек. Однако эта антипризма незначительно вытянута в вертикальном направлении по сравнению с оптимальной: угол между направлениями на лиганды верхнего и нижнего квадратов на 2 градуса превышает оптимальный.

В конфигурациях для  $N = 7, 9, 10, 11$  лиганды распределяются на несколько групп, так что внутри одной группы лиганды находятся практически на одном расстоянии от начала координат, а разница расстояний для лигандов разных групп меняется в незначительных пределах. Конфигурации для  $N = 7, 9$  и  $11$  весьма близки к известным оптимальным расположениям точек на сфере. Отличия состоят, во-первых, в упомянутой выше разнице расстояний от начала координат для лигандов разных групп и, во-вторых, в небольшой деформации всей конфигурации. Существенно отметить, что эта деформация во всех случаях носила вполне определённый систематический характер. Например, в конфигурации, полученной релаксацией для  $N = 11$  нижний пятиугольник несколько меньше, чем верхний, а для оптимального расположения точек на сфере эти пятиугольники должны быть равны.

Полученная нами конфигурация для  $N = 10$  отличается топологически от приведённого в книге [34] оптимального расположения

точек на сфере. Интересно, что наша конфигурация обладает более высокой симметрией (осью третьего порядка), чем оптимальная.

Таким образом, в подавляющем числе случаев конфигурации лигандов, получающиеся в случае релаксации кластера при  $T = 0$ , совпадают с оптимальными расположениями точек на сфере, или незначительно от них отличаются. Так как эти отличия носят систематический характер, то они вполне естественно объясняются тем, что использовавшееся нами при моделировании условие оптимизации (минимум энергии) отличалось от чисто геометрического условия оптимизации расположения точек на сфере.

### 2.8.3 Влияние степени беспорядка на инварианты поля лигандов.

Модель позволяет исследовать влияние величины беспорядка, которая определяется температурой, на характеристики поля лигандов. В качестве таких характеристик мы рассматривали средние по модельному ансамблю значения инвариантов  $\bar{I}_n$  и относительные величины дисперсий инвариантов  $\delta I_n / \bar{I}_n$ . Если сами инварианты ответственны за величины шарковских расщеплений, то их дисперсии  $\delta I_n$  связаны с неоднородным уширением спектральных полос, а относительные дисперсии позволяют судить о том, насколько неоднородное уширение маскирует шарковскую структуру. Примеры зависимостей указанных характеристик от температуры построения модели приведены на Рис. 2.19 для конфигураций с шестью и семью лигандами.

Для обоих случаев инвариант  $\bar{I}_2$  монотонно возрастает примерно в пять раз при увеличении температуры от 0.001 до 0.5 а.е.э. Если для шести лигандов такое поведение вполне естественно, так как для октаэдра инвариант  $I_2$  равен нулю, то для семи лигандов столь сильное возрастание  $\bar{I}_2$  несколько неожиданно. Вообще увеличение беспорядка по-разному влияет на различные компоненты поля лигандов. Так  $\bar{I}_4$  в случае шести лигандов убывает, а в случае семи почти не меняется. Величина  $\bar{I}_6$  в температурном интервале 0.001- 0.020 а.е.э. не меняется, а затем увеличивается как для шести, так и для семи лигандов.

Возрастание беспорядка влияет наиболее сильно на инвариант  $I_2$ , как правило, увеличивая его в разной степени для разных координационных чисел. Слабее всего беспорядок сказывается на инварианте  $I_6$ .

Относительная дисперсия инвариантов  $\delta I_n / \bar{I}_n$  может рассматриваться как мера неоднородности соответствующих компонент поля лигандов и в спектроскопии связана со степенью размытия шарковской структуры. В подавляющем числе случаев она увеличивается при возрастании температуры, что представляется вполне естественным. Однако, в случае

шести лигандов  $\delta I_2/\bar{I}_2$  уменьшается с ростом температуры построения модели, так как сам инвариант возрастает быстрее, чем его дисперсия. Этот результат означает, что при увеличении температуры компонент поля лигандов, описываемый тензором второго ранга становится более однородным.

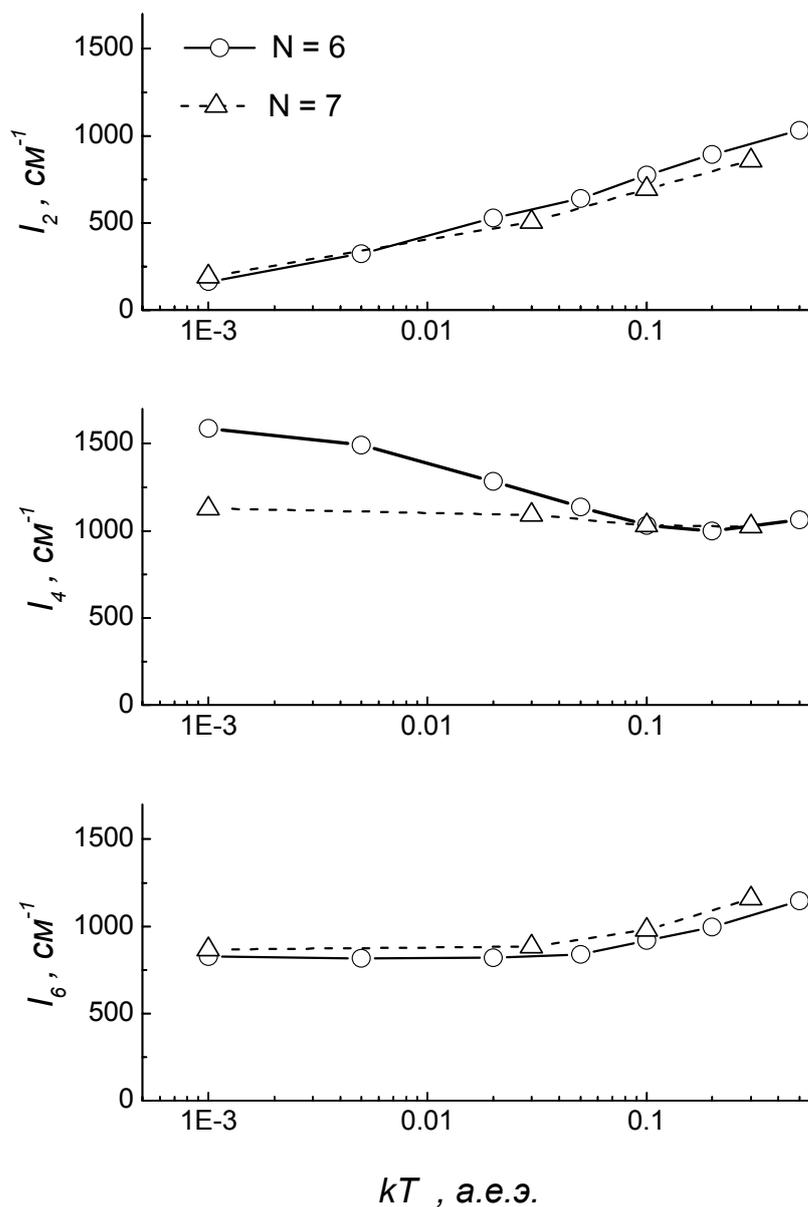


Рис 2.19 Влияние беспорядка на инварианты поля лигандов

Аналогичная особенность была обнаружена для температурной зависимости неоднородной ширины резонансной штарковской компоненты  ${}^2F_{7/2}(1) \longleftrightarrow {}^2F_{5/2}(1)$  спектра иона  $Yb^{3+}$ . На этой зависимости имеется температурный интервал (0.02 - 0.20 а.е.э.), в котором увеличение

температуры построения модели приводит к уменьшению неоднородной ширины. Ранее нами было показано, что эта ширина определяется корреляцией положений нижних штарковских подуровней основного  ${}^2F_{7/2}$  и возбуждённого  ${}^2F_{5/2}$  состояний иона  $Yb^{3+}$ . Таким образом, в указанном температурном интервале увеличение беспорядка приводит к увеличению корреляции сдвигов штарковских подуровней.

В целом результаты этого раздела показывают, что увеличение степени беспорядка имеет более разнообразные проявления в структуре спектров, чем это можно было ожидать: величина расщеплений и неоднородное уширение могут как увеличиваться, так и уменьшаться.

#### 2.8.4 Зависимость усреднённых значений инвариантов поля лигандов от координационного числа.

Отметим, что обсуждаемая модель является единственной, которая позволяет изучать эту проблему, носящую принципиальный характер. Для симметричных структур без беспорядка (кристаллов или комплексов) исследование зависимости поля лигандов от координационного числа затруднено ввиду зануления ряда параметров. Например, для конфигураций октаэдра и тетраэдра  $B_2^m = 0$ , для икосаэдра  $B_2^m = 0$  и  $B_4^m = 0$ . Наоборот, для несимметричных конфигураций, которые сроятся в нашей модели при  $T > 0$ , все параметры  $B_n^m$  отличны от нуля.

Используя в качестве характеристик поля лигандов инварианты и усредняя их по неоднородному модельному ансамблю можно исследовать зависимость средних значений инвариантов  $\bar{I}_n$  от координационного числа. Примеры таких зависимостей приведены на Рис.2.20. Когда модель строится при нулевой температуре и беспорядок отсутствует, значения части инвариантов для  $N=4, 6, 10$  равны нулю в соответствии с требованиями симметрии, как указывалось выше.

Если модель строится при  $T > 0$ , симметрия конфигураций пропадает, и значения упомянутых инвариантов становятся отличны от нуля. С ростом температуры построения модели и увеличением беспорядка эти инварианты увеличиваются. Одновременно меняются и значения инвариантов для остальных координационных чисел, но не так сильно как для случаев, где они были равны нулю при  $T=0$ .

В результате постепенно формируются вполне определённые зависимости  $\bar{I}_n$  от координационного числа. Причём разные инварианты ведут себя различным образом при увеличении числа лигандов:  $\bar{I}_2$  монотонно убывает,  $\bar{I}_6$  монотонно возрастает, а  $\bar{I}_4$  проходит через максимум. Возникает вопрос, что эти зависимости отражают?

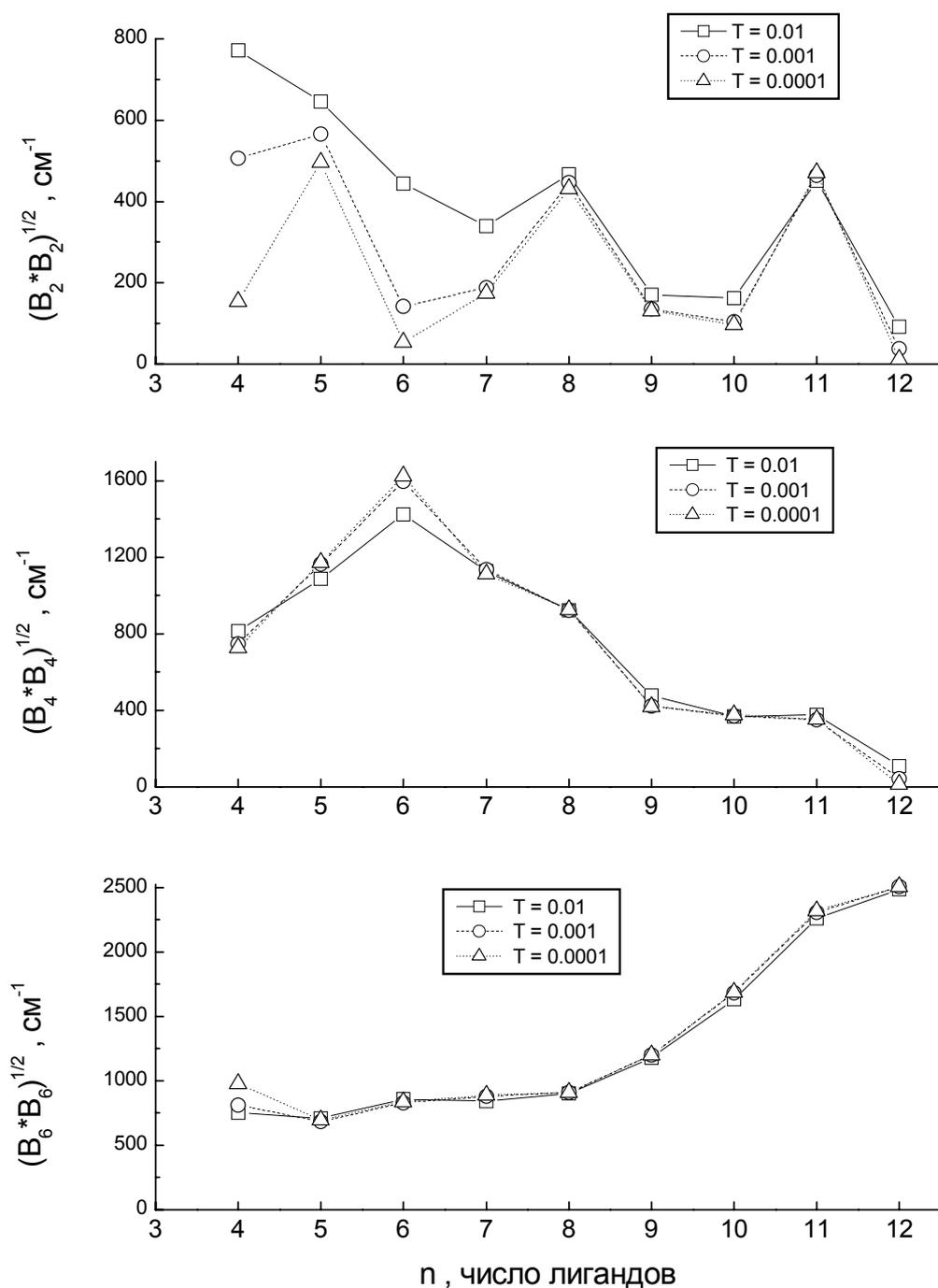


Рис. 2.20 Зависимость квадратичных инвариантов поля лигандов от координационного числа для разных температур релаксации.

В поисках ответа на этот вопрос были проделаны вычисления для разных моделей поля лигандов. Оказалось, что зависимости инвариантов от координационного числа  $\bar{l}_n(N)$  весьма близки в случае кулоновской модели и в случае суперпозиционной, которая учитывает только

перекрывание электронных оболочек. Таким образом, остаётся допустить, что вид зависимостей  $\bar{I}_h(N)$  определяется, прежде всего, особенностями углового распределения поля лигандов для различных координационных чисел.

Отметим, что отношения усреднённых инвариантов ( $\bar{I}_2/\bar{I}_4$ ,  $\bar{I}_2/\bar{I}_6$ ,  $\bar{I}_4/\bar{I}_6$ ) весьма чувствительны к числу лигандов. Так как значения инвариантов могут быть определены, или хотя бы оценены, по экспериментально измеренным спектрам, то результаты представленные на Рис. 5 могут служить основой для нового метода нахождения координационных чисел по штарковской структуре спектров.

### 2.8.5. Моделирование спектров поглощения ионов $Yb^{3+}$ .

Главная задача, на решение которой было направлено исследование, состояла в моделировании штарковской структуры спектров стёкол разного химического состава. В качестве объекта был выбран ион  $Yb^{3+}$ , ввиду сравнительной простоты спектров, что позволяло доводить расчёты до сравнения с экспериментом.

Выше приводились результаты расчёта спектров иона  $Yb^{3+}$ , выполненные на основании протяжённых моделей. Они показали, что без дополнительных гипотез протяжённые модели не могут объяснить разнообразие типов спектров иттербиевых стёкол, наблюдаемых экспериментально. У рассчитанных на основании этих моделей спектров поглощения нерезонансные полосы всегда оставались неразрешены при любых разумных значениях параметров, характеризующих воздействие лигандов.

У экспериментальных спектров в подавляющем числе случаев эти полосы разрешены. При варьировании химического состава модели не удаётся существенно изменить ни форму спектрального контура, ни величину штарковского расщепления, что также находится в противоречии с экспериментом.

Спектры поглощения ионов  $Yb^{3+}$ , рассчитанные на основе описанной выше кластерной стохастической модели, оказались гораздо более разнообразны (Рис.2.21). В частности, удаётся воспроизвести три разных типа штарковской структуры, наблюдаемой у экспериментальных спектров.

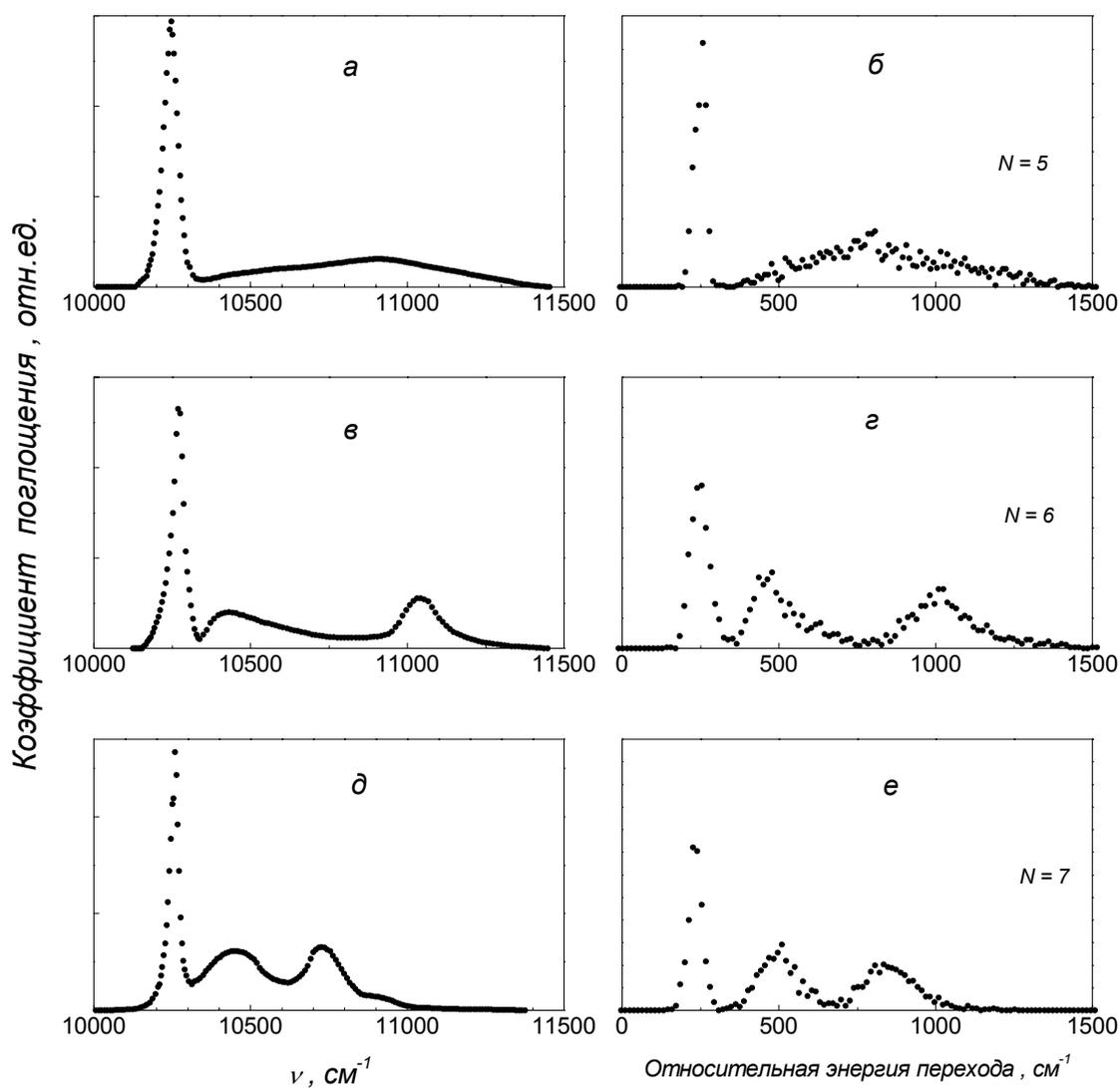


Рис.2.21 Моделирование на основе кластерной модели различных типов спектров поглощения стёкол, активированных ионами  $\text{Yb}^{3+}$ . *a, в, д* – экспериментальные спектры; *б, г, е* – расчёт. *a* – к варцевое стекло; *в* – натриевосиликатное стекло; *д* – натриевофосфатное стекло.

Таким образом, возможности кластерной модели по части имитации разных типов спектров шире, чем возможности протяжённых больших моделей, которые удаётся построить в настоящее время. Кроме того, есть все основания полагать, что исследование кластерных моделей позволит усовершенствовать большие протяжённые модели.

## 2.9 Статистическое моделирование самоорганизации линейных дислокаций

### 2.9.1 Самоорганизация дислокационных стенок

Рассмотренные в предыдущих разделах методы Монте-Карло и молекулярной динамики оказались эффективны не только по отношению к структурам, построенных из отдельных атомов, но и по отношению к структурам, построенных из более сложных многоатомных объектов – дислокаций.

Дислокации возникают при пластической деформации кристаллов, которая происходит путём сдвига соседних участков кристалла по определённым для каждого кристалла «плоскостям скольжения». Такой механизм возникновения дислокаций всегда имеет место при высокотемпературном синтезе кристаллов, когда неизбежен градиент температуры и обусловленные им значительные термоупругие напряжения.

Дислокации представляют собой одномерные объекты. Это означает, что в одном измерении они имеют макроскопический размер 0.1-1,0 мкм, а в двух других размер дислокаций ограничивается несколькими постоянными решётки. Наиболее сильно деформированная центральная часть дислокации – ядро. Дислокацию можно представлять себе как линию, которая делит плоскость скольжения на две части: в одной части сдвиг решётки произошёл, в другой – ещё нет. Дислокационные «линии» могут иметь разную форму и разную ориентацию относительно сдвига.

Мы рассмотрим простейший случай прямолинейной дислокации, лежащей в плоскости скольжения и ориентированной перпендикулярно направлению сдвига. Такая дислокация называется «краевой». Её можно представлять как границу «лишней» плоскости, перпендикулярной плоскости скольжения. Дислокация вносит искажения в решётку и, следовательно, создаёт поле упругих напряжений, величина которых убывает при увеличении расстояния до дислокации. Результат суммирования этих полей и представляет собой т.н. «остаточные напряжения», вызывающие двойное лучепреломление, величина которого является одной из основных характеристик, определяющих качество оптических кристаллов.

С другой стороны, упругие напряжения и деформации кристаллической решётки любого происхождения, вызванные как дефектами кристалла, так и в результате приложения к кристаллу внешних сил, воздействуют на дислокации. Таким образом, каждая из дислокаций находится под воздействием упругих полей всех остальных дислокаций кристалла. Энергия взаимодействия пары краевых дислокаций “i” и “k” в

простейшем случае, когда дислокации параллельны друг другу и оси z, записывается в следующем виде :

$$E_{ik} = A \left[ \ln r_{ik} + \frac{(y_i - y_k)^2}{r_{ik}^2} \right] \quad (2.21)$$

Здесь  $x_i, y_i, x_k, y_k$  - координаты дислокаций,  $r_{ik}$  - расстояние между дислокациями, величина A рассчитывается по формуле:

$$A = \frac{Gb^2}{2\pi(1 - \mathcal{G})} \quad (2.22)$$

G - модуль сдвига,  $\mathcal{G}$  - коэффициент Пуассона, b – длина вектора Бюргера, характеризующего величину сдвига слоёв при пластической деформации. Обычно, за величину вектора Бюргера принимают вектор минимальной трансляции в направлении скольжения.

Хорошо известно, что для кристаллов конкретного состава плотность дислокаций и характер их распределения зависит от применяемой технологии. Об этом свидетельствуют как прямые наблюдения дислокаций, так и величина остаточных напряжений. В частности, для уменьшения остаточных напряжений и двулучепреломления давно с успехом используется отжиг кристаллов, при котором кристаллы сначала выдерживаются при высокой, специально подобранной температуре, а затем очень медленно охлаждаются. При этом ансамбль дислокаций претерпевает следующие изменения. Во-первых, уменьшается их общее количество, характеризуемое средним значением плотности. Во-вторых, оставшиеся дислокации перегруппируются: значительная их часть образует дислокационные стенки, которые разделяют кристалл на отдельные блоки с разориентацией от нескольких минут до единиц градусов. Процесс образования блоков носит название «полигонизации».

#### 2.9.1 Самоорганизация дислокационных стенок

Естественно полагать, что в результате отжига получается энергетически более выгодная, соответствующая меньшему значению энергии, конфигурация дислокаций.

В работе [35] был предложен алгоритм, основанный на методе Монте-Карло, позволяющий моделировать перестройку дислокаций при отжиге. В нём используется тот же принцип релаксации, который описан в разделе для случая атомных структур,. В расчёте использовались численные значения параметров G, b и  $\mathcal{G}$  для кристаллов флюорита. Этот кристалл является классическим оптическим материалом. Улучшение его качества является в настоящее время весьма актуальной проблемой в связи с использованием флюорита в качестве материала для фотолитографических объективов.

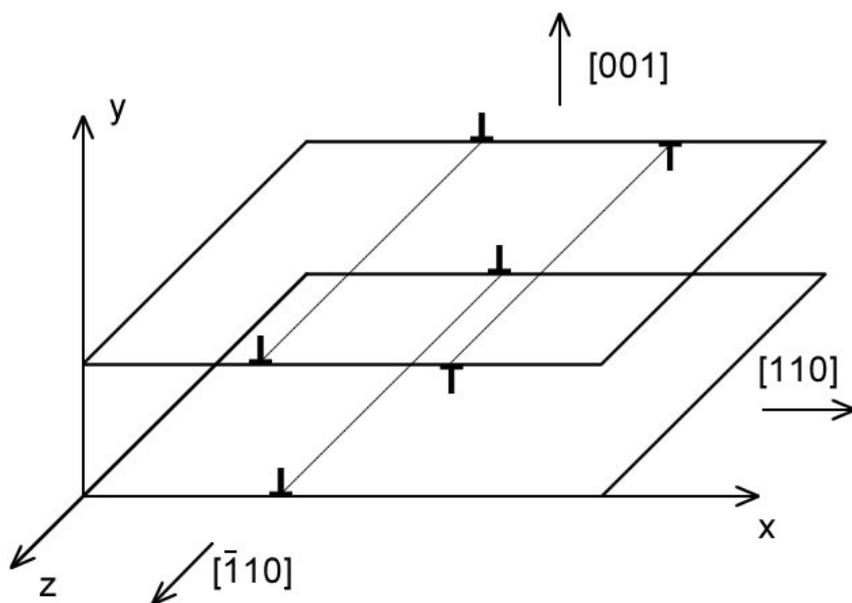


Рис. Геометрия модели

Моделировался ансамбль краевых дислокаций, пространственное расположение которых было ограничено одной системой скольжений  $[110](001)$ . Все дислокации были параллельны оси  $z$  и имели вектор Бюргера, направленный по оси  $x$ . Рассматривалось как перемещение в плоскости скольжения, так и переползание. Таким образом, фактически модель имела два измерения в плоскости  $xu$ , на которой строилось распределение компонент тензора напряжений или распределение точек, изображающих выходы дислокаций.

Моделирование выполнялось в два этапа: первый состоял в нахождении пространственного распределения дислокаций, второй – в вычислении распределения компонент тензора напряжений  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$ ,  $\sigma_{xy}$ , создаваемого этими дислокациями.

Моделирование начиналось со случайного распределения внутри квадрата со стороной  $L$  заданного числа точек  $N$ , символизирующих выходы дислокаций на  $xu$  плоскость. Обычно полагалось  $L = 1\text{мм}$ , а  $N$  варьировалось в пределах 100-500, что соответствует обычному диапазону плотности дислокаций ( $10^4 - 5 \times 10^4$ )  $\text{см}^{-2}$  для флюорита [6].

Вычислялась энергия взаимодействия системы дислокаций друг с другом  $E$  согласно соотношению:

$$E = (1/2) \sum_{ik} E_{ik} \quad (2.23)$$

Где  $E_{ik}$  определяется выражением (2.21). В этом выражении параметр  $A$ , значение которого может быть легко получено для конкретного материала, соответствует взаимодействию пары отрезков дислокаций единичной длины. Так как модель фактически была двухмерной, то осознанный

выбор значения этого параметра для неё требует специального анализа. Однако, оказалось, что для нулевой температуры – случая, к которому относится основная часть расчётов, величина  $A$  не влияет на окончательное распределение дислокаций. Обычно, полагалось  $A=1$ .

При суммировании в (2.23) по всем дислокациям использовались обычные для методов Монте-Карло и молекулярной динамики периодические граничные условия (2.3.2)/

Основную часть алгоритма составляла релаксация энергии модели методом Монте-Карло путём рассмотрения последовательности «пробных» сдвигов отдельных дислокаций. Это осуществлялось по обычной схеме следующим образом.

Выбиралась «случайная» дислокация для сдвига. В зависимости от моделируемой ситуации (скольжение, или скольжение и переползание) одна, или обе координаты изображающей дислокацию точки изменялись на случайное число из равномерного распределения на интервале  $[-h, h]$ . Вычислялось изменение энергии модели  $\Delta E$ , вызванное пробным сдвигом.

В случае  $\Delta E < 0$  сдвиг принимался, и дальнейшая релаксация исходила из новой конфигурации.

В случае  $\Delta E > 0$  вычислялась величина  $p = \exp(-\Delta E/kT)$  и новое случайное число  $r$  из равномерного распределения на интервале  $[0,1]$  определяло судьбу конфигурации. При  $p > r$  конфигурация принималась. При  $p < r$  – отвергалась, дислокации занимали старое положение, и опробовался новый вариант сдвига дислокаций.

Основная часть расчётов производилось при более жёстких условиях, когда сдвиг принимался только в случае  $\Delta E < 0$ , что согласно общей схеме соответствует случаю нулевой температуры. При этом температура рассматривалась только как параметр, характеризующий условия релаксации.

Использование отличной от нуля температуры значительно расширяет возможности релаксации модели. В частности, варьирование температуры позволяет существенно изменить ход релаксации модели, что позволяет надеяться на расширение числа вариантов релаксированных дислокационных структур. Ещё более важен при характеристике температуры был бы переход от относительных единиц к абсолютным, для чего требуется определение значения параметра  $A$  в формуле (2.21).

Наиболее интересный результат, полученный при моделировании, состоял в "самоорганизации" расположения дислокаций и образования дислокационных стенок, расположенных перпендикулярно плоскости

скольжения. Этот результат естественно трактовать как моделирование процессов отжига и формирование кристаллических блоков.

Наибольшее внимание при моделировании было уделено двум случаям: (а) релаксации дислокаций одного типа и (б) релаксации дислокаций двух типов, отличающихся знаком вектора Бюргерса.

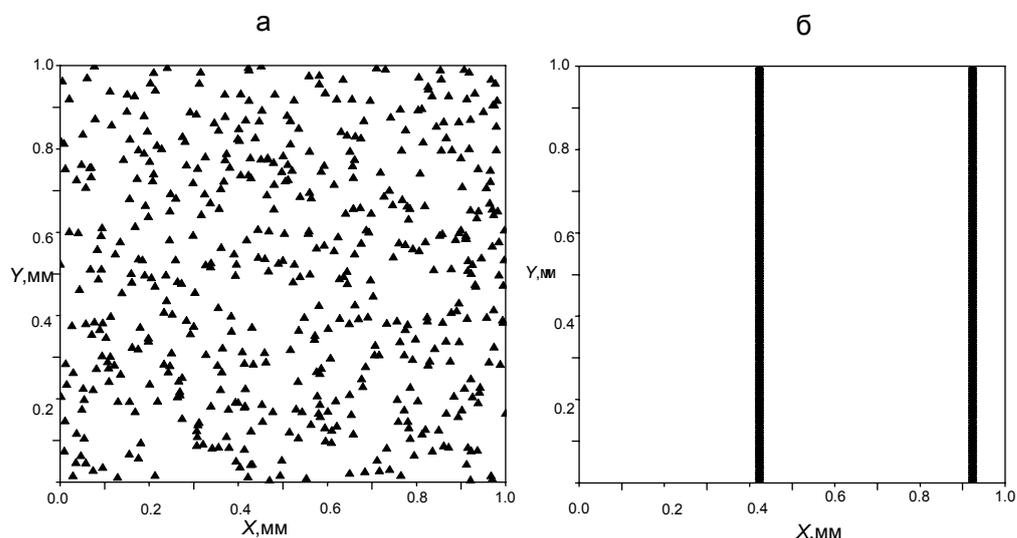


Рис 2.22 Самоорганизация дислокаций с одним направлением вектора Бюргерса в дислокационные стенки. а – до релаксации; б - после релаксации.

*Дислокации одного типа.* Число дислокаций в модели варьировалось от 60 до 1000, при этом плотность менялась в диапазоне  $10^3 - 10^5 \text{ см}^{-2}$ . Во всех случаях релаксация приводила к образованию дислокационных стенок перпендикулярных плоскости скольжения. Число стенок и их вид менялся в ходе релаксации. На начальном этапе стенки были размыты, а их число могло достигать 6. Постепенно стенки обужались, а их число уменьшалось. Длительная релаксация всегда приводила к образованию только двух стенок, расстояние между которыми равнялось половине размера модели  $L$ . (Рис.2.22) Последний результат легко объясняется использованием периодических граничных условий: отталкивание стенок внутри модели уравнивалось отталкиванием «через границу» с «изображением», расположенным внутри периодического продолжения модели.

Как и следовало ожидать, полигонизация приводила к перераспределению остаточных напряжений в модели при общем их уменьшении (Рис.3). Напряжения концентрируются в основном в непосредственной близости от дислокационных стенок (границ блоков). Внутри самих блоков плотность дислокаций и напряжений значительно

уменьшалась, области кристаллической решетки здесь «распрямляются».

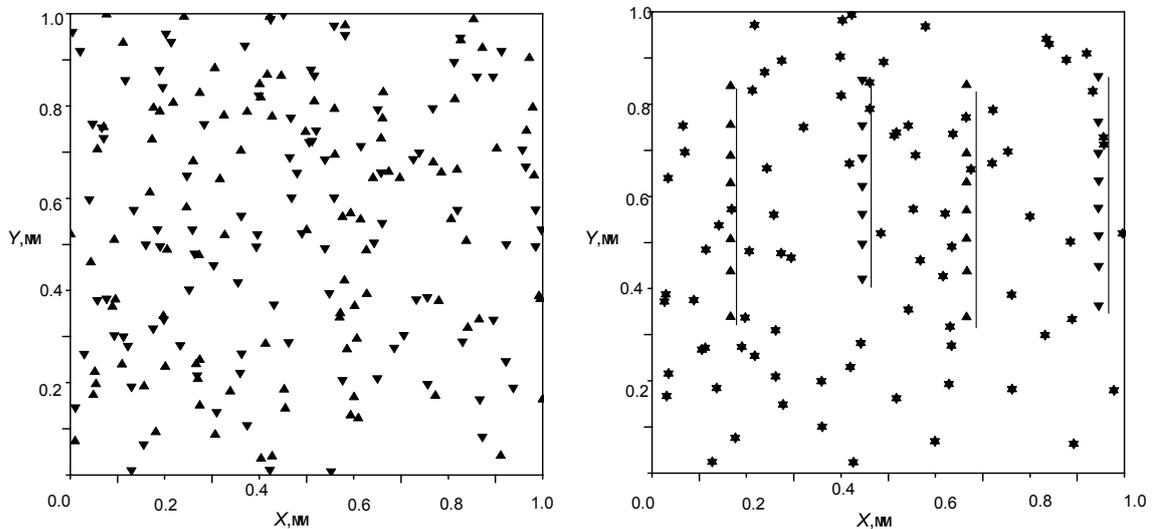


Рис 2.23 Самоорганизация дислокаций с двумя направлениями вектора Бюргера в дислокационные стенки

*Дислокации двух типов.* Модель содержала 200 дислокаций, причём 100 имели значение вектора Бюргера  $+\mathbf{b}$ , а 100 –  $-\mathbf{b}$ . Набор картин пространственного распределения дислокаций, получающихся в ходе релаксации, был более разнообразен, чем в случае дислокаций одного типа. Наряду с дислокационными стенками наблюдались ещё две особенности: (1) случаи точного пространственного совпадения дислокаций разного знака, которые естественно трактовать как взаимную аннигиляцию дислокаций и (2) дислокационные диполи – пары дислокаций разного знака ориентированные под углом  $\pi/4$  к осям модели. Число дислокационных стенок равнялось 4. Каждую из стенок образовывали дислокации только одного знака, причём знак дислокаций у соседних стенок был всегда противоположен (Рис.2.23)

### 2.9.2 Моделирование релаксации остаточных напряжений

Одно из достоинств статистической модели дислокационного ансамбля состоит в том, что она позволяет рассчитать пространственное распределение напряжений, создаваемых дислокациями в материале. Предполагалось, что оно является суперпозицией напряжений, создаваемых отдельными дислокациями. Для двумерной модели поле напряжений характеризовалось тремя компонентами тензора  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$ ,

$\sigma_{xy}$ , которые вычислялись согласно известным соотношениям, полученным в приближении, неучитывающем анизотропию материала

Для краевой дислокации с вектором Бюргерса, направленным параллельно оси X, теория упругости приводит к следующим выражениям для составляющих:

$$\sigma_{xx} = -D \sum_i (y - y_i) [2(x - x_i)^2 + r_i^2] r_i^{-4} \quad (2.24)$$

$$\sigma_{yy} = D \sum_i (y - y_i) [(x - x_i)^2 - (y - y_i)^2] r_i^{-4}$$

$$\sigma_{xy} = D \sum_i (x - x_i) [(x - x_i)^2 - (y - y_i)^2] r_i^{-4}$$

$$r_i^2 = x_i^2 + y_i^2$$

Здесь  $x, y$  - координаты точки, в которой вычисляются напряжения  $x_i, y_i$  - координаты дислокации с номером  $i$ , Константа  $D$  рассчитывалась по следующей формуле:

$$D = A / b \quad | \quad (2.25)$$

Здесь  $A$  – определяется формулой (2.22), а  $b$  - вектор Бюргерса. Формулы (2.24) легли в основу программы расчета компонент тензора напряжений:

$\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{xy}$ .

Процент дислокаций, образующих стенки, диполи, или аннигилировавших зависел от способа релаксации модели. В случае сдвигов только по  $x$  (в плоскости скольжения) аннигилирующих дислокаций мало, основная часть образует стенки, наблюдаются диполи. Наоборот, при сдвигах в двух направлениях (скольжении и переползании) больше половины дислокаций аннигилируют. В этом случае релаксация наиболее существенно уменьшает остаточные напряжения.

Существенным результатом расчёта является факт, что рассчитанные в ходе моделирования значения напряжений оказались близки по величине к экспериментальным данным для флюорита, Это позволяет сделать вывод, что дислокационный вклад в остаточные напряжения является одним из самых важных

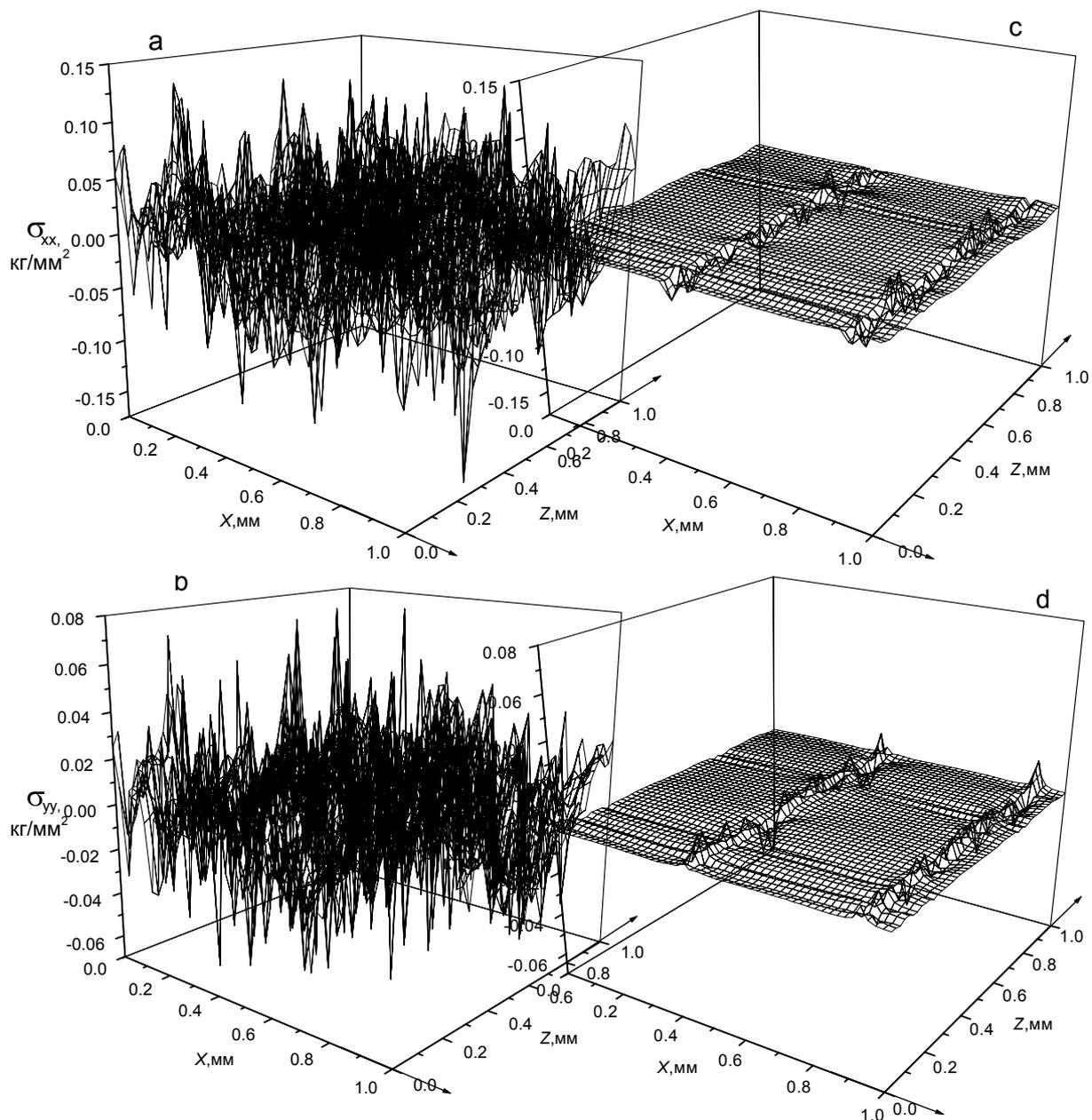


Рис. 2.24 Моделирование пространственного распределения напряжений дислокаций одного типа: а, б– до релаксации, с,д – после релаксации.

### Основные положения главы 2

Особенность всех рассмотренных в настоящей главе моделей состоит в том, что их структура возникает автоматически в ходе выполнения вычислительного алгоритма. Фактически она определяется выражением, описывающим взаимодействие составляющих модель частиц (обычно, атомов). Это выражение задаётся исходно.

Целесообразно классифицировать рассмотренные структурные модели по трём особенностям: (а) типу учитываемого взаимодействия (б) алгоритму релаксации и (в) по размеру.

*Характер взаимодействия* частиц модели определяет её структуру. В реальных материалах, как правило, существует несколько типов взаимодействия. Перед исследователем возникает задача – подразделить их по степени важности.

Простейшим типом взаимодействия является отталкивание заполненных электронных оболочек. Оно неплохо имитируется моделью жёстких сфер. Считается, что это взаимодействие является основным фактором, определяющим структуру стеклообразных металлов.

Ионное взаимодействие наряду с отталкиванием заполненных электронных оболочек учитывает кулоновское взаимодействие частиц. При построении структурных моделей неожиданно выяснилось, что ионное взаимодействие способно объяснить гораздо более широкий круг фактов, чем это предполагалось. В частности, ионного взаимодействия оказалось достаточно для спонтанного появления в моделях стекла «структурных кирпичей» - тетраэдров и т.п., существование которых приписывалось ранее исключительно ковалентным связям.

Ковалентное взаимодействие для статистического моделирования структур материалов является наиболее сложным. Достаточно сказать, что его учёт требует рассмотрения трёхчастичного потенциала (2.18).

Естественно, что в моделях, где в роли частиц выступают не отдельные атомы, а целые атомные образования – дислокации, характер взаимодействия должен быть специфичным.

*Релаксация.* В пособии рассматривается два способа релаксации, основанные, соответственно, на методах Монте-Карло и молекулярной динамики.

Для релаксации структур по методу Монте-Карло наибольшее распространение получил алгоритм Метрополиса, который состоит в последовательности пробных сдвигов атомов по одному на случайный вектор. Пробный сдвиг принимается в двух случаях: (1) если энергия модели понижается  $\Delta E < 0$  и (2) если окажется, что очередное случайное число из интервала  $[0,1]$  меньше, чем  $\exp(-\Delta E / kT)$ . В противоположном случае – пробный сдвиг отвергается.

В методе молекулярной динамики релаксация модели производится путём решения уравнений классической механики Ньютона для каждого из атомов. При этом атомы рассматриваются как взаимодействующие точки. Каждый атом движется в поле сложной формы, создаваемом всеми остальными атомами. Таким образом, в методе молекулярной динамики имитируются движения атомов в реальном времени. Эта особенность позволяет использовать молекулярную динамику для моделирования кинетических характеристик материалов: колебательного спектра,

диффузии, моделировать процесс разрушения материалов и исследовать локализацию колебаний,

*Размер модели.* По размеру целесообразно разделить модели на две группы: кластерные и протяжённые.

Под кластерной моделью здесь понимается модель, состоящая из центрального (комплексообразующего) атома и его ближайшего окружения – лигандов. Количество атомов в такой модели, обычно, не превышает десяти.

Под «протяженными» моделями подразумеваются структурные трёхмерные модели небольшого участка материала, состоящие из сотен, или тысяч атомов. Такие модели имеют, обычно, форму куба, размер которого определяется плотностью моделируемого материала и количеством атомов

При построении всех протяжённых моделей использовались одни и те же граничные условия. Они состоят в том, что всё пространство заполняется одинаковыми кубами, так что вершины кубов образуют кубическую решётку. В каждом из кубов располагаются все атомы модели совершенно одинаковым способом. Каждый сдвиг атомов происходит одинаковым образом во всех кубах. При вычислении воздействия на выбранный атом этот атом всегда оказывается в центре куба.

При сравнении различных моделей выясняется, что каждая из них по сравнению с другими имеет как преимущества, так и недостатки. Поэтому на выбор модели влияют многие факторы.

Кроме того, возможность экспериментирования с разными моделями позволяет, в принципе, выяснить, с какой особенностью модели связано то или иное свойство материала. Примером такого рода результата является обнаружение «универсальных свойств» штарковской структуры в спектрах активированных стёкол.

### **3. Статистическое моделирование трансформации возбуждений в материалах фотоники**

#### **3.1 Процессы безызлучательной передачи возбуждений между оптическими центрами и их экспериментальные проявления**

Настоящая глава посвящена моделированию процессов, происходящих в возбуждённых состояниях оптических центров, образованных редкоземельными ионами в стёклах. Их структурные модели обсуждались в главе 2. Размеры центра ограничены первой координационной сферой иона РЗЭ. Эти центры являются типичным случаем локальных оптических центров. Основная часть материала

настоящей главы может быть распространена на локальные оптические центры любого типа.

В случае если концентрация редкоземельных центров невелика, они не взаимодействуют друг с другом. Процессы поглощения и излучения происходят в каждом центре независимо от других центров. Таких процессов – три типа. Это поглощение света, испускание света и безызлучательные переходы, при которых энергия возбуждённого редкоземельного иона разменивается на несколько колебательных квантов матрицы.

При поглощении света оптический центр переходит из основного состояния «1» в возбуждённое состояние «i». Вероятность такого процесса  $P_{1i}$  пропорциональна населённости основного состояния  $N_1$  и спектральной плотности поглощаемого излучения  $u(\omega)$ .

$$P_{1i} = B_{1i}u(\omega)N_1 \quad (3.1)$$

Коэффициент пропорциональности  $B_{12}$  называется коэффициентом Эйнштейна для поглощения.

При спонтанном излучении света оптический центр переходит из состояния “i” в состояние с меньшей энергией “k”. Вероятность этого процесса  $P_{ik}$  пропорциональна населённости начального уровня  $N_i$ . Коэффициент пропорциональности  $A_{ik}$  называется коэффициентом Эйнштейна для спонтанного излучения.

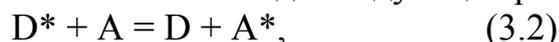
Вероятность безызлучательного перехода  $w_{ik}^{\text{бу}}$  между состояниями “i” и “k” существенно зависит от энергетического зазора между уровнями  $\Delta E_{ik}$ . Причина этого состоит в том, что вероятность  $w_{ik}^{\text{бу}}$  зависит от числа рождающихся при безызлучательном переходе колебательных квантов. Чем больше рождается колебательных квантов, тем меньше вероятность такого процесса. Но энергия колебательного кванта в твёрдом теле ограничена предельным значением  $\hbar\Omega_{\text{max}}$ . Если величина зазора  $\Delta E_{ik}$  больше  $\hbar\Omega_{\text{max}}$ , то требуется, чтобы при безызлучательном переходе появилось несколько колебательных квантов и вероятность такого процесса гораздо меньше, чем вероятность процесса, при котором образуется один квант.

Когда после поглощения света оптический центр переходит в состоянии “i” с большой энергией, путь дальнейшей трансформации этой энергии зависит от соотношения между вероятностями излучательных и безызлучательных переходов из состояния “i”. В случае редкоземельных центров после поглощения возбуждающего света центр обычно попадает в состояние, для которого наиболее вероятным является безызлучательный переход на более низколежащий уровень. Такие безызлучательные

переходы будут происходить до тех пор, пока оптический центр не окажется в состоянии, из которого вероятность безызлучательного перехода меньше вероятности излучательных переходов. Это состояние называется «метастабильным», а соответствующий уровень - «метастабильным уровнем».

В случае малой концентрации оптических центров существует только два способа дезактивации возбуждённых состояний: излучение света и трансформация возбуждения центра в колебания матрицы. Ситуация меняется при увеличении концентрации центров. В этом случае проявляется взаимодействие центров друг с другом. В результате взаимодействия пары центров, один из которых находится на метастабильном уровне, возбуждение может перейти на второй центр. Такой процесс называется «передачей возбуждения». Центр, от которого возбуждение уходит, называется "донором", а тот на который возбуждение попадает - "акцептором".

Этот процесс можно записать в виде следующей реакции:



где буквы D и A означают донор и акцептор, а звёздочка указывает на то, что центр находится в возбуждённом состоянии.

Рисунок 3.1 изображает процесс передачи возбуждений на схеме энергетических уровней в случае, когда донор и акцептор являются центрами разного типа (например, разными редкоземельными ионами). Переходы, изображённые сплошными линиями, соответствуют поглощению и излучению света. Волнистые линии изображают внутрицентровые безызлучательные переходы, при которых энергия центра трансформируется в колебания матрицы. Пунктирные линии изображают безызлучательные переходы, при которых происходит передача возбуждения с донора на акцептор. В доноре и в акцепторе пунктирные линии имеют одинаковую длину, что является выражением закона сохранения энергии при передаче. Описанный способ изображения переходов разного типа используется далее всюду в этой главе.

Изображённый на рисунке процесс весьма существенно влияет на параметры люминесценции как донора, так и акцептора.

Во-первых, передача уменьшает квантовый выход и время затухания люминесценции донора. Часть возбуждений донора уходит на акцептор вместо того, чтобы трансформироваться в излучение, которому на рисунке соответствует сплошная стрелка, изображающая излучательный переход в доноре. Говорят, что акцептор «тушит» люминесценцию донора, а сам акцептор называют «тушителем».

Во-вторых, в случае, если в доноре возбуждение попадает на метастабильный уровень, как это изображено на рисунке, передача возбуждений вызывает люминесценцию акцептора, изображённую на рисунке сплошной стрелкой на схеме уровней акцептора.

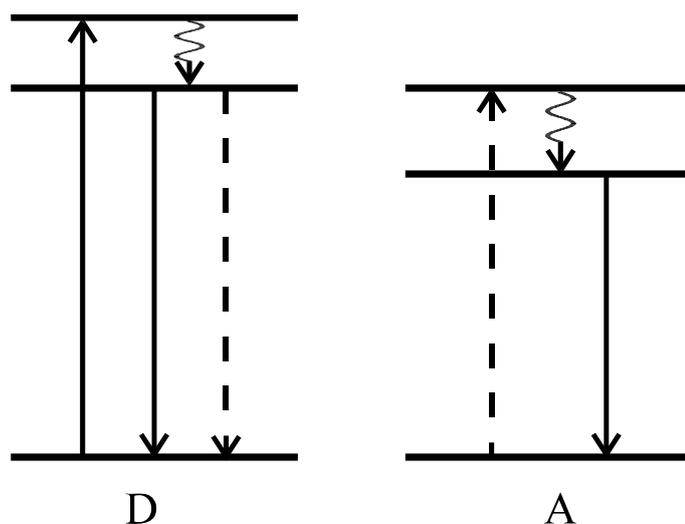


Рис 3.1 Схема передачи энергии между локальными центрами

Необходимо подчеркнуть, что акцептор начинает люминесцировать несмотря на то, что непосредственно светом он не возбуждается. Это явление называют «сенсбилизацией» люминесценции акцептора, а донор называют «сенсбилизатором».

Часто оказывается, что у акцептора нет метастабильного уровня, и он не люминесцирует. Такая ситуация имеет место, когда акцептор имеет много энергетических уровней, зазоры между которыми меньше максимальной энергии колебательного кванта. Тогда возбуждение оптического центра «скатывается» по этим уровням, как по лестнице, размениваясь на колебательные кванты. Важным примером такого акцептора являются О - Н группа. В этом случае возбуждение разменивается не на колебания матрицы, а на колебания самой О – Н группы.

#### *Ап-конверсия.*

Очень важен частный случай передачи возбуждений, когда два центра, расположенных на достаточно близком расстоянии, оказываются оба возбуждены на метастабильный уровень. В этом случае возможен процесс передачи возбуждений, в результате которого один центр переходит в основное состояние, а второй – в возбуждённое состоянии с энергией равной сумме энергий обоих центров до передачи (рис. 3.2) Этот процесс называется «ап-конверсией».

Дальнейшая судьба образовавшегося возбуждения с большой энергией зависит от соотношения значений вероятностей излучательных и безызлучательных переходов с уровня, который оказался возбуждённым. В зависимости от этого соотношения ап-конверсия выступает или как дополнительный канал тушения, или как способ накачки уровней с высокой энергией. Первый из эти случаев моделируется в разделе 3.6,

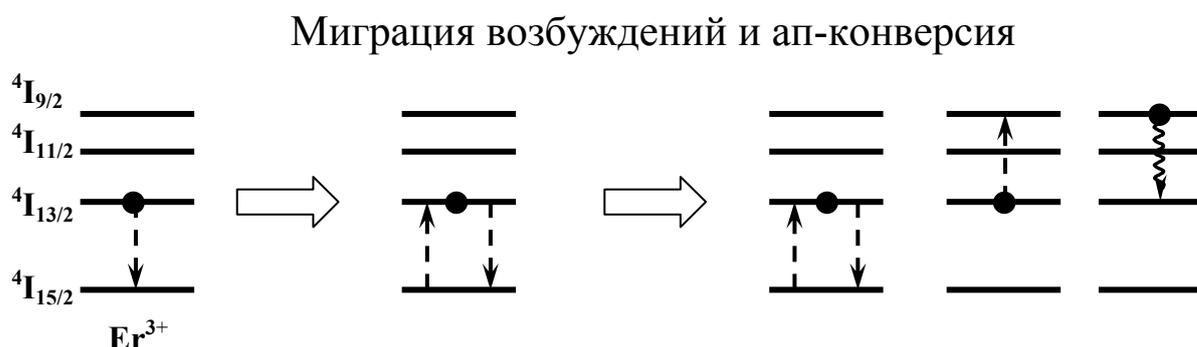
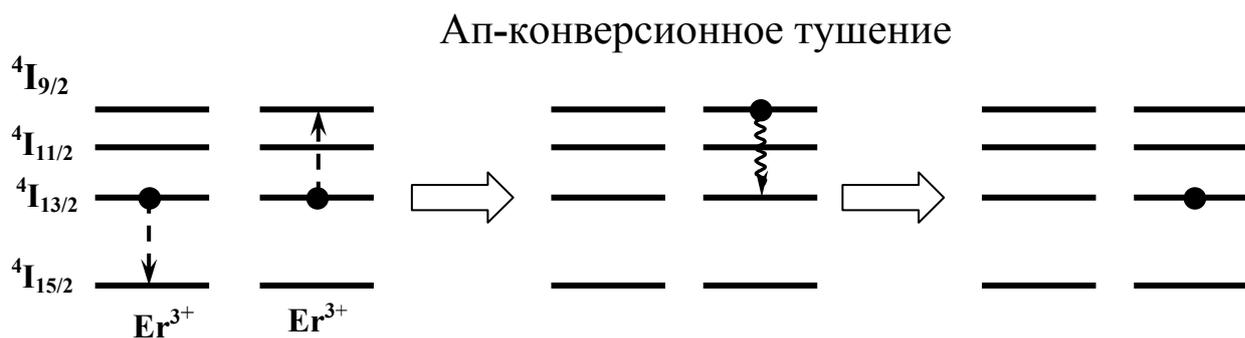


Рис 3.2 Ап-конверсионное тушение люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  и влияние на него миграции возбуждений

### *Миграция возбуждений*

Термин «миграция возбуждений», или просто «миграция» употребляют в случае, если передача происходит между центрами одного типа и только один из пары центров находится исходно на метастабильном уровне, а второй центр находится в основном состоянии. На первый взгляд, кажется, что миграция не должна как-либо влиять на параметры люминесценции. Действительно, был возбуждён один центр, стал возбуждён другой, соседний, точно с такими же свойствами. Оказывается, что это не так. Влияния миграции на люминесцентные параметры материалов разнообразны и очень важны. Их обязательно надо учитывать при разработке новых материалов фотоники. Дело в том, что миграция модифицирует все рассмотренные выше проявления передачи возбуждений.

Миграция по донорам доставляет возбуждения к донорам, которые расположены на близком расстоянии от акцепторов. Благодаря этому увеличивается эффективность процессов передачи, в которых участвуют акцепторы.

Например, давно известно явление под названием «концентрационное тушение люминесценции». Оно состоит в том, что

практически для всех материалов квантовый выход и время затухания люминесценции уменьшаются с увеличением концентрации люминесцирующих центров. При этом в образцах с разной концентрацией центров, излучающих люминесценцию (доноров), концентрация тушителей (акцепторов) одна и та же. Этот эффект не могли объяснить до тех пор, пока не учли влияние миграции по донорам, которая доставляет возбуждения к тушителям.

Точно такой же механизм позволяет объяснить концентрационное увеличение эффективности ап-конверсии и сенсбилизации люминесценции акцепторов.

Благодаря важности количественного учёта перечисленных эффектов задача количественного исследования миграции является актуальной для материалов фотоники. При этом желательно изучать явления, в которых миграция выступает сама по себе, а не как фактор, увеличивающий эффективность другого процесса. В настоящей главе описаны и моделируются два таких явления. Это «спектральная миграция», которой посвящены разделы 3.4, 3.5 и «концентрационная деполяризация» люминесценции (раздел 3.7).

### 3.2 Микроскопическая модель передачи возбуждений для пары центров

Механизм передачи возбуждений между оптическими центрами объясняет микроскопическая модель, предложенная и разработанная в работах Фёрстера и Декстера [36,37].

Предполагается, что между центрами имеется кулоновское взаимодействие. Энергия взаимодействия раскладывается в ряд по расстоянию между центрами  $R$ . В этом ряду выделяются следующие члены: диполь-дипольный  $V(dd)$ , диполь-квадрупольный  $V(dQ)$  и квадруполь-квадрупольный  $V(QQ)$ . Заряд - зарядовый и заряд-дипольный члены не дают вклада в передачу возбуждений. Выражение для энергии диполь-дипольного взаимодействия записывается следующим образом:

$$V(dd) = R^{-3} \{ (\vec{d}_A \square \vec{d}_D) - 3R^{-2} (\vec{d}_D \square \vec{R})(\vec{d}_A \square \vec{R}) \} \quad (3.3)$$

где  $R$  - расстояние между донором и акцептором,  $\vec{d}_D$  и  $\vec{d}_A$  - дипольные моменты электронов донора и акцептора. Полные выражения для диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного взаимодействий имеют громоздкий вид. Наиболее важна зависимость от расстояния  $R$  и от величины моментов

$$V(dQ) \square (d \times Q) / R^4; \quad (3.4)$$

$$V(QQ) \propto (Q \times Q) / R^5 \quad (3.5)$$

Здесь  $Q$  - квадрупольный момент, являющийся тензором второго ранга. Выражения  $(d \times Q)$  и  $(Q \times Q)$  носят условный характер. Фактически они представляют собой суммы, построенные из произведений компонент тензоров и компонент дипольных моментов.

Считается, что уровни энергии донора и акцептора однородно уширены за счёт релаксационных процессов, скорости которых намного превосходят скорость передачи возбуждений

Согласно квантовой механике вероятность передачи возбуждения, т. е. перехода из состояния  $D^*A$ , когда возбуждён донор, в состояние  $DA^*$ , когда возбуждён акцептор вычисляется по формуле теории возмущений для перехода в непрерывном спектре:

$$dw = 2\pi / \hbar \left| \langle A^*D | V | AD^* \rangle \right|^2 \delta(\Delta E) \quad (3.6)$$

Здесь

$$\Delta E = E_D^* - E_D^0 - (E_A^* - E_A^0) \quad (3.7)$$

Выражение (3.6) интегрируется по энергиям начального и конечного состояний. В результате диполь-дипольного взаимодействия получается следующее соотношение для вероятности передачи:

$$w^{dd} = MR^{-6} f_D f_A \int a_D(E) \sigma_A(E) E^{-4} dE \quad (3.8)$$

Здесь  $M$  - коэффициент, зависящий от показателя преломления;  $a_D(E)$  - нормированный спектральный коэффициент Эйнштейна, описывающий излучение донора;  $\sigma_A(E)$  - нормированный контур сечения поглощения акцептора;  $f_D$  и  $f_A$  силы осцилляторов для переходов в доноре и акцепторе. Формулы для диполь-квадрупольного и диполь-дипольного взаимодействий имеют аналогичный вид. При этом

$$w_{dQ} \propto R^{-8}, \quad \text{а } w_{QQ} \propto R^{-10} \quad (3.9)$$

Из (3.8) видно, что вероятность передачи пропорциональна перекрытию спектров поглощения и люминесценции.

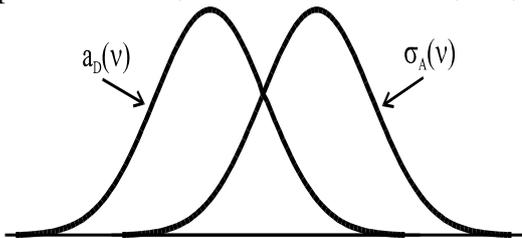


Рис 3.3 Перекрытие спектральных контуров поглощения и люминесценции

Зависимость от интегральной интенсивности полос поглощения и люминесценции характеризуют силы осцилляторов, а зависимость от формы контуров нормированные функции  $a_D(E)$  и  $\sigma_A(E)$ .

Описанный механизм передачи получил название «индуктивно резонансного». Обращает на себя внимание то, что при этом механизме вероятность безызлучательной передачи зависит от перекрывания спектра поглощения акцептора и спектра люминесценции донора точно так же, как в случае излучательного механизма передачи возбуждений. Действительно, вероятность процесса, когда донор испускает квант света, а акцептор его поглощает пропорциональна перекрытию спектров поглощения и люминесценции. Иногда, при проведении экспериментальных исследований возникает проблема выделения излучательного и безызлучательного механизмов передачи.

Для решения этой проблемы используют чрезвычайно сильную зависимость вероятности безызлучательной передачи от расстояния между донором и акцептором. Вероятность излучательной передачи не зависит от расстояния между донором и акцептором. Излучательная передача может иметь место и для образцов с небольшой концентрацией оптических центров.

Часто выражение для вероятности передачи записывают в следующем виде, выделяя зависимость от расстояния  $R$ :

$$w = A(R_F / R)^s \quad (3.10)$$

где  $s = 6, 8, 10$  для  $dd$ ,  $dQ$ , и  $QQ$  взаимодействий соответственно, а  $R_F$  - радиус Фёрстера, равный расстоянию между донором и акцептором, при котором вероятность передачи равна вероятности излучательного перехода  $A$ .

### 3.2 Макроскопический подход. Метод балансных уравнений

В предыдущем разделе были изложены основы микроскопической теории, которая позволяет объяснить процессы передачи возбуждений между оптическими центрами. Следующий шаг должен состоять в количественном описании экспериментальных данных. Наиболее последовательной является теория, которая базируется на описанной выше микроскопической модели и связывает параметры этой модели, такие, как радиус Фёрстера, с макроскопическими параметрами, измеряемыми экспериментально – квантовым выходом и временем затухания люминесценции. Однако, такая теория к настоящему времени разработана только для наиболее простых случаев, хотя многочисленные серьезные исследования в этом направлении ведутся постоянно и уже продолжительное время.

Существует другой подход, позволяющий количественно описать результаты экспериментов по передаче возбуждений. Этот подход основан на использовании системы «балансных уравнений».

При таком подходе задача сводится к рассмотрению системы энергетических уровней и вероятностей всевозможных переходов между ними. Составляется система дифференциальных уравнений первого порядка для населённостей уровней. Число уравнений равно числу рассматриваемых уровней. Учитываются как излучательные, так и безизлучательные переходы, а также переходы с поглощением света. В случае, когда метод применяется для анализа работы квантовых усилителей и генераторов, учитываются вынужденные излучательные переходы. Скорости переходов между уровнями фигурируют в качестве параметров.

Уравнения составляются на основе следующего принципа: скорость изменения населённости конкретного уровня равна сумме скоростей всех переходов, при которых уровень заселяется и при которых он расселяется. Часто скорости переходов, заселяющих уровень, называют «приходными членами», а скорости переходов, расселяющих уровень, — «расходными членами». В стационарном случае населённость уровней не изменяется. Сумма приходных членов равна сумме расходных. Иными словами, осуществляется «баланс скоростей».

Метод балансных уравнений широко применяется для количественного анализа как результатов исследований люминесценции, так и работы лазеров. Далее он будет неоднократно применяться и в этом курсе. В настоящем разделе рассмотрен простейший случай использования метода, который позволяет проиллюстрировать серьёзные проблемы, возникающие при его применении.

*Статического тушение люминесценции. Формула Фёрстера.*

Рассмотрим задачу о затухании люминесценции, после прекращения действия возбуждающего импульса. Будем считать, что люминесценция излучается с одного метастабильного уровня «2». Изменение со временем населённости этого уровня  $n_2$  описывается простейшим балансным уравнением:

$$dn_2 / dt = -An_2 \quad (3.11)$$

Здесь  $A$ -коэффициент Эйнштейна, описывающий вероятность спонтанного излучательного распада (люминесценцию). Решение уравнения просто находится и имеет вид затухающей экспоненты:

$$n_2(t) = n_2(0) \exp(-At) = n_2(0) \exp(-t\tau_R) \quad (3.12)$$

Это хорошо известный результат: люминесценция ансамбля одинаковых невзаимодействующих оптических центров после прекращения

возбуждающего импульса затухает по экспоненциальному закону, что полностью соответствует эксперименту. Время затухания люминесценции обозначено  $\tau_R$ , где индекс  $R$  указывает на исключительно радиационную причину затухания.

Теперь будем считать, что люминесцирующие центры являются донорами, так как имеются акцепторы, на которые возбуждения могут передаваться. Запишем в балансном уравнении скорость этой передачи в таком же виде, как записывается скорость излучательного распада. Будем считать, что она пропорциональна населённости  $n_2$ , а коэффициент пропорциональности  $W$  назовём вероятностью передачи. Отметим, что эта вероятность характеризует весь ансамбль центров, в отличие от вероятности  $w$ , которая фигурировала в разделе (3.2) при рассмотрении микроскопической модели и относилась к паре оптических центров. Балансное уравнение с учетом передачи на донор запишется в виде:

$$dn_2 / dt = -n_2(A + W) \quad (3.13)$$

Оно имеет решение такого же вида, как уравнение (3.12).

$$n_2(t) = n_2(0) \exp[-(A + W)t] = n_2(0) \exp(-t\tau) \quad (3.14)$$

Согласно этому решению люминесценция доноров затухает по-прежнему по экспоненциальному закону, только скорость затухания увеличилась. Измерив время затухания без акцептора и в присутствии акцептора, можно определить из эксперимента вероятность передачи.

$$W = \tau_R^{-1} - \tau^{-1} \quad (3.15)$$

Описанная схема анализа экспериментальных данных проста и удобна. Однако, она является весьма приближённой. Как теория, так и экспериментальные данные говорят о том, что затухание люминесценции донора в присутствии акцептора не является экспоненциальным. В чём физическая причина этой неэкспоненциальности?

Дело в том, что для пары оптических центров «донор-акцептор» вероятность передачи очень сильно зависит от расстояния между центрами  $R$  (3.10). Расстояния между донорами и акцепторами как в кристалле, так и в стекле могут сильно варьировать. Таким образом, затухание люминесценции каждого центра экспоненциально, но параметры экспоненты для разных центров различны. В эксперименте мы имеем дело с ансамблем центров, затухание люминесценции которого описывается суммой экспонент с разными показателями, а такая сумма не описывается одной экспонентой.

Строгий теоретический анализ формы кривой затухания в этом случае был сделан Фёрстером. Полученное им соотношение имеет следующий вид:

$$n_2(t) = n_2(0) \exp \left\{ -At - \Gamma(1 - 3/s) \left[ tw(\bar{R}) \right]^{3/s} \right\} \quad (3.16)$$

где:  $s = 6, 8, 10$ ,  $A$  – скорость излучательного распада,  $w(\bar{R})$  – вероятность передачи для пары центров, расположенных на среднем расстоянии между донором и акцептором,  $\Gamma$  – гамма функция.

Если приравнять выражения (3.14) и (3.16), то получается, что для правильного описания затухания люминесценции с помощью балансного уравнения необходимо, чтобы вероятность в балансном уравнении была не постоянным параметром, а функцией времени:

$$W(t) = W_0 t^{3/s-1} \quad (3.17)$$

Итак, согласно строгой теории вероятность передачи в балансном уравнении зависит от времени.

### 3.4 Спектральная миграция. Моделирование на основе балансных уравнений.

#### 3.4.1 Спектральная миграция.

В случае материалов с неоднородным уширением спектров миграция возбуждений обнаруживает важную особенность, а именно, пространственный перенос возбуждений сопровождается изменением распределения возбуждений по энергии метастабильного уровня. Это перераспределение проявляется экспериментально в изменении контура спектра люминесценции. Такого рода миграция была названа «спектральной».

При охлаждении образцов настолько, что средняя тепловая энергия становится много меньше неоднородной ширины ( $kT \ll \delta^H$ ), процесс миграции приобретает направленность по энергетической шкале. Миграция от иона с высокорасположенным метастабильным уровнем к иону с низкорасположенным метастабильным уровнем гораздо более вероятна, чем обратный процесс.

Такая особенность миграции проявляется в спектрах люминесценции концентрированных образцов активированных стёкол. Например, она наблюдается для полос люминесценции в спектрах стёкол, активированных ионами  $Yb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ , измеренных при температурах 4.2, 77К. Количественное исследование этого явления удобно проводить для  $Yb^{3+}$  и  $Eu^{3+}$ , так как в их спектрах выделяются сравнительно узкие резонансные линии, которые наблюдаются как в поглощении, так и в люминесценции.

Было обнаружено, что при изменении концентрации  $Yb^{3+}$  в диапазоне 0.05 - 5.0 вес.% во всех изученных типах стёкол при 4.2 К

наблюдается отчетливый сдвиг максимума резонансной полосы люминесценции  ${}^2F_{5/2}(1) \rightarrow {}^2F_{7/2}(1)$  в длинноволновую сторону (рис. 3.4).

Отн. ед.

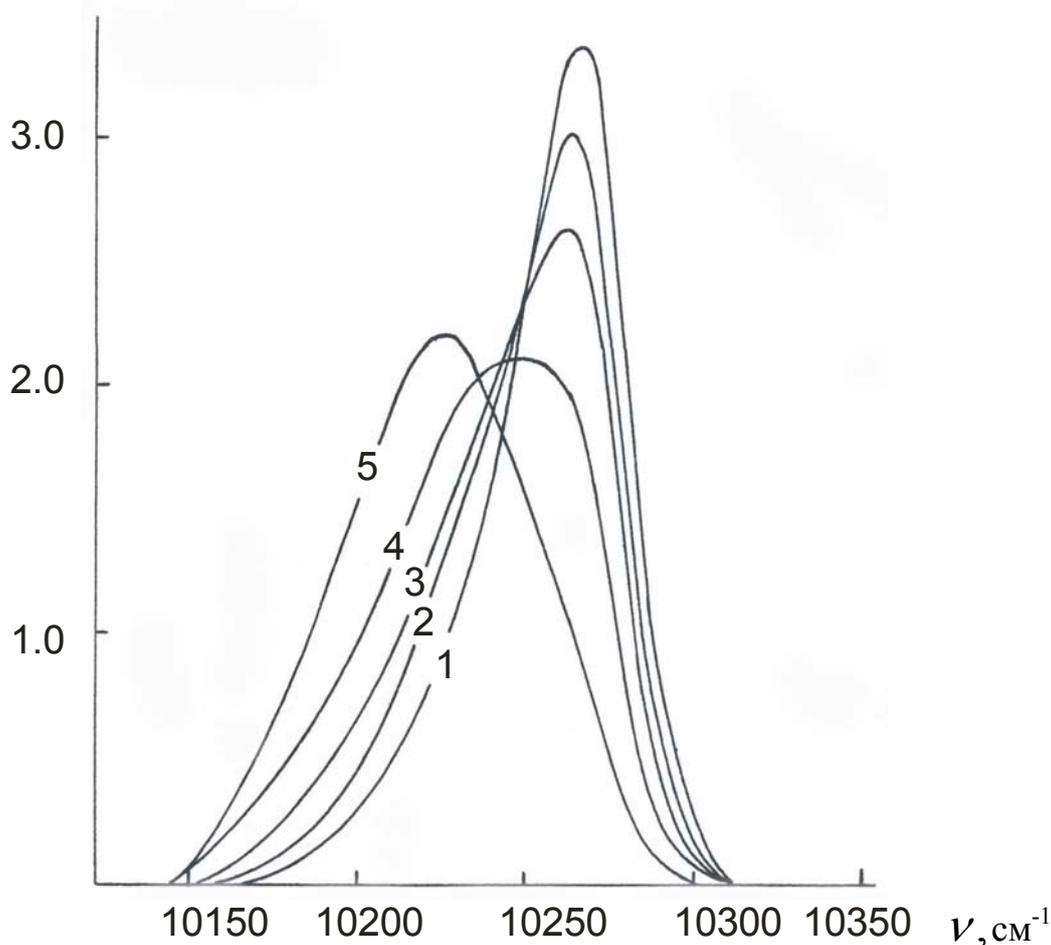


Рис 3.4 Низкочастотный сдвиг полосы люминесценции иттербия  ${}^2F_{5/2}(1) \rightarrow {}^2F_{7/2}(1)$  в фосфатных стёклах при охлаждении образцов до температуры 4.2 К°. Концентрация ионов  $Yb^{3+}$ : 1 – 0.05, 2 – 0.5, 3 – 1, 4 – 2.5, 4 – 5.0 ( $\times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ )

. В то же время контур и положение максимума этой полосы в спектре поглощения, измеренные при 4.2, 77, 300 К, не зависели от концентрации активатора.

Это свидетельствует о том, что введение активатора в количествах, используемых в обсуждаемых экспериментах, не приводит к изменению ансамбля люминесцирующих центров. Спектры люминесценции этих концентрационных серий, измеренные при 300 К, остаются неизменными для всех концентрации активатора. Длинноволновый сдвиг спектров люминесценции, измеренных при температуре 77 К, меньше, чем для спектров, измеренных при 4.2 К.

Этот сдвиг был интерпретирован с точки зрения изменения характера миграции энергии при низких температурах. В случае малых

концентраций, когда вероятность миграции незначительна, поглощение и излучение света в каждом центре происходит независимо от других. Поэтому контуры полос люминесценции и поглощения в резонансной области совпадают. Увеличение концентрации активатора приводит к увеличению миграции энергии. Характер миграции зависит от соотношения величин  $kT$  и  $\delta^H$ . В случае  $kT \geq \delta^H$  вероятности миграции с понижением энергии метастабильного уровня ("сверху вниз") и с увеличением энергии метастабильного уровня ("снизу вверх") равны. Миграция не приводит к искажению контура полос люминесценции.

В противоположном случае ( $kT \ll \delta^H$ ) миграция от иона с высокорасположенным метастабильным уровнем к иону с низкорасположенным метастабильным уровнем гораздо более вероятна, чем обратный процесс. В результате преимущественно заселёнными оказываются низкорасположенные метастабильные уровни энергии внутри неоднородно уширенного контура. Это приводит к длинноволновому сдвигу полос люминесценции для всех переходов с метастабильного уровня.

Исходная асимметрия резонансного контура, наблюдаемая в спектре поглощения или в спектре люминесценции при малой концентрации, приводит к тому, что кроме концентрационного смещения максимума, наблюдается деформация контура люминесценции (рис.3.4)

Направленность миграции возбуждений по шкале энергии при  $kT \ll \delta^H$  имеет и кинетические проявления, так как она увеличивает скорость релаксации центров с большей энергией метастабильного уровня и дополнительно заселяет центры с меньшей энергией. Различие скоростей распада метастабильного состояния в разных точках неоднородного контура означает изменение спектра люминесценции в процессе затухания. Действительно, такого рода изменения наблюдались и были подробно изучены для стёкол, активированных  $Yb^{3+}$ .

Для этих стёкол при  $T = 4.2$  К измерялись спектры люминесценции с временным разрешением после импульсного возбуждения. Контур исходного спектра люминесценции, наблюдавшийся непосредственно после прекращения импульса возбуждения, определялся спектром использовавшейся для возбуждения ксеноновой лампы. В нём наблюдался добавочный узкий максимум на частоте линии ксенона  $10205$  см (рис. 3.7). В процессе затухания спектры люминесценции монотонно сдвигались и деформировались так, что первоначальные отличия, вносимые спецификой возбуждения, уменьшались. Направление сдвига определялось концентрацией иттербия. При малой концентрации спектр сдвигался в высокочастотную область, при большой концентрации - в низкочастотную. Это различие естественно отнести за счёт миграции возбуждений.

В стёклах с малым содержанием активатора миграция практически отсутствует. Наблюдаемый высокочастотный сдвиг спектра

люминесценции в процессе затухания вызван разбросом скоростей излучательного распада отдельных центров. Центры с большим значением энергии резонансного перехода  $E$  характеризуются в среднем большим временем жизни возбуждённого уровня.

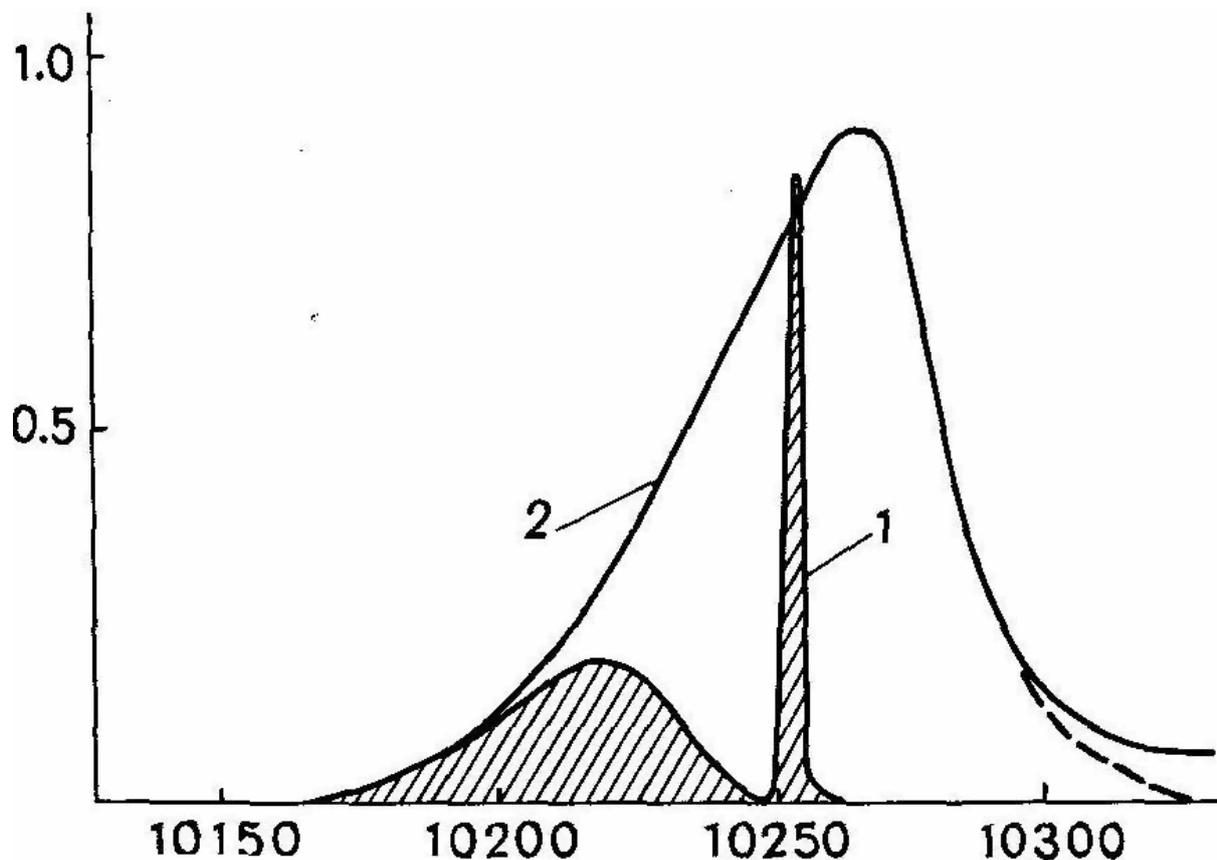


Рис 3.5 Проявление миграции возбуждений в спектре резонансной люминесценции иттербиевых стёкол при монохроматическом возбуждении и температуре образца 4.2 °К. 1 – спектр люминесценции при возбуждении линией криптона  $10254 \text{ см}^{-1}$ . 2 – спектр поглощения.

Низкочастотный сдвиг спектров концентрированных стёкол объясняется миграцией возбуждений. В процессе затухания происходит подкачка центров с меньшей энергией метастабильного уровня за счёт миграции возбуждений от центров с большей энергией.

Таким образом, при низкой температуре имеется два фактора, приводящих к изменению спектра люминесценции иттербиевых стёкол в процессе затухания: дисперсия скорости излучательного распада и миграция возбуждений. Эти факторы действуют в противоположных направлениях.

Специфика миграции возбуждений при низкой температуре очень выразительно проявляется в спектрах люминесценции, наблюдаемых с

использованием монохроматического возбуждения для стекол с  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  (рис.3.5).

Спектры люминесценции образцов с концентрацией ионов активатора  $N \leq 10^{19} \text{ см}^{-3}$  не менялись в процессе затухания и представляли собой в области резонансного перехода узкую полосу, которая с точностью до аппаратной функции спектрометра повторяла контур возбуждающей линии с максимумом на частоте  $\nu_b$ . Таким образом, для этих стекол скорость миграции возбуждения была много меньше скорости распада метастабильного состояния. Их спектры позволили проверить качество монохроматизации возбуждающего света.

В спектрах люминесценции концентрированных стёкол кроме узкого пика наблюдалась широкая полоса, расположенная целиком с низкочастотной стороны от возбуждающей частоты. Падение интенсивности между узким пиком и широкой полосой было для всех стёкол весьма существенно, в некоторых случаях почти до нуля.

После возбуждения коротким импульсом на протяжении затухания относительная интенсивность широкой полосы увеличивалась. Скорость этих изменений была тем больше, чем была больше концентрация активатора. Для образцов с максимальной концентрацией в ходе затухания люминесценции наблюдался незначительный сдвиг широкого максимума в низкочастотную сторону. Для остальных образцов форма широкого максимума в пределах точности измерения не зависела ни от временного интервала регистрации, ни от длительности возбуждающего импульса. Увеличение частоты  $\nu_b$  приводило к почти параллельному смещению обеих полос люминесценции и перераспределению интенсивности в пользу широкого максимума. Все названные особенности спектров позволяют с уверенностью приписать широкий максимум люминесценции центров, возбуждённых в результате миграции.

#### 3.4.2 Моделирование спектральной миграции с помощью эффективного балансного уравнения

Все явления спектральной миграции состоят в своеобразной перекачке интенсивности из одной части спектра люминесценции в другую. Поэтому представлялось естественным применить для количественного описания этих явлений уравнение, исходящее из наглядных балансных соотношений. Оно послужило основой для разработки метода определения параметров миграции по результатам описанных в предыдущем разделе экспериментов. Это уравнение, которое в дальнейшем будем называть "эффективным балансным уравнением" имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{dn(E,t)}{dt} = \Lambda(E,t) + g(E) \int W(E' - E)n(E')dE' - \\ - n(E,t) \left[ \tau(E) \right]^{-1} - n(E,t) \int W(E - E')g(E')dE' \end{aligned} \quad (3.18)$$

Здесь  $n(E, t)$  - спектральная плотность населенности возбужденных центров с энергией перехода  $E$  в момент  $t$ ;

$g(E)$  - нормированное распределение значений энергии перехода;

$\Lambda(E)$  - спектральная плотность внешней накачки;

$\tau(E)$  - время распада метастабильного состояния центров с энергией перехода  $E$ , не связанного с миграцией возбуждений;

$W(E - E')$  - эффективная скорость передачи возбуждения. Уравнение (3.18), по существу, является определением этой величины.

$W(E - E')g(E')dE$  - среднее число  $E \rightarrow E'$  переходов в единицу времени в расчёте на один возбуждённый центр с энергией  $E$ . Смысл используемых обозначений поясняют следующие соотношения:

$$g(E) = N(E)/N; \quad \int g(E)dE = 1; \quad n(t) = \int n(E, t)dE \quad (3.19)$$

Здесь  $N$  - полное число центров в единице объёма;  $N(E)dE$  - число центров с энергией перехода в интервале  $E, E + dE$ ;  $n(t)$  - число центров, находящихся в возбуждённом метастабильном состоянии в момент  $t$ .

Уравнение (3.18) написано в приближении полной корреляции между временем распада метастабильного состояния  $\tau$  и энергией перехода  $E$ . В его правой части первый член описывает накачку светом центров с энергией перехода  $E$ , второй – приход возбуждений за счёт миграции, третий – излучательный и безызлучательный распад возбуждений, четвертый – передачу возбуждений на центры с другой энергией перехода.

*Стационарный случай*

Для стационарного случая  $dn(E, t)/dt = 0$  эффективное балансное уравнение (3.18,) может быть записано в следующем виде

$$0 = f(E) + g(E) \int W(E' - E)\rho(E')dE' - \tau^{-1}\rho(E) - \rho(E) \int W(E - E')g(E')dE' \quad (3.20)$$

Здесь  $\rho(E)$  - плотность установившегося распределения возбужденных ионов по энергии;  $f(E)$  - функция, характеризующая действие накачки с учетом ее селективности.

$$\rho(E) = n(E)/n; \quad \int \rho(E)dE = 1 \quad (3.21)$$

Уравнение (3.20) использовалось для описания спектров люминесценции активированного ионами  $Yb^{3+}$  стекла. Часть анализировавшихся спектров представлена на рисунке 3.4.

В качестве распределения  $g(E)$  использовался нормированный на единицу контур спектра коэффициента поглощения, а в качестве  $\rho(E)$  использовался нормированный на единицу контур спектра люминесценции (частотная зависимость числа фотонов, испускаемых в единичном интервале частот). В качестве функции накачки  $f(E)$  использовался спектр люминесценции, измеренный при самой низкой концентрации ионов иттербия.

Эффективная вероятность передачи возбуждения  $W(E - E')$  вводилась как феноменологическая характеристика и определялась из сравнения расчетных и экспериментальных контуров спектров.

При проведении расчетов интегральное уравнение (3.20) аппроксимировалось системой линейных алгебраических уравнений. Обычное число уравнений  $M = 50$

$$\sum_{k=1}^M b_{ik} \rho_k = f_i \quad (3.22)$$

где

$$b_{ii} = \tau^{-1} + \sum_{l \neq i} W_{il} g_l; \quad b_{ik} = -W_{ki} g_i; \quad (i \neq k); \quad W_{ik} = W(E_i - E_k) \quad (3.23)$$

Определение спектра люминесценции путем решения системы (3.22) относительно  $\rho_k$  по известным функциям плотности состояния  $g(E)$ , накачки  $f(E)$  и эффективной вероятности  $W(E - E')$  не представляет затруднения. В то время как решение обратной задачи – нахождение по спектру люминесценции эффективной вероятности – наталкивается на серьезные вычислительные трудности. Поэтому использовался способ описания спектров, основанный на рассмотрении пробных решений прямой задачи. Для описания зависимости вероятности передачи от зазора  $W(E - E')$  применялись степенные пробные функции

$$W(E - E') = W_0 ((E - E') / \delta^H)^\alpha, \quad \alpha = 1, 2, 3 \quad (3.24)$$

Температура в расчетах считалась нулевой. Время жизни метастабильного состояния характеризовалось усредненным по  $E$  значением  $\tau$ .

Оптимальное значение параметра  $W_0$  определялось из условия минимальности среднего квадратичного отклонения расчетного спектра от экспериментального

Кроме  $W_0$  в качестве эффективной характеристики скорости миграции использовалась также величина

$$\bar{W} = \sum_{i \neq k} W_{ik} (W_0^{opt}) \rho_i g_k \quad (3.25)$$

равная полному числу переходов с передачей возбуждения в 1 сек. Сравнение расчета с экспериментом не позволило отдать предпочтение определённому значению  $\alpha$ . Вместе с тем, при фиксированном  $\alpha$  величины  $W_0$  и  $\bar{W}$  находились совершенно однозначно (рис. 3.6). При каждой концентрации последовательность оптимизированных значений  $W_0$  и  $\bar{W}$  для трёх пробных функции (3.24) оказалась одинаковой..

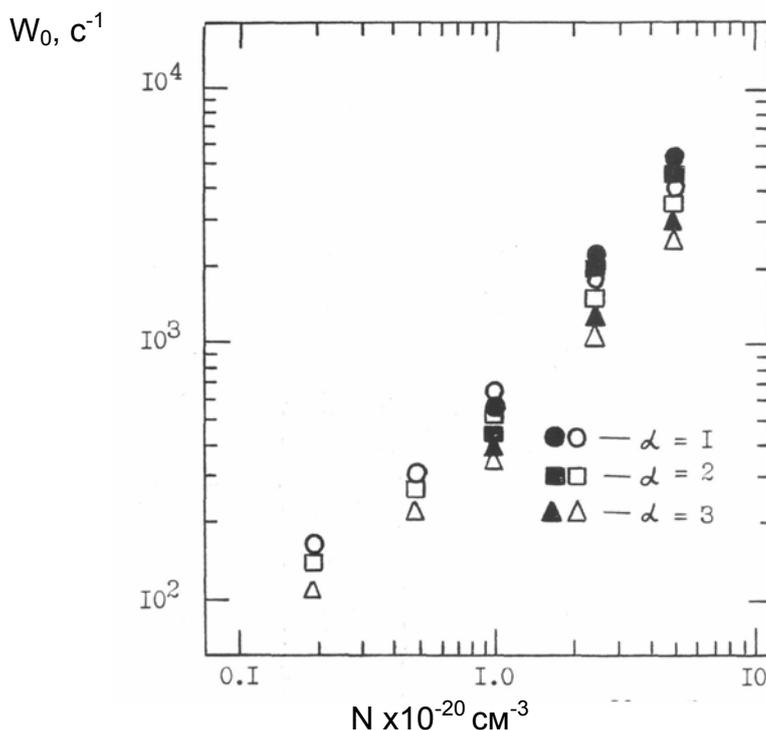


Рис.3.6 Макроскопический параметр,  $W_0$ , характеризующий скорость миграции

Зависимости  $W_0$  и  $\bar{W}$  от концентрации ионов иттербия оказались близкими к линейной. Таким образом, применение балансного уравнения позволило получить значения численных параметров, характеризующих вероятность миграции и установить зависимость этих параметров от концентрации центров

#### *Нестационарный случай*

Для анализа изменений во времени контура полосы люминесценции  ${}^2F_{5/2}(1) \rightarrow {}^2F_{7/2}(1)$  иттербиевых стекол применялся нестационарный вариант уравнения (3.18). Характер изменения спектров во времени после импульсного возбуждения определялся концентрацией ионов  $\text{Yb}^{3+}$ . При малой концентрации в процессе затухания люминесценции полоса смещалась в коротковолновую сторону из-за дисперсии скоростей

излучательного распада. У концентрированных стёкол полоса смещалась в длинноволновую сторону из-за миграции возбуждений вниз по энергетической шкале (рис. 3.7).

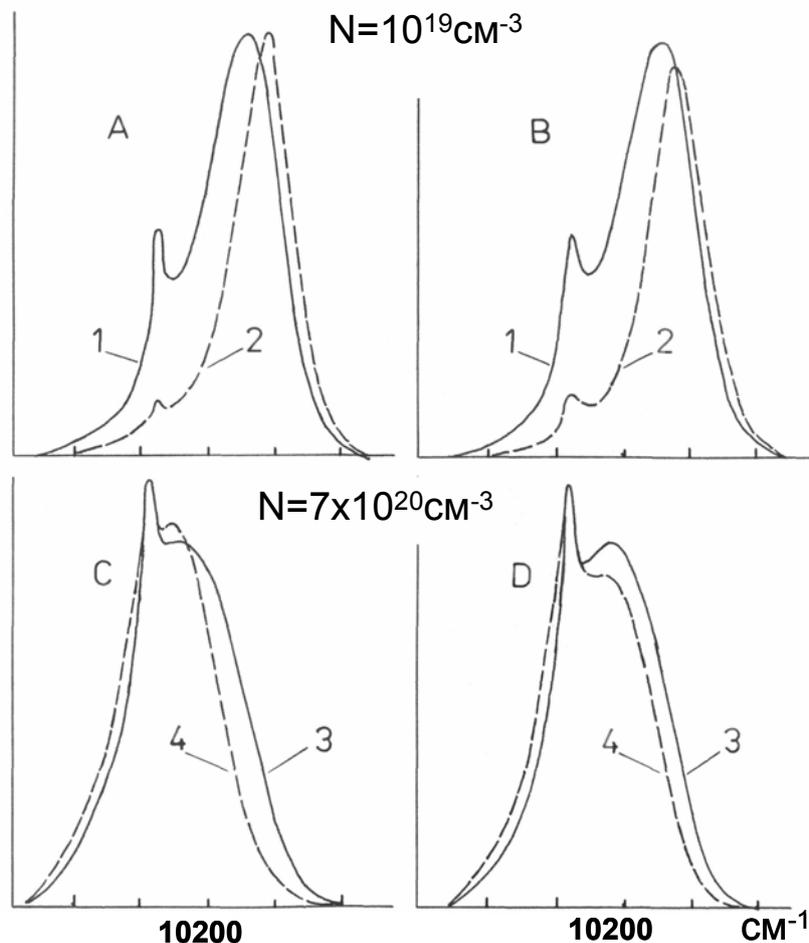


Рис.3.7 Изменение во времени контура  ${}^2F_{5/2}(1) \rightarrow {}^2F_{7/2}(1)$  полосы. А,С – расчёт; В, D – эксперимент. Интервалы измерения (мс) (1)-[1-2], (2)-[5-6], (3)-[0.10-0.14], (4) – [1.0-1.3]/

Так же, как при анализе стационарных спектров непрерывное распределение центров по энергии перехода  $E$  при расчетах заменялось дискретным, так что уравнение (3.18) сводилось к системе линейных дифференциальных уравнений. Эта система решалась методом шагов. Величина шага составляла 5 мкс. Начальные условия определялись по спектру люминесценции, измеренному сразу после прекращения действия накачки.

Полагалось, что  $g(E) \approx k(E)/A_R(E), n(E,t) \approx J(E,t)/A_R(E)$ , где  $k(E)$  - коэффициент поглощения;  $J(E,t)$  - интенсивность люминесценции;  $A_R(E)$  - скорость излучательных переходов для резонансной полосы.

При  $W = 0$  уравнение (3.18) применялось для описания сдвига во времени спектров люминесценции малоцентрированных стекол

(рис.3.7А,В). При этом опробовались различные варианты функциональных зависимостей скорости распада метастабильного уровня от энергии перехода  $A_R(E)$ . Вычисленные спектры сравнивались с экспериментальными так, чтобы свести к минимуму квадратичные отклонения сразу для всего набора нормированных спектров конкретного образца, соответствующих различным временам задержки  $t_i$ . Значения  $t_i$  определялись делением пополам площади под отрезком кривой затухания на интервале измерения  $[t_{i1}t_{i2}]$ .

Найденные таким образом значения  $A_R(E)$  использовались при вычислении зависящих от времени спектров высококонцентрированных образцов с учётом миграции возбуждений (рис. 3.7 С) Для вероятности миграции возбуждений выбирались те же пробные функции (3.24) которые использовались при описании стационарных спектров.

Температура в расчётах считалась нулевой, поэтому учитывалась лишь передача с понижением энергии. При каждом значении показателя степени  $\alpha$  в формуле (3.24) варьировался параметр  $W_0$  до наилучшего согласия с экспериментом. При этом выяснилось следующее обстоятельство. Когда минимизировалось среднее квадратичное отклонение одновременно для всего ряда спектров, оптимальные расчетные спектры при малых временах  $t_i$  всегда были сдвинуты в длинноволновую сторону, а при больших временах - в коротковолновую сторону относительно соответствующих экспериментальных спектров. Это привело к выводу, что в нестационарных условиях эффективную скорость спектральной миграции  $W(E - E')$  в уравнении (3.18) нужно считать зависящей от времени. Поэтому были проведены расчеты, в которых оптимальное значение  $W_0$  определялось для каждой пары последовательных по времени спектров, причем каждый раз первый из двух определял начальные условия при вычислении второго. Оказалось, что найденная таким образом эффективная скорость миграции сильно убывает со временем, удовлетворяя в пределах точности определения зависимости  $\propto t^{-1/2}$  (рис. 3.8). Это естественно объясняется теми же причинами, что и фёрстеровская неэкспоненциальность затухания доноров. Изменение вероятности переноса от времени по закону  $\propto t^{-1/2}$  соответствует описанию с помощью балансного уравнения фёрстеровского затухания при диполь-дипольном взаимодействии.

Таким образом, эффективное балансное уравнение при одновременном учёте, как миграции возбуждений, так и дисперсии скоростей излучательного распада позволило количественно описать кинетику изменения формы спектров люминесценции для широкого диапазона концентраций активатора.

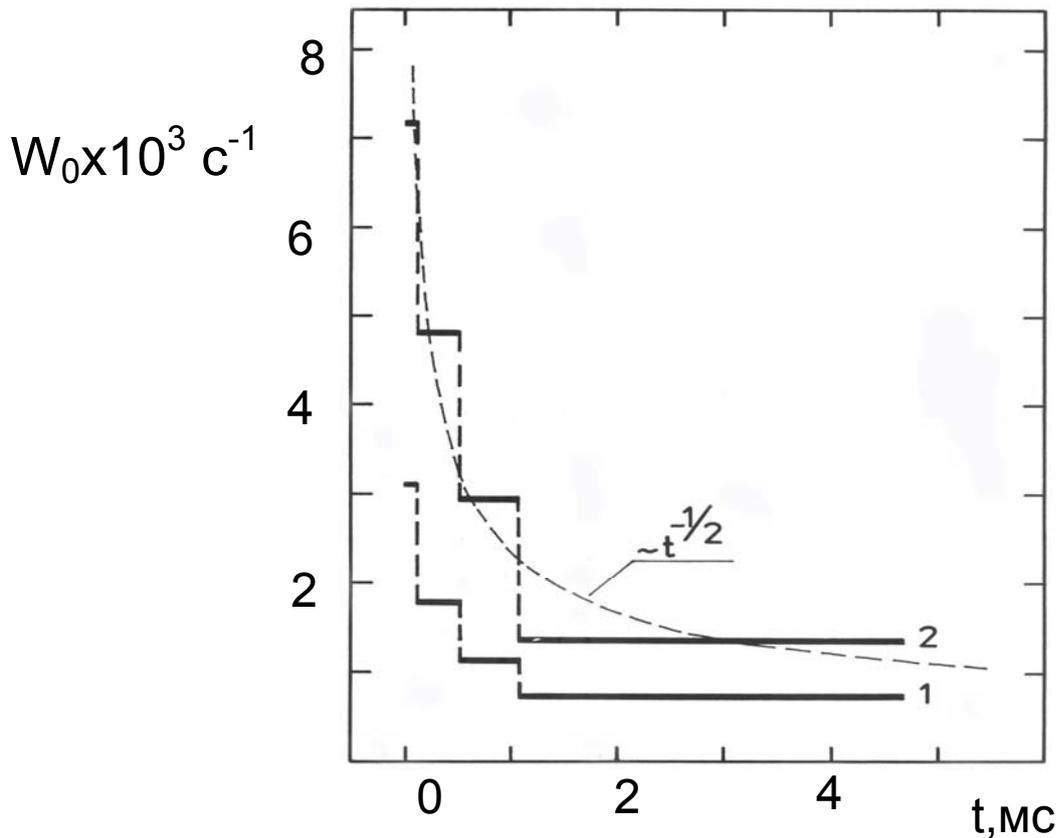


Рис. 3.8 Зависимость эффективной скорости миграции от времени

### 3.5 Статистическое моделирование спектральной миграции методом Монте-Карло

#### 3.5.1 Идея алгоритма

Любые попытки количественного описания спектральной миграции связаны с разного рода приближениями, справедливость которых в ряде случаев трудно установить. Поэтому целесообразно обратиться к математическому моделированию процесса миграции методом Монте-Карло, что позволяет обойти математические трудности без использования каких-либо приближений.

Проблемы, возникающие при анализе процессов трансформации возбуждений в оптических материалах, в принципе, очень похожи на проблемы, возникающие при анализе процессов, происходящих при переносе нейтронов. Имитация этих процессов была одним из первых успешных примеров использования статистического моделирования в физике. Поэтому, естественно, что метод Монте-Карло стал применяться для имитации трансформации возбуждений в оптических материалах и, в частности, при анализе эффектов спектральной миграции.

Суть вычислительного алгоритма состояла в следующем. В кубе с ребром  $L$  случайным образом размещалось  $N_{МК}$  центров, которым

присваивались значения энергии перехода  $E_l$  в соответствии со случайной выборкой из распределения  $g_l$ . Обычно число центров равнялось 250 или 400. Функция  $g(E)$  вводилась как нормированный контур неодородно уширенной линии поглощения:

$$\sum_{l=1}^I g_l = 1 \quad (3.26)$$

Здесь  $I$  - число точек  $E_l$ . Предполагалось, что в начале элементарного испытания возбуждён один случайный центр. Определялись вероятности всех возможных исходов: высвечивания ( $p_{i0}$ ) и передачи возбуждения любому из прочих центров ( $p_{ik}$ ). Вероятность передачи возбуждения с центра "i" на центр "k" вычислялась по формуле:

$$w_{ik} = w_0 \left( \frac{\bar{R}}{R_{ik}} \right)^s \left( \frac{E_i - E_k}{\delta^{in}} \right)^m, E_i > E_k \quad (3.27)$$

$$w_{ik} = 0, E_i \leq E_k$$

$$w_{ik} = 0, E_i \leq E_k$$

где  $\bar{R} = LN_{MK}^{1/3}$ , а  $m$  и  $s$  - целочисленные параметры, которые принимали значения 0,1,2,3 и 6,8,10 соответственно для моделирования различных механизмов передачи;  $w_0$  - варьируемый параметр. Нормировка вероятностей всех исходов осуществлялась выбором интервала времени  $\Delta t_i$ , сопоставимого элементарному испытанию при заданном начальном условии

$$p_{ik} = w_{ik} \Delta t_i, \quad \sum_k p_{ik} = \alpha \leq 1 \quad (3.28)$$

При изучении стационарного режима нормирующий коэффициент  $\alpha$  может быть выбран равным единице для исключения тривиальных исходов, когда возбуждение остается на том же самом центре.

Чтобы устранить влияние границ, вводилось периодическое продолжение случайного распределения центров в пространстве, так же, как это делалось при построении структурных моделей.

Элементарное испытание заключалось в выборе случайного числа на интервале  $[0, \alpha]$ , определяющего результат - переход возбуждения на определенный центр или излучение фотона. Если результат состоял в передаче возбуждения, все вероятности вычислялись для нового возбуждённого центра (при неизменном распределении центров по

энергиям и в пространстве ) ; делалось следующее элементарное испытание и т.д. до реализации излучения фотона. Затем производилась новая выборка координат центров, значений энергии перехода, и повторялась вся процедура.

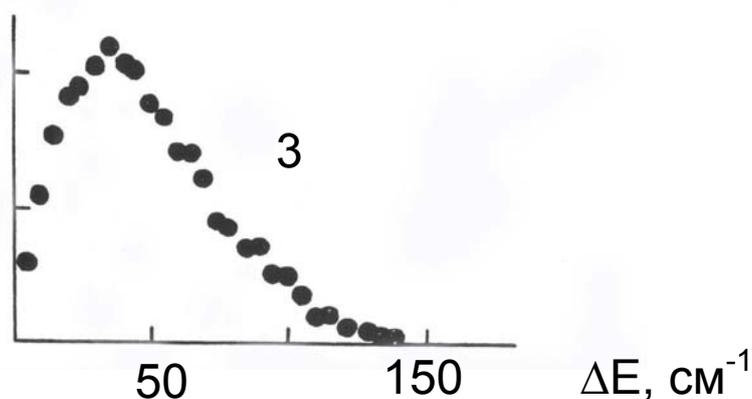
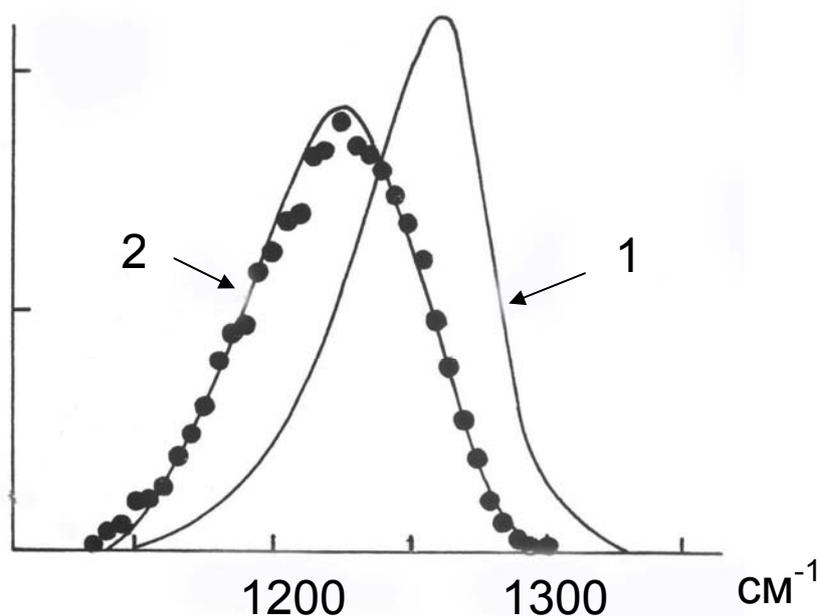


Рис. 3.9 Моделирование методом Монте-Карло спектра люминесценции ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в стекле. 1-контур спектра поглощения; 2-Контур спектра люминесценции (линия-эксперимент. точки- расчёт; 3- спектр «скачков».

Спектр люминесценции в "опыте" Монте-Карло находился как распределение по энергии чисел фотонов  $m_l$  , накопленных в серии из  $M$  испытаний ( $M \approx 10^4$  ) :  $\rho_l^{MK} = m_l / M$  . Определялось также полное число скачков - актов передачи возбуждения и их спектральное распределение.

Как следует из вышесказанного, суть применявшегося алгоритма

состоит в имитации самого процесса миграции. Метод Монте-Карло применялся при изучении миграции в двух аспектах: 1) для моделирования экспериментальных спектров люминесценции; 2) для установления связи между эффективной  $W$  и микроскопической  $w_{ik}$  вероятностями передачи возбуждения.

Моделировались видоизменённые миграцией стационарные спектры люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ , соответствующие случаям как широкополосного, так и монохроматического возбуждения. Варьируемый параметр  $W_0$  подбирался при фиксированных значениях  $m$  и  $s$  так, чтобы расчет наилучшим образом описал экспериментальный спектр люминесценции. Критерием качества описания служила величина среднего квадратичного отклонения.

### 3.5.2 Приближение одного скачка

Для модельных "экспериментов", удовлетворяющих названному критерию, выяснились следующие особенности миграции.

1. При моделировании монохроматического возбуждения спектры люминесценции, рассчитанные в предположении независимости вероятности передачи от зазора  $m = 0$ , существенно отличались от экспериментальных. У них был слабо выражен (или отсутствовал) провал между узкой и широкой компонентами. Таким образом, скорость миграции в активированных стёклах при низкой температуре не может считаться независимой от зазора.

2. Спектр "скачков" - зависимость числа актов передачи возбуждения от зазора  $E - E'$  - имеет максимум при значениях зазора порядка ширины распределения  $\delta^{in}$  (рис.3.9). Миграция с понижением энергии осуществляется в основном большими скачками. Поэтому эффективная вероятность каждого следующего скачка сильно уменьшается. Когда возбуждение попадает на центр с энергией  $E$  на низкоэнергетическом крае распределения  $g(E)$ , очень маловероятно, что на расстоянии от возбуждённого центра, достаточном для реализации следующего скачка, окажется центр (акцептор,) с энергией  $E' < E$ .

3. Среднее число скачков в расчёте на один возбуждающий фотон при моделировании спектров всех стёкол, кроме самых концентрированных, оказалось не более единицы. В ходе модельного эксперимента определялось распределение возбуждённых центров по энергиям, возникающее после одного скачка. Расчеты при разных значениях параметров  $w_0, s, m, v_{ex}$  показали, что такое "односкачковое" распределение в большинстве случаев незначительно отличается от окончательного распределения, соответствующего спектру люминесценции (рис. 3.9). Эти различия проявляются, прежде всего, на коротковолновом крае широкого акцепторного максимума. Их величина,

в соответствии со сказанным выше, зависит от частоты возбуждающего света  $\nu_{ex}$ . Таким образом, для одного и того же образца качество "односкачкового" приближения зависит от применяемой частоты возбуждения.

Для фиксированных значений  $m$  и  $s$  при увеличении параметра  $W_0$  число скачков растёт довольно медленно, примерно, как  $\ln(w_0)$  (рис.3.9).

Таким образом, моделирование миграции возбуждения методом Монте-Карло позволило установить, что при низкой температуре до высвечивания происходит обычно не более одного акта передачи возбуждения. Этот результат существенно упрощает анализ спектральной миграции.

3.5.3 Использование модельных экспериментов для определения соотношения между макро- и микровероятностями переноса.

Для определения соотношения между эффективной скоростью миграции  $W(E - E')$  и микроскопическими параметрами  $w_0, s, m$  спектры люминесценции, найденные методом Монте-Карло, аппроксимировались спектрами, вычисленными на основе балансного уравнения (3.18). Иными словами, к спектрам, получившимся в модельном эксперименте, применялась та же схема анализа, которая использовалась для реальных экспериментальных спектров. Для заданных значений параметров  $w_0, s, m$  в модели Монте-Карло определялись оптимальные значения  $W_0$  и  $\alpha$  из условия минимальности среднего квадратичного отклонения спектра, найденного из балансного уравнения, от спектра Монте-Карло. В этих расчётах в качестве функции  $g(E)$  использовалось нормальное распределение.

Выполненное указанным способом количественное сравнение спектров люминесценции привело к следующим соотношениям параметров, характеризующих систему

$$\begin{aligned} W_0 &\propto w_0^{0,49 \pm 0,02} && \text{в случае } m = 2, s = 6 \\ W_0 &\propto w_0^{0,37 \pm 0,02} && \text{в случае } m = 1, s = 8 \\ W_0 &\propto w_0^{0,28 \pm 0,02} && \text{в случае } m = 2, s = 10 \end{aligned} \quad (3.29)$$

Соотношения (3.29) соответствуют зависимости  $W_0 \propto w_0^{3/s}$ , которую можно истолковать как пропорциональность функции  $W(E - E')$  концентрации активатора. Этот результат согласуется с линейной зависимостью эффективной вероятности миграции от концентрации активатора, установленной при анализе спектров люминесценции иттербиевых стёкол (рис. 3.6) .

Зависимость от зазора эффективной вероятности передачи  $W(\Delta E)$  должна быть, вообще говоря, иной нежели зависимость для микроскопической вероятности передачи в паре "донор-акцептор"  $w_{ik}(\Delta E)$ . Описанный способ аппроксимации спектров Монте-Карло решениями балансного уравнения был не достаточно чувствителен для установления связи параметра  $\alpha$ , характеризующего спектральную зависимость эффективной вероятности, с микроскопическими параметрами  $m$  и  $s$ . Однако, получить решение этой задачи необходимо для определения по результатам экспериментов параметров элементарного акта передачи возбуждения с целью идентификации его механизма.

Поэтому была предпринята попытка вычисления эффективной вероятности передачи в ходе самого модельного "эксперимента". Для этой цели использовалась следующая формула

$$W(\Delta E) = n^*(\Delta E) / [\sum_i \tilde{n}(E_i) g(E_i - \Delta E)]^{-1} \quad (3.30)$$

Здесь  $n^*(\Delta E)$  - число "скачков" с зазором  $\Delta E$ , а  $\tilde{n}(E_i)$  число случаев попадания возбуждения на центры с энергией  $E_i$ ; . Таким образом, знаменатель в формуле (3.30) равен числу появившихся в ходе "эксперимента" возможностей для скачка с зазором  $\Delta E$ .

Расчёт показал, что для функции (3.30) в случае, когда возбуждение до высвечивания совершает в среднем менее 0.5 скачка, справедливо простое соотношение

$$W(\Delta E) \propto (\Delta E)^{3m/s} \quad (3.31)$$

Таким образом, моделирование миграции возбуждений методом Монте-Карло позволило установить связи эффективных феноменологических параметров миграции с микроскопическими параметрами.

#### 3.5.4 Определение зависимости скорости миграции от зазора путём сравнения эксперимента и модельных расчётов

Зависимость скорости передачи от зазора между энергиями переходов в доноре и акцепторе  $\Delta E = E - E'$  является наиболее характерной особенностью спектральной миграции и может быть использована для идентификации инициирующего её механизма. Как отмечалось в 3.4, при описании с помощью балансного уравнения стационарных и измеренных на протяжении затухания спектров люминесценции эту зависимость найти не удалось. Оказалось, что ее определение по спектрам, полученным при широкополосном возбуждении, сводится к математически некорректной задаче.

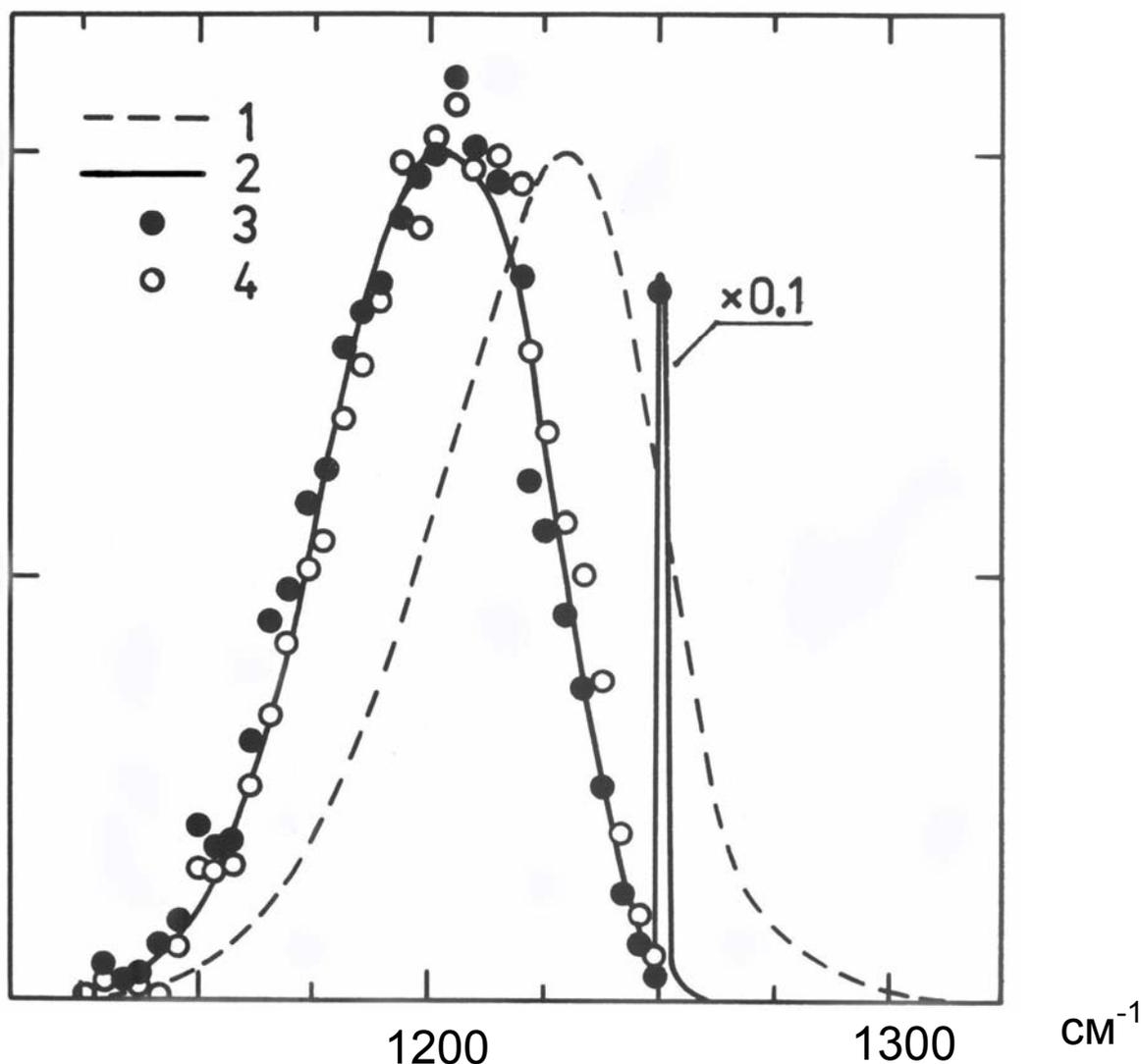


Рис 3.10 Моделирование эксперимента по спектральной миграции при монохроматическом возбуждении. 1- контур полосы поглощения  $2F7/2 \rightarrow 2F5/2$ ; 2- контур люминесценции, измеренный экспериментально при монохроматическом возбуждении на частоте  $10254 \text{ см}^{-1}$ ; 3 и 4 – контуры люминесценции, полученные в результате модельного расчёта; контур 4 сформирован после первого скачка.

По-видимому, величина, как правило, незначительных различий расчётного спектра и экспериментального при неселективном возбуждении не может служить критерием при выборе вида функции  $W(E - E')$ , так как само использование балансного уравнения основано на целом ряде приближений.

Результаты моделирования спектральной миграции методом Монте-Карло позволили предложить простой оригинальный метод, согласно которому зависимость эффективной вероятности от зазора  $W(E - E')$  может быть очень просто найдена по спектру люминесценции, измеренному при монохроматическом возбуждении в том случае, если

миграция настолько слаба, что до высвечивания происходит не более одного акта передачи возбуждения.

Метод основан на том, что приближение одного скачка позволяет при анализе экспериментов по монохроматическому возбуждению в явном виде записать решение балансного уравнения (3.18) и найти выражение для видоизменённых миграцией спектров люминесценции. Наиболее простой результат получается для стационарного спектра. В этом случае спектральная зависимость интенсивности люминесценции, испускаемой в широкой полосе, описывается выражением:

$$I_{in}(E) = W(E_{ex} - E) \frac{\sigma(E)}{A(E)} \int I_{nr}(E) dE \quad (3.11)$$

Здесь  $\sigma(E)$  нормированный контур полосы поглощения. В виде интеграла записана полная интенсивность люминесценции, испускаемой в узком донорном пике. Квантовый выход люминесценции предполагается равным единице, что соответствует экспериментальным данным для стёкол с  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ .

Таким образом, согласно соотношению (3.11) функция  $W(E - E')$  может быть определена путем деления акцепторного спектра люминесценции на спектр поглощения и необходимой нормировки.

По описанной схеме было исследовано большое число оксидных стёкол разных стеклообразующих основ, активированных ионами  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ . Для каждого стекла были проведены как экспериментальные исследования, так и моделирование методом Монте-Карло.

После прекращения действия "длинного" возбуждающего импульса (10 мс.) миграционные изменения спектров были всегда незначительны. Это свойство объясняется тем, что на протяжении длинного импульса основная часть изменений уже происходит при формировании стационарного спектра. Если сигнал регистрировался после длинного импульса на протяжении всего затухания, то отношение площадей под узким (донорным) и широким (акцепторным) пиками в спектре отличалось от отношения, измеренного за короткий интервал сразу после прекращения возбуждения, лишь на 10-20%. Форма широкой полосы в обоих случаях была одинакова. Таким образом, измерение спектра люминесценции после длинного импульса на значительном участке кривой затухания позволяет с хорошей точностью определить спектр, соответствующий стационарному случаю.

Моделирование измеренных спектров методом Монте-Карло показало, что в условиях экспериментов односкачковое приближение хорошо выполняется вплоть до концентрации  $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  для  $\text{Yb}^{3+}$  и  $2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  для  $\text{Eu}^{3+}$ . Кроме расчетов об односкачковом характере передачи возбуждения

свидетельствовало отсутствие сдвига в низкочастотную сторону широкого максимума на протяжении затухания.

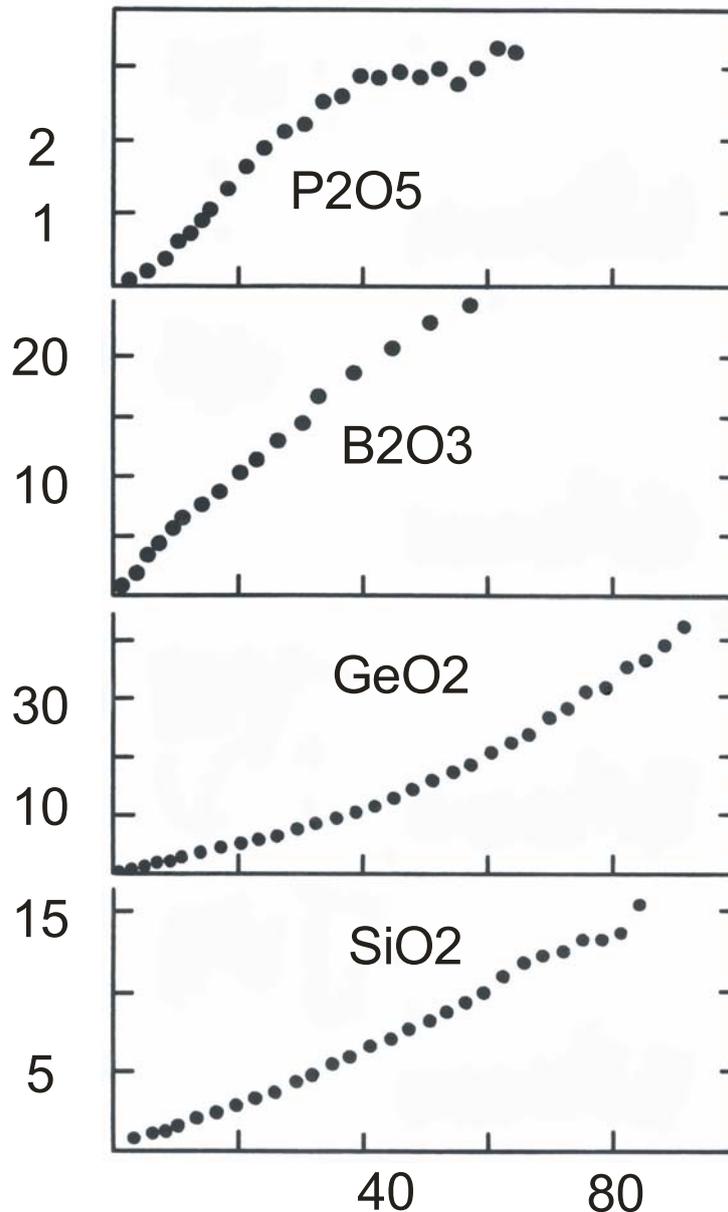


Рис 3.11 Зависимости макроскопической скорости миграции  $W(E - E')$  от энергетического зазора для стёкол разных стеклообразователей.

Функция  $W(E - E')$  определялась согласно соотношению (3.11) по спектрам люминесценции, измеренным после длинного возбуждающего импульса. Оказалось, что для обоих активаторов во всех изучавшихся матрицах зависимости эффективной вероятности миграции от зазора  $W(E - E')$  качественно схожи (рис. 3.11). При  $\Delta E = (E - E') \rightarrow 0$  вероятность миграции всегда монотонно спадает до нуля. Такой ход свидетельствует о том, что за миграцию возбуждению во всех стеклах при  $kT \ll \delta^h$  ответственен прямой однофононный

процесс. Вид функции  $W(E - E')$  отражает спектральную зависимость плотности колебательных состояний, которая, как известно, стремится к нулю при уменьшении до нуля величины колебательного кванта.

### 3.6 Моделирование методом Монте-Карло ап-конверсионного тушения люминесценции эрбиевых лазерных стёкол.

Исследование кооперативных ап-конверсионных процессов представляет интерес в нескольких аспектах. Во-первых, такое исследование необходимо для прогнозирования параметров активированных эрбием волноводных усилителей и конверторов света. Кроме того, так как эффективность ап-конверсионных процессов весьма сильно зависит от концентрации активатора, их изучение позволяет делать выводы об однородности распределения активатора в стекле.

Наиболее актуальным является исследование ап-конверсионного перехода в паре ионов  $\text{Er}^{3+}$ , ввиду использования эрбиевых стёкол для волоконных и планарных усилителей.

В начальном состоянии оба иона  $\text{Er}^{3+}$  находятся на метастабильном уровне  ${}^4\text{I}_{13/2}$ , а в конечном состоянии один из ионов возвращается на основной уровень  ${}^4\text{I}_{15/2}$ , а второй оказывается на высокорасположенном уровне  ${}^4\text{I}_{9/2}$  (Рис.3.2). В оксидных материалах возбуждения с уровня  ${}^4\text{I}_{9/2}$  в основном релаксируют безызлучательным образом обратно на метастабильный уровень  ${}^4\text{I}_{13/2}$ . Таким образом, ап-конверсионные процессы снижают квантовый выход люминесценции  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  и коэффициент полезного действия усилителя на этом переходе. Это явление, по существу, является примером процесса нелинейного тушения, так как квантовый выход зависит от накачки.

Балансное уравнения для описания ап-конверсионных процессов выглядит следующим образом:

$$dn_2 / dt = -An_2 + Bu(\nu)n_1 - C_{up}n_2^2 \quad (3.12)$$

Здесь  $n_2$  - населённость возбуждённого уровня ( ${}^4\text{I}_{13/2}$  в случае  $\text{Er}^{3+}$ ), а  $C_{up}$  – феноменологический макроскопический параметр, который обычно считается постоянной величиной. Экспериментальных данных о значениях этого параметра немного.

3.6.1 Варианты алгоритма Теоретический анализ ап-конверсионного тушения люминесценции в стёклах с большим содержанием активатора представляет достаточно сложную проблему, так как необходимо учитывать два различных процесса переноса возбуждений: (1) собственно ап-конверсионные переходы и (2) миграцию возбуждений по ансамблю активаторных центров. При этом скорости обоих процессов весьма сильно зависят от расстояния между донором и акцептором R. Труднопреодолимые математические проблемы, возникающих при

усреднении скоростей названных процессов по  $R$ , позволяет избежать математическое моделирование методом Монте-Карло. По сравнению со случаем спектральной миграции моделирование ап-конверсионного тушения принципиально сложнее благодаря следующим обстоятельствам: (а) необходимо рассматривать два процесса (ап-конверсию и миграцию), а не один; (б) необходимо рассматривать ансамбль возбуждений, так как в элементарном акте ап-конверсии участвует два возбуждённых оптических центра. Схема использовавшегося алгоритма состояла в следующем.

В кубической ячейке генератор случайных чисел задавал координаты  $N$  ( $\approx 250$ ) точек, символизирующих ионы  $\text{Er}^{3+}$ . При этом действовал запрет на расстояние между точками, меньшее некоторого заданного минимального. Задавалось число возбуждённых центров  $N_{\text{ex}}$ , определяющих накачку. Основная часть алгоритма состояла в моделировании трансформации возбуждений, которые исходно случайным образом распределялись по ансамблю эрбиевых центров. При этом использовались два существенно разных варианта алгоритма.

В случае первого варианта генератор случайных чисел выбирал один из возбуждённых центров. После чего имитировалась «история» выбранного возбуждения при условии, что все остальные возбуждения оставались фиксированными. Первый шаг имитации состоял в вычислении вероятностей всех возможных процессов с участием выбранного возбуждения. Учитывалось три таких процесса: (1) излучение кванта света; (2) безызлучательный перенос возбуждения на любой другой невозбуждённый центр; (3) ап-конверсионный переход с участием другого возбуждённого центра. Для пары эрбиевых центров вероятность ап-конверсии  $W_{\text{up}}$  и вероятность миграции возбуждений  $W_{\text{m}}$  вычислялись согласно следующим выражениям:

$$W_{\text{up}} = A \cdot \left( \frac{R_{\text{up}}^F}{R} \right)^S; \quad W_{\text{mig}} = A \cdot \left( \frac{R_{\text{mig}}^F}{R} \right)^S \quad (3.13)$$

Здесь  $A$  – скорость излучательных переходов;  $R_{\text{up}}^F$  и  $R_{\text{mig}}^F$  – радиусы Фёрстера для ап-конверсии и миграции соответственно;  $R$  – расстояние между центрами. Параметр  $S$  полагался равным 6, что соответствует наиболее актуальному случаю диполь-дипольного взаимодействия.

После вычисления вероятностей всех переходов для выбранного центра по формулам (3.13) они нормировались так, чтобы сумма вероятностей всех переходов равнялась единице. Затем случайное число из интервала  $[0,1]$  определяло «судьбу» выбранного возбуждения. В случае, если возбуждение мигрировало на другой ион  $\text{Er}^{3+}$ , вероятности всех переходов вычислялись для нового положения рассматриваемого возбуждения, и новое случайное число определяло дальнейший ход событий. В случае излучательного перехода, или ап-конверсии история

рассматриваемого возбуждения заканчивалась, генератор случайных чисел задавал новый набор координат ионов  $Er^{3+}$ , координат возбуждений и определял новое возбуждение для рассмотрения.

Если в случае первого варианта алгоритма прослеживалась судьба одного возбуждения от его выбора до исчезновения путём излучения, или ап-конверсии, то во втором варианте на каждом шаге программы Монте-Карло рассматривалась возможность трансформация любого возбуждения. Для этого суммировались вероятности всех процессов возможных в системе. Сумма нормировалась на единицу, и случайное число из интервала  $[0,1]$  определяло как возбуждение, подвергающееся превращению, так и тип этого превращения: излучение, миграцию, или ап-конверсию. Особенность этого алгоритма состояла в том, что он позволял имитировать изменение распределения возбуждений в пространстве. Небольшая разница в результатах расчёта по описанным алгоритмам просто объяснялась тем, что в ходе модельного эксперимента расстояния между возбужденными на метастабильный уровень центрами несколько увеличивались, за счёт выбывания из ансамбля пар центров, разделённых малым расстоянием.

В ходе модельного эксперимента подсчитывалось число актов излучения  $N_R$  и число актов ап-конверсии  $N_{UP}$ . Эти два числа позволяли получить следующие макроскопические характеристики:

Квантовый выход люминесценции  $q$ , который очевидно равен:

$$q = N_R / (N_R + N_{UP}) \quad (3.14)$$

и коэффициент  $C_{UP}$ , выражение для которого следует из балансного уравнения:

$$C_{UP} = (N_{UP} / N_R) * (A / N_2) \quad (3.15)$$

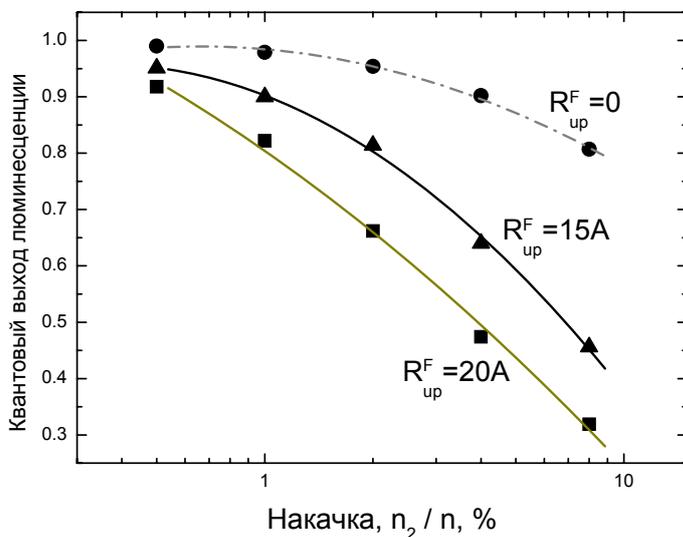


Рис 3.12 Моделирование влияния миграции на квантовый выход люминесценции.

3.6.2 Влияние на макропараметр ап-конверсии накачки, концентрации активатора и импульсного возбуждения. Описанная методика позволяла моделировать влияние миграции на ап-конверсионное тушение. Суть ап-конверсионного тушения состоит в уменьшении квантового выхода люминесценции с ростом накачки. Моделирование обнаружило, что миграция возбуждений влияет на это уменьшение. Наибольшие значения квантового выхода были получены в случае «статического тушения», когда миграция отсутствовала ( $R_{mig}^F=0$ ). В случае «миграционно ускоренного» тушения, когда  $R_{mig}^F > 0$ , чем больше было значение радиуса  $R_{mig}^F$ , тем меньше была величина квантового выхода. Эти результаты иллюстрирует рисунок 3.12.

Причина увеличения  $C_{up}$  с ростом концентрации эрбия состоит в участии процессов миграции в трансформации возбуждений при ап-конверсии. Миграция доставляет возбуждения к парам ионов  $Er^{3+}$ , разделённым маленьким расстоянием  $R$  и, следовательно, характеризующимся большой вероятностью ап-конверсионного перехода. В результате вклад этих пар в процесс ап-конверсии возрастает, и, следовательно, увеличивается макропараметр  $C_{up}$ , являющийся усреднённой характеристикой.

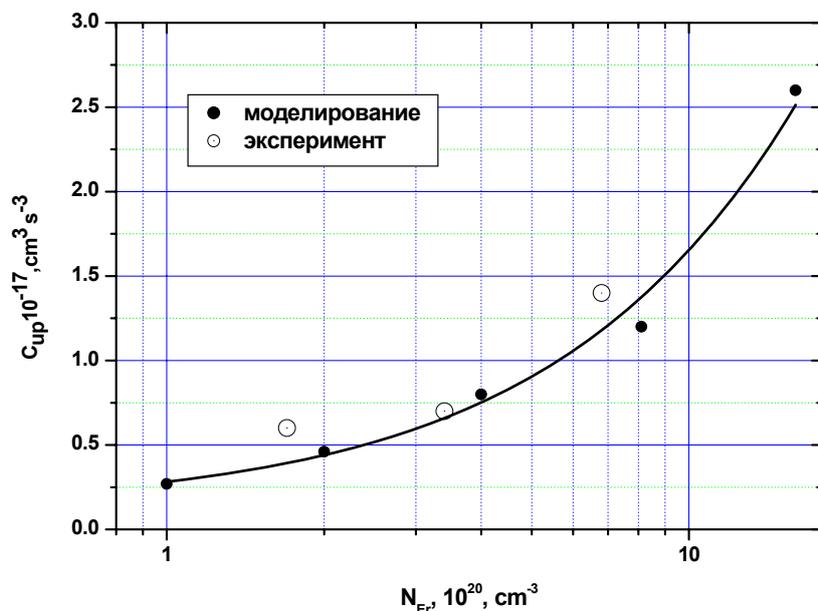


Рис. 3.13 Зависимость макропараметра  $C_{up}$  от концентрации ионов эрбия. Сравнение расчёта с экспериментальными данными

Таким образом, миграция играет в случае ап-конверсии ту же самую роль, которую она играет в концентрационном тушении люминесценции, когда она обеспечивает доставку возбуждений к тушителям.

Сильное влияние миграции на ап-конверсию приводит к появлению концентрационной зависимости макроскопического параметра  $C_{up}$  (рис.3.13) При увеличении концентрации растёт миграция, а это увеличивает значение  $C_{up}$

Другая причина концентрационной зависимости  $C_{up}$  заключается в изменении с концентрацией функции распределения расстояния до ближайшего соседа. При изменении концентрации центр тяжести этого распределения смещается в сторону уменьшения расстояния, что, естественно, увеличивает параметр  $C_{up}$ . Необходимо отметить, что и в экспериментах, оказалось, что  $C_{up}$  не является постоянной величиной, а увеличивается для ряда образцов с увеличивающейся концентрацией эрбия.

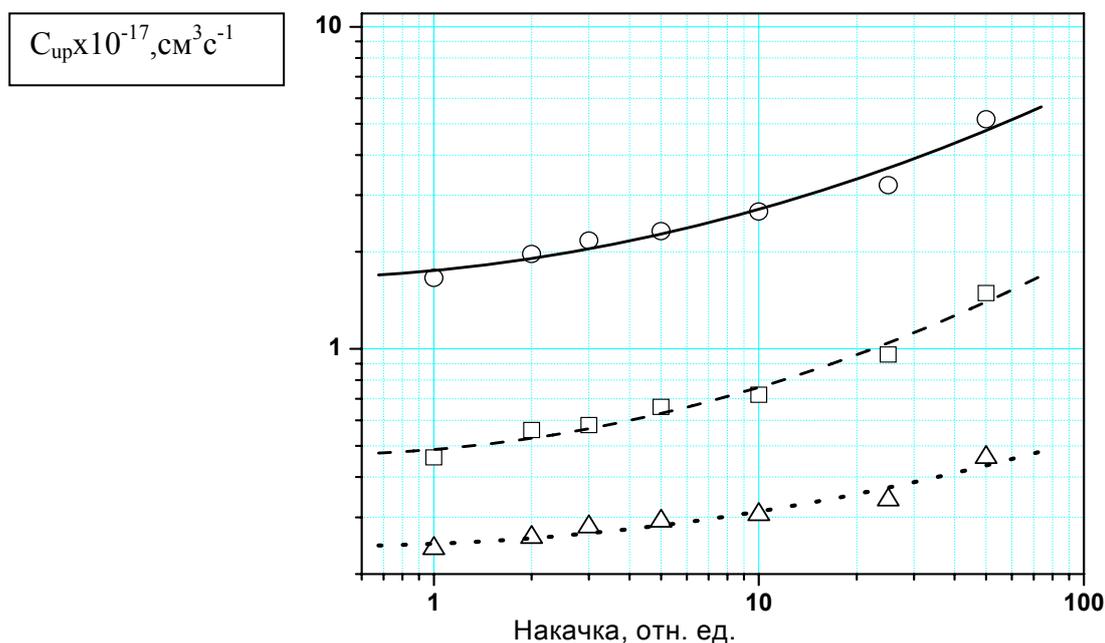


Рис. 3.14 Зависимость макропараметра  $C_{up}$  от накачки.

Моделирование показало, что значение  $C_{up}$  растёт с увеличением накачки (Рис.3. 14) Эффект тем больше, чем больше концентрация образца. Иными словами, в балансном уравнении число ап-конверсионных

переходов растёт с накачкой по более крутой зависимости, чем квадратичная.

Таким образом, параметр  $C_{up}$  зависит не только от концентрации активатора, но и от накачки. Естественно ожидать, что он должен меняться со временем после включения, или выключения импульсного возбуждения.

В рассматриваемом нами варианте метода Монте-Карло, строго говоря, время отсутствует. Мы имеем только последовательность событий, которые можно откладывать по оси абсцисс. Однако, шкалу времени можно получить, если моделировать затухание люминесценции, время которого хорошо известно из эксперимента.

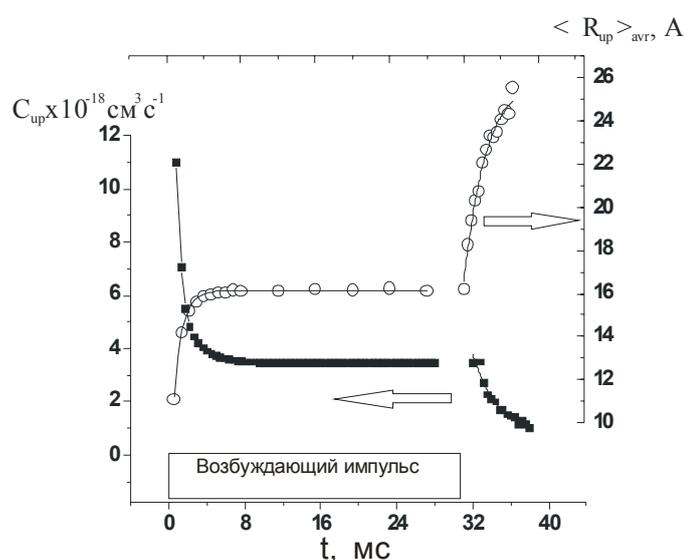


Рис. 3.15 Изменения при импульсном возбуждении параметра  $C_{up}$  и расстояния, разделяющего пару центров, участвующих в ап-конверсии

Такой приём и был использован для модельного исследования изменений параметра  $C_{up}$  при включении и выключении прямоугольного импульса накачки. Оказалось, что в этом случае параметр  $C_{up}$  весьма сильно зависит от времени – уменьшается почти в пять раз после включения импульса и убывает в два раза после выключения импульса. В основное время действия импульса, длительность которого превышала характерные времена релаксации модели, параметр  $C_{up}$  не менялся (рис.3.15). Эти изменения  $C_{up}$  связаны с изменением среднего расстояния, разделяющего пару центров, участвующих в ап-конверсии, которое увеличивается после включения и выключения возбуждающего импульса.

### 3.7 Моделирование концентрационной деполяризации люминесценции

Описанные выше результаты исследования миграции возбуждений весьма важны с точки зрения фундаментальных общих проблем физики

твёрдого тела. В прикладном аспекте их значение сильно снижается тем обстоятельством, что они относятся к низкой температуре. Этого недостатка лишена методика исследования миграции, описанная в настоящем разделе.

Очень часто встречается ситуация когда анизотропные низкосимметричные оптические центры находятся в материале, который макроскопически является оптически изотропным. Примерами могут служить аксиально-симметричные центры в кубических кристаллах, или не обладающие никакой симметрией активаторные центры в стёклах. Каждый отдельно взятый центр поглощает и испускает свет анизотропно, Но в материале эти центры ориентированы по многим физически эквивалентным направлениям. Например, по одинаковым кристаллографическим осям в кубическом кристалле, или по любому направлению в стекле. Поэтому при обычных методах исследования спектров поглощения и люминесценции анизотропия отдельных центров не наблюдается. Говорят, что она является «скрытой анизотропией».

Однако, скрытая анизотропия оптических центров может наблюдаться при приложении к образцу внешних анизотропных воздействий. Наиболее простым воздействием такого рода может служить линейно поляризованный свет. При возбуждении таким светом люминесценции образцов, обладающих скрытой анизотропией, люминесценция приобретает частичную поляризацию. Это явление получило название «поляризованной люминесценции» [40]. Рассмотрим физическую причину её возникновения.

Поглощение и испускание света анизотропными центрами описывает осцилляторная модель, которая хотя и появилась в классической физике, но полностью соответствует квантовому описанию. Рассмотрим простейший вариант модели – линейный осциллятор. С классической точки зрения его можно представлять как дипольный момент, величина которого изменяется по гармоническому закону. Такой осциллятор может поглощать и испускать свет. Вероятность поглощения света линейным осциллятором пропорциональна квадрату проекции электрического вектора возбуждающего света на ось осциллятора т. е. пропорциональна  $\cos^2(\vartheta)$ , где  $\vartheta$  - угол между осью осциллятора и направлением поляризации возбуждающего света.

В результате, оптические центры возбуждаются селективно. Преимущественно возбуждаются центры, у которых направление осциллятора, соответствующего возбуждению, наиболее близко к направлению поляризации возбуждающего света. По отношению к оптическим центрам на метастабильном уровне материал уже перестаёт быть изотропным. Он становится аксиально-симметричным. Свет люминесценции, соответствующий оптическим переходам с

метастабильного уровня оптических центров в таком материале, в общем случае, должен обладать частичной поляризацией.

При теоретическом описании поляризованной люминесценции пользуются параметром  $r$ , который называется «анизотропией люминесценции» и определяется следующим выражением

$$r = (I^{\square} - I^{\perp}) / (I^{\square} + 2I^{\perp}) \quad (3.16)$$

Если считать, что люминесценция возбуждается резонансным образом, и испускают люминесценцию те же самые осцилляторы, которые поглощают свет, анизотропия принимает максимально возможное значение 0.40.

Фактически существует ряд факторов, снижающих значение анизотропии.

Во-первых, поглощающий и излучающий осцилляторы в отдельном центре могут не совпадать по направлению.

Во-вторых, любой из осцилляторов, как поглощающий, так и излучающий может быть не линейным, а иметь любую, сколь угодно малую анизотропию.

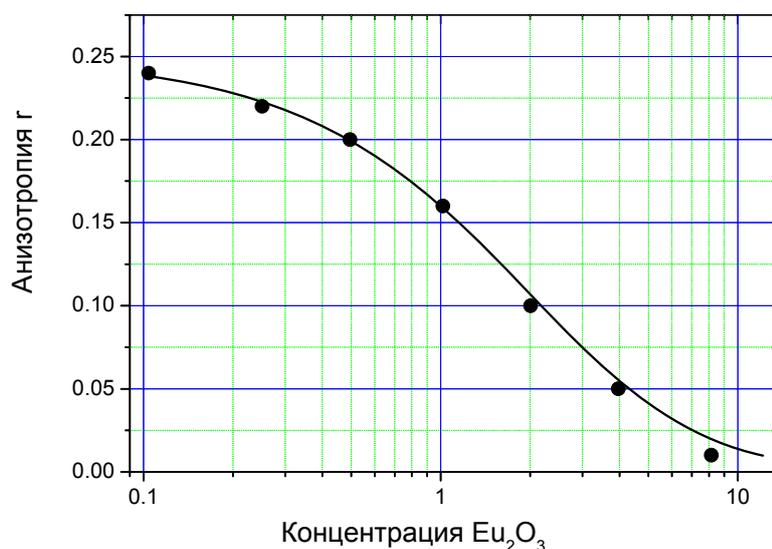


Рис. 3.16 Концентрационная деполяризация люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в фосфатном стекле. Точки - экспериментальные данные. Линия - модельный расчёт методом Монте-Карло.

В - третьих, обычно, практически невозможно вести возбуждение на одном оптическом переходе из-за сильного перекрытия спектральных полос разных переходов

Аналогично другим макроскопическим зависимостям, характеризующим передачу возбуждений, концентрационная деполяризация люминесценции не описывается количественно в рамках

аналитической теории. С другой стороны, для статистического моделирования концентрационной деполяризации может быть использован алгоритм очень похожий на рассмотренные выше алгоритмы анализа явлений, обусловленных миграцией. Схема этого алгоритма состоит в следующем.

В кубе случайным образом разбрасываются точки, символизирующие оптические центры. Для каждого центра выбирается случайным образом направление дипольного момента перехода. Обычно, считается, что каждый центр испускает и поглощает свет как линейный осциллятор. Это может быть один осциллятор в случае резонансного возбуждения люминесценции, или два осциллятора в общем случае. В принципиальном плане увеличение числа осцилляторов модель не усложняет.

Выбирается возбуждённый центр и для него разыгрываются две возможности: излучение поляризованного света и миграция возбуждения на другой центр, у которого направление осциллятора не связано с направлением в исходно возбуждённом центре. В случае миграции прослеживается вся история возбуждения до его трансформации в квант света.

Вероятность передачи возбуждения для пары центров описывается выражением, содержащим один микропараметр – радиус Фёрстера для миграции -  $R_{mig}^F$ . Сравнение расчетной концентрационной зависимости анизотропии с измеренной экспериментально позволяет этот параметр определить.

### Основные положения главы 3

При достаточно большой концентрации оптических центров происходят разнообразные процессы трансформации возбуждений, которые во многом определяют параметры материалов фотоники. Среди этих процессов наиболее важна передача возбуждений, частными случаями которой являются ап-конверсия и миграция возбуждений.

Для количественного описания экспериментов, в которых проявляется передача возбуждений, оказался эффективным подход, основанный на рассмотрении системы балансных уравнений. При таком подходе задача сводится к рассмотрению системы энергетических уровней и вероятностей всевозможных переходов между ними. Составляется система дифференциальных уравнений первого порядка для населённостей уровней. Число уравнений равно числу рассматриваемых уровней. Учитываются как излучательные, так и безызлучательные переходы, а также переходы с поглощением света. Скорости переходов между уровнями фигурируют в качестве параметров. В пособии приведены

примеры использования метода балансных уравнений для количественного описания влияния миграции возбуждений на спектры люминесценции – спектральной миграции. Сущность этого явления состоит в том, что в случае неоднородного уширения миграция возбуждений в пространстве сопровождается изменением распределения центров по энергии метастабильного уровня, что наблюдается по изменению спектра люминесценции. В результате сравнения расчетных спектров с экспериментальными удалось определить средние значения скорости миграции возбуждений для ряда стёкол с различной концентрацией ионов  $\text{Yb}^{3+}$ .

Однако, метод балансных уравнений при описании процессов передачи возбуждений в материалах не учитывает очень важной особенности явлений. Дело в том, что согласно микроскопической теории вероятность процесса передачи для пары центров убывает с увеличением расстояния  $R$  между центрами как  $R^{-s}$ , где параметр  $s$  может принимать значения 6,8,10. В реальном материале встречаются разнообразные расстояния между центрами и, следовательно, вероятность передачи для разных пар изменяется в очень широком диапазоне.

Это приводит к необходимости введения существенных поправок в балансных уравнениях. Например, при описании с помощью балансных уравнений кинетики спектральной миграции после импульсного возбуждения оказалось, что скорость миграции не является постоянным параметром, а зависит от времени. Это естественно объясняется тем, что в начале затухания люминесценции возбуждения переносятся в парах, где центры разделены небольшим расстоянием  $R$  и скорость миграции велика. На конечной стадии затухания, наоборот, возбуждения переносятся только в парах, где центры разделены большим расстоянием, так как в парах с малым  $R$  перенос уже произошел на ранней стадии.

Количественное описание результатов эксперимента и макроскопических параметров должна дать последовательная аналитическая теория, базирующаяся на соотношениях микроскопической теории для пары центров. Но такая теория в настоящее время существует только для отдельных, простейших случаев. Возможное решение проблемы может дать статистическое моделирование передачи возбуждений методом Монте-Карло.

В пособии метод Монте-Карло применялся для моделирования передачи возбуждений при анализе трёх явлений: (1) спектральной миграции, (2) ап-конверсии и (3) концентрационной деполяризации.

Суть алгоритма имитации спектральной миграции состояла в следующем. В кубе случайным образом размещались точки, изображающие оптические центры, которым присваивались значения энергии перехода в соответствии со случайной выборкой из распределения, имитирующего неоднородный контур. Предполагалось,

что в начале элементарного испытания возбуждён один случайный центр. По формуле микроскопической теории для пары центров вычислялись вероятности всех возможных переходов на другие центры. Сумма этих вероятностей плюс вероятность излучения нормировалась на единицу. Очередное случайное число из интервала (0,1) определяло судьбу возбуждения – излучение, или переход на новый определённый центр. Во втором случае вся процедура повторялась для нового центра.

Алгоритм имитации ап-конверсии отличался от описанного выше алгоритма тремя особенностями. Во-первых, кроме процессов миграции и излучения учитывалась ап-конверсия. Во-вторых, в ходе модельного эксперимента поддерживалась постоянная заданная концентрация возбуждений. В-третьих, случайное число определяло не только тип процесса (излучение, миграцию, ап-конверсию), но и номер возбуждения, участвующего в этом процессе.

Алгоритм имитации поляризованной люминесценции учитывал изменение направления дипольного момента оптического перехода при миграции.

Наиболее важный и неожиданный результат имитации спектральной миграции состоял в обнаружении того, что при температуре жидкого гелия возбуждение до излучения успевает сделать не более одного миграционного перехода на соседний центр (одного «скачка»). Учёт такого «односкачкового» приближения позволил существенно продвинуться как в разработке аналитической теории процесса, так и в обработке экспериментальных данных. В частности, была определена зависимость скорости миграции от энергетического зазора между положениями метастабильного уровня донора и акцептора.

Имитация ап-конверсии обнаружила зависимость макропараметра, характеризующего скорость ап-конверсии в балансном уравнении, от накачки и от времени регистрации после импульсного возбуждения.

## **Заключение**

Приведённые в настоящем пособии примеры свидетельствуют о том, что методы статистического моделирования позволяют продвинуться в понимании природы структуры и свойств оптических материалов фотоники, когда другие подходы малоэффективны.

Несомненно, всегда актуальной задачей является поиск такой модели и такого набора параметров, которые наилучшим образом описали бы экспериментальные данные, иными словами, – поиск решения обратной спектроскопической задачи. Основная трудность при этом состоит в установлении того, какое решение является более правильным среди множества возможных. В каждом конкретном случае такое установление требует чрезвычайно большого объема исследования, ввиду того, что как

при построении статистических моделей, так и при расчетах на их основе свойств материалов, используется много параметров и несколько приближений.

Однако, автор пособия считает, что использование статистических моделей не ограничивается указанной выше главной и, к сожалению, труднодостижимой целью. Несомненную пользу приносит исследование самих моделей.

Оказалось, что оно способно приводить к получению новых и в значительной степени неожиданных результатов.

К таким результатам может быть отнесено получение тетраэдрической координации стеклообразующих катионов при расчетах по методам молекулярной динамики и Монте-Карло в рамках чисто ионной модели (п. 2.3,2.4). До этих результатов считалось, что объяснение тетраэдрической координации с необходимостью требует учета ковалентной связи.

Другим неожиданным результатом статистического моделирования, который после того, как он был получен, стало необходимо учитывать при анализе спектров, явилось обнаружение универсальных свойств штарковской структуры неоднородного ансамбля центров, отличных от свойств отдельных центров в кристаллах. Можно думать, что дальнейшие исследования расширит список таких свойств, приведённый в п.2.7.

Чрезвычайно важным как для экспериментальных, так и для теоретических исследований спектральной миграции явился неожиданный вывод моделирования о реализации односкачкового приближения в экспериментах, проводимых при гелиевой температуре (п. 3.5).

Моделирование в некоторых случаях может рассматриваться как альтернатива реального эксперимента. В докладе на 15 Международном конгрессе по стеклу, который назывался «Новые методы получения стекла» японский профессор Сога рассматривал симуляцию структуры стекла методом молекулярной динамики в одном ряду с новыми экспериментальными методами.

Возможности модельного эксперимента иногда оказываются шире, чем у реального. Примером может служить исследование эха гашения, описанные в п. 2.4. Автор полагает, что проведение компьютерных экспериментов такого рода является наиболее перспективным направлением развития статистического моделирования материалов фотоники.

## Литература

1. Бордовский Г.А., Кондратьев А.С., Чоудери А.Д.Р. Физические основы математического моделирования : учеб. пособие для вузов. - (Высшее профессиональное образование). М. : Академия. 2005, с.320.
2. Самарский А.А. Математическое моделирование: Идеи. Методы. Примеры. М.: Наука. Физматлит 1997.
3. Гмурман В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика. Учебное пособие – М: Высшее образование, 2006. – 575 с.
4. Х.Гулд, Я.Тобочник. Компьютерное моделирование в физике. В 2-ух томах, Москва, Мир, 1990.
5. Соболев И.М. Метод Монте-Карло, Наука
6. Д.Хеерман. Методы компьютерного эксперимента в статистической физике. Перевод с англ., "Наука", Москва, 1990.
7. Эфрос А.Л. Решение задачи узлов методом Монте-Карло [web.edu.ioffe.ru/register/?doc=efros/4](http://web.edu.ioffe.ru/register/?doc=efros/4)
8. Фельц А. . Аморфные стеклообразующие системы М.: Мир. 1986. - 556 с.
9. Мазурин О.В. Стеклование. Л.: Наука, 1981. - 158 с.
- 10.. Лeko В.К., Мазурин О.В. Свойства кварцевого стекла. Л.: Наука, 1985. - 165 с.
11. А.Полинг Общая химия, Мир, М: 1974, - 845 с.
12. Дж. Займан Модели беспорядка., Мир: 1982, -560 с.
13. Ф. Либау Структурная химия силикатов М: Мир, 1988,-410с.
14. К.Биндер, Д.Хеерман. Моделирование методом Монте-Карло в статистической физике. Перевод с англ., "Наука", Москва, 1995.
15. N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A., H., Teller, E. Teller Equation of state calculations by fast machines J. Chem. Phys., v.41, N 6, 1953, p.1087.
16. S.A. Brower, M. J. Weber Monte Carlo simulation of  $\text{Eu}^{3+}$  - doped  $\text{BeF}_2$  glass Phys. Rev. Lett, v.45, N 6, 1980, 460-463.
17. S.A. Brower The glass transition of  $\text{BeF}_2$ : A Monte Carlo study J. Chem Phys. v. 72, N 8, 1980, 4264-4277.
18. А.П. Зенков, А.К. Пржевуский Моделирование оптических центров  $\text{Yb}^{3+}$  в силикатном стекле методом Монте-Карло Физ. твёрдого тела 1986, т 26. №6, с.1753-1759.
19. L.V.Woodcock, C.A. Angell, P.Cheeseman Molecular dynamics studies of the vitreous state: Simple ionic systems and silica J Chem. Phys. V.65, N 4, 1976, 1565- 1577.

20. S.H. Garofalini Molecular dynamics simulation of the frequency spectrum of amorphous silica J. Chem. Phys.v 76 N16, 1982, p 3189-3193.
21. T.F.Soules A molecular dynamic calculation of the structure of sodium silicate glasses J. Chem. Phys. V.71,n.11, 1979, p. 4570 -4 578.
22. С.Р.Нагель, Г.С. Грест,А. Рахман Эхо гашения Физика за рубежом 1985, серия А Сборник статей М:Мир, с33-62.
- 23.Бокий Кристаллохимия
- 24.J.D. Bernal The stucture of liquids Proc. Roy. Soc v.280, N1382, 1964, p.299-322.
25. С. Н. Bennet Serially deposited amorphous aggregates of hard spheres J. Appl. Phys. V.43, N 6, 1972, p.564-570.
26. А.К. Пржевуский Моделирование структуры люминесцентных центров редкоземельных элементов в активированных стёклах Изв. АН СССР, сер. физ. т. 49, №10, 1985, с.1880-1884.
- 27.П. Дин Колебательные спектры неупорядоченных систем. Численные результаты. Сборник статей: Вычислительные методы в теории твёрдого тела М: Мир, 1975 209-299.
- 28.R.L.C. Vink, G.T. Barkema Large well-relaxed models of vitreous silica, coordination numbers and entropy Phys. Rew. **В 67** 245201 (2003).
- 29.. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М.: Наука, 1976. 266 с.
- 30.Пржевуский А.К. Неоднородная структура спектров стёкол, активированных ионами редкоземельных элементов. // Спектроскопия кристаллов. Л.: Наука, 1978, С. 96-108.
- 31.Weber M.J., Laser excited fluorescence spectroscopy in glass. // Laser Spectroscopy of Solids, New York, Springer, 1981, P. 189-239.
32. Пржевуский А.К. Универсальные особенности штарковской структуры в спектрах стёкол, активированных ионами РЗЭ. // Физ. и хим. стекла. 1996, Т. 22, N 4, С. 426-434.
- 33.. Кипперт Д. Неорганическая стереохимия. М.: Мир, 1985. 280 с.
- 34.. Тот Л.Ф. Расположения на плоскости, на сфере и в пространстве. М.: Гос. из-во физ-мат. лит., 1958 363 с.
- 35.Каева Е.С., Пржевуский А.К. Макро- и микронапряжения в кристаллах флюорита // Оптический журнал, 2003. Т. 70. №11. С.68–72.
- 36.Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.Л. Л., Наука,1977, 311.

37. Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах физ. мат., Наука, 1978, 383 с.
38. Basiev T., Malyshev V., and Przhevuskii A. Spectral migration of excitations in rare-earth activated glasses; pp. 275-342 in Spectroscopy of solids containing rare earth ions, Edited by A. A. Kaplyanskii and R. M. Macfarlane. North-Holland, 1987.
39. Басиев Т.Т., Малышев В.А., Пржевуский А.К. Спектральная миграция возбуждений в активированных стёклах В сб, «Кинетическая лазерно флюоресцентная спектроскопия лазерных кристаллов М: Наука (Тр.ИОФАН,Т 46) СС. 86-136.
- 40.. Феофилов П.П. “Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов”. М., ГИФМЛ, 1959, 288 стр.

## Приложение Расчёт поля лигандов и штарковских расщеплений

Воздействие лигандов на состояния РЗ иона рассматривается в рамках теории возмущений для вырожденных уровней. При этом возмущение представляется в виде разложения по сферическим функциям, в котором в случае рассмотрения штарковских расщеплений достаточно ограничиться значениями  $n=2, 4, 6$  :

$$\hat{V} = \sum_{n=2,4,6} \cdot \sum_{m=-n}^{m=n} B_n^m \cdot \sum_i C_{nm}(\theta_i, \varphi_i) \quad (\text{П.1})$$

Здесь  $B_n^m$  - параметры поля лигандов;  $\theta_i, \varphi_i$  - угловые координаты 4f электрона;  $i$  - номер 4f электрона,  $C_{nm}(\theta_i, \varphi_i)$  - сферические функции, связанные с обычной формой  $Y_{nm}$  соотношением:

$$C_{nm} = [4\pi / (2n + 1)]^{1/2} Y_{nm} \quad (\text{П.2})$$

Параметры поля лигандов  $B_n^m$  вычисляются по значениям координат атомов, составляющих ближайшее окружение РЗ иона.

Практические расчёты по вычислению матричных элементов возмущения сильно упрощаются при использовании метода «эквивалентных операторов» Стивенса [П 1, П 2]., в котором сферические функции заменяются их линейными комбинациями и выражение (П.1) переписывается в виде:

$$\hat{V} = \sum_{n=2,4,6} \cdot \sum_{m=-n}^{m=n} \varepsilon_n A_n^m \hat{O}_n^m(\theta_i, \varphi_i) \quad (\text{П.3})$$

Здесь  $\hat{O}_n^m$  – «эквивалентные операторы». Полные таблицы матричных элементов этих операторов, вычисленные для состояний с определёнными значениями  $J$  и  $J_z$ , приведены в книгах [П 2].

$A_n^m$  – вещественные параметры кристаллического поля. Они связаны простыми соотношениями с параметрами  $B_n^m$ .

$\varepsilon_n$  – приведённые матричные элементы (коэффициенты Стивенса), в которых заключена специфика рассматриваемого атомного состояния. Для большинства уровней всех редкоземельных ионов численные значения этих параметров приведены в книге [1].

При использовании выражения (П.3) для анализа экспериментальных данных по штарковской структуре кристаллов параметры кристаллического поля  $A_n^m$ , обычно, находятся путём подгонки расчёта с экспериментом. Для симметричных центров это удаётся сделать

однозначно, так как число штарковских энергий существенно превышает число параметров  $A_n^m$ .

При моделировании параметры кристаллического поля  $A_n^m$  (или  $B_n^m$ ) приходится рассчитывать на основе микроскопической модели воздействия лигандов на состояния РЗ ионов. В случае, если воздействие окружения на состояния РЗ ионов является исключительно кулоновским, явное выражение для параметров  $A_n^m$  имеет следующий вид:

$$A_n^m(Q) = -s_{nm} (1 - \sigma_n) e^2 \langle r^n \rangle \sum_j \frac{Q_j}{R_j^{n+1}} Z_{nm}(\vartheta_j, \Phi_j) \quad (\text{П.4})$$

Здесь  $R_j, \vartheta_j, \Phi_j$  - сферические координаты  $j$ - того иона матрицы:  $Q_j$  - заряд  $j$ - того иона в единицах заряда электрона « $e$ »:  $\langle r^n \rangle$  - среднее значение  $n$ - ной степени радиуса  $4f$  - электрона:  $\sigma$  - константа, введённая для учёта экранировки электростатического поля, действующего на  $4f$  - электроны;  $s_{nm}$  - числовые коэффициенты [П 2].

$Z_{nm}(\vartheta_j, \Phi_j)$  - тессеральные гармоники, которые связаны с сферическими функциями  $C_{nm}$  следующим образом:

$$\begin{aligned} Z_{nm} &= C_{n-m} + (-1)^m C_{nm}, m > 0 \\ Z_{nm} &= -i[C_{n-m} - (-1)^m C_{nm}], m < 0 \\ Z_{n0} &= C_{n0} \end{aligned} \quad (\text{П5})$$

Параметры поля лигандов  $B_n^m$  преобразуются при вращении системы координат как компоненты неприводимых тензоров второго, четвёртого и шестого рангов. Их усреднение по ансамблю неоднородных центров, где нельзя выбрать одинаковым образом локальные системы координат, не имеет смысла. Поэтому в качестве средних характеристик поля лигандов целесообразно использовать квадратичные инварианты соответствующих тензоров [П 3].

$$I_n = \left( \sum_m (-1)^m B_n^m \cdot B_n^{-m} \right)^{1/2} \quad (\text{П6})$$

Для расчётов параметров  $B_n^m$ , инвариантов  $I_n$ , штарковских расщеплений и спектров последовательно рассматривались два варианта модели поля лигандов: (а) кулоновская модель и (б) суперпозиционная модель, предполагающая, что воздействие лигандов на РЗ ион сводится к перекрыванию их оболочек с  $4f$  оболочкой [П 4].

### Литература к приложению

- П1 Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс. 2-е изд. – М: Наука, 1972. – 672 с.
- П2 Кустов Е.Ф., Бандуркин Г.А., Муравьев Э.Н., Орловский В.П. п3. Электронные спектры соединений редкоземельных элементов, М.: Наука, 1984, 304 с.
- П3 Пржеvusкий А.К., Инвариантные параметры и статистическое моделирование оптических центров РЗЭ в стёклах В сб. «Спектроскопия кристаллов» Л.: Наука, 1983, С. 82-95.
- П4 Newman D.J. Theory of lanthanide crystal fields Advances in Pysics, 1971, v.20, p.197-256/

Александр Кириллович Пржевуский

ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ:  
МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И  
ПРОЦЕССОВ

Учебное пособие

В авторской редакции

Компьютерная верстка  
Заведующая РИО

А.Л.Дубовиков  
Н.Ф.Гусарова

---

Редакционно-издательский отдел СПб ГУИТМО  
Лицензия ИД №00408 от 05.11.99. Отпечатано на ризографе. Тираж 100  
экз. Заказ №1075.

Подписано в печать XX.XX.08

**Редакционно-издательский отдел**  
Санкт-Петербургского государственного  
университета информационных  
технологий, механики и оптики  
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

