

Opis od podstaw czynników klasycznych i kwantowych do niskotemperaturowego poszerzenia pasm wzbudzenia w $Ca_3Sc_2Ge_3O_{12}$ domieszkowanym Ce^{3+}

Dr Andrii Shyichuk

Uniwersytet Wrocławski

Andrii Shyichuk[1], Fabio Piccinelli[2], Jumpei Ueda[3], Marco Bettinelli[2], Eugeniusz Zych[1]

[1] Faculty of Chemistry, University of Wrocław, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland
[2] Luminescent Materials Laboratory, DB, University of Verona, and INSTM, UdR Verona, Strada Le Grazie 15, 37134 Verona, Italy
[3] Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST), Asahidai, Nomi, Ishikawa 923-1292, Japan

W niniejszej pracy zastosowaliśmy znane techniki obliczeń *od podstaw* (*ab initio*) takie jak teoria funkcjonału gęstości (DFT) dla komórki krystalograficznej oraz wielokonfiguracyjne obliczenia dla zanurzonych klastrów (ang. *emdedded cluster*), w celu opisu szerokiego, niskotemperaturowego pasma wzbudzenia w granacie $Ca_3Sc_2Ge_3O_{12}$ domieszkowanym jonami Ce^{3+}. Obliczenia metodami RASSCF/CASPT2 są spójne z wynikami analizy teorii grup dotyczącej rozszczepienia poziomów 5d jonu Ce^{3+} oraz wykazują silne zniesienie degeneracji poziomów Starka ^2F_J. Trzy najniższe poziomy Starka dla multipletu $^2F_{5/2}$ są położone tuż obok 3 z 4 poziomów Starka multipletu $^2F_{7/2}$ – leżą one nie wyżej niż 600 cm^{-1} od stanu podstawowego. Najwyższy poziom $^2F_{7/2}$ znajduje się około 2500 cm^{-1} nad stanem podstawowym. Te siedem poziomów wykazują nieznacznie odmienne reakcje na deformacje geometrii otoczenia jonu, co skutkuje zmiennymi różnicami energii między nimi.

Szerokość połówkowa (FWHM) modelowanego pasma wzbudzenia z maksimum w okolicach 420 nm przekracza 2000 cm^{-1} w temperaturze 10 K. W celu zamodelowania odpowiadającego temu poszerzenia dynamicznego konieczne było skonstruowanie odpowiedniej deformacji otoczenia domieszki. W tym celu wykorzystaliśmy izowalentne podstawienia w komórce elementarnej (np. La^{2+} lub Ba^{2+} zamiast Ca^{2+}), optymalizację geometrii metodą DFT oraz liniową interpolację otrzymanych układów geometrycznych. Zamodelowano i przeanalizowano zarówno rolę ruchu atomów klastra CeO_8, jak i zniekształceń geometrycznych pobliskich jednostek GeO_4. Otrzymany wynik jest bardzo bliski klasycznej koncepcji mody oddechowej (ang. *breathing mode*), uzyskiwanej poprzez skalowanie otoczenia koordynacyjnego – występują w nim jednak pewne subtelne różnice o szczegółowym znaczeniu fizykochemicznym. Na koniec wykazano, że kwantyzacja tego złożonego ruchu oscylacyjnego typu „oddechowego" jest głównym (w 10 K) czynnikiem decydującym o szerokości obserwowanego pasma, ponieważ ruch o charakterze klasycznym po prostu nie charakteryzuje się niezbędną do otworzenia tej szerokości amplitudą.