

ОПИСАНИЕ ШТАРКОВСКОЙ СТРУКТУРЫ ИОНА Tm^{3+} В $LiYF_4$ С УЧЕТОМ МЕЖКОНФИГУРАЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Корниенко А.А., Фомичева Л.А., Дунина Е.Б.
Витебский государственный технологический университет
210035, Витебск, Беларусь

Выполнено описание штарковской структуры иона Tm^{3+} в $LiYF_4$ с учетом межконфигурационного взаимодействия и определены параметры четного и нечетного кристаллического поля, а также параметры ковалентности. Затем на основе полученных результатов выполнен расчет параметров интенсивности.

Кристалл $LiYF_4:Tm^{3+}$ был выбран по следующим соображениям: 1) известны экспериментальные значения энергии штарковских уровней, 2) при кристаллическом расщеплении мультиплеты не перекрываются, 3) в работах [1,2] было показано, что удовлетворительного описания штарковской структуры можно достичь только при учете влияния возбужденных конфигураций.

Для учета влияния межконфигурационного взаимодействия на штарковское расщепление мультиплетов используется следующий гамильтониан [3]:

$$H_{CF} = \sum_{\substack{\gamma LS \\ JM}} E_{\gamma J} |\gamma[LS]JM\rangle \langle \gamma[LS]JM| + \\ + \sum_{k=2,4,6} \sum_q \underbrace{\left[B_q^k + (E_{\gamma J} + E_{\gamma'J'} - 2E_f^0) \tilde{G}_q^k \right]}_{\tilde{B}_q^k} C_q^k, \quad (1)$$

где $E_{\gamma J}$ – энергия мультиплета $|\gamma[LS]J\rangle$, $C_q^k = \sum_{i=1}^N c_q^k(\vartheta_i, \varphi_i)$ сферический тензор ранга k , действующий на угловые переменные f – электронов, E_f^0 – центр тяжести энергии $4f^N$ конфигурации, \tilde{G}_q^k – параметры, обусловленные межконфигурационным взаимодействием. Это приближение промежуточного по силе межконфигурационного взаимодействия. В нем учитывается, что действие возбужденных конфигураций на мультиплет тем больше, чем меньше энергетический зазор между ними. В результате параметры \tilde{B}_q^k линейно зависят от энергии мультиплетов.

Определяющий вклад в параметры \tilde{G}_q^k дает возбужденная конфигурация типа $4f^{N-1}5d$ и конфигурации с переносом заряда [4]. Величину вклада возбужденной конфигурации $4f^{N-1}5d$ можно оценить по формуле [4]:

$$\tilde{G}_q^k(d) = -\frac{2k+1}{2\langle f||C^k||f\rangle} \sum_{p',p''} \sum_{t',t''} (-1)^q \begin{pmatrix} p' & p'' & k \\ t' & t'' & -q \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{Bmatrix} p' & p'' & k \\ f & f & d \end{Bmatrix} \langle f||C^{p'}||d\rangle \langle d||C^{p''}||f\rangle \frac{B_i^{p'}(d)}{\Delta_{df}} \frac{B_i^{p''}(d)}{\Delta_{df}}. \quad (2)$$

Здесь $\langle f||C^k||f\rangle$, $\langle f||C^{p'}||d\rangle$ и $\langle d||C^{p''}||f\rangle$ – приведенные матричные элементы одноэлектронного сферического тензора, которые не обращаются в нуль только для четных

$f + k + f$, $f + p' + d$ и $f + p'' + d$, Δ_{df} – энергетический зазор между возбужденной $4f^{N-1}5d$ и основной $4f^N$ конфигурациями трехвалентного иона, $B_i^p(d)$ – параметры кристаллического поля нечетной симметрии.

Величина наиболее существенных вкладов в \tilde{G}_q^k от процессов с переносом заряда задается выражением [4]:

$$\tilde{G}_q^k(\text{cov}) = \sum_b \tilde{J}^k(b) C_q^{k*}(\Theta_b \Phi_b), \quad (3)$$

где под b подразумевается суммирование по лигандам ближайшего окружения, Θ_b , Φ_b – сферические углы, фиксирующие направление на лиганд b , а для параметров $\tilde{J}^k(b)$ удобно использовать приближенные выражения [5]:

$$\begin{aligned} \tilde{J}^2(b) &\approx \frac{5}{28} [2\lambda_{\sigma f}^2 + 3\lambda_{\pi f}^2], \\ \tilde{J}^4(b) &\approx \frac{3}{14} [3\lambda_{\sigma f}^2 + \lambda_{\pi f}^2], \\ \tilde{J}^6(b) &\approx \frac{13}{28} [2\lambda_{\sigma f}^2 - 3\lambda_{\pi f}^2]. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь $\lambda_{if} = \gamma_{if} + S_{if}$ ($i = \sigma, \pi$), где γ_{if} – параметр ковалентности соответствующий перескоку электрона из i -оболочки лиганда в f -оболочку Ln^{3+} -иона, S_{if} – интеграл перекрывания.

В приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия эффективный оператор силы линии межмультиплетных электрических дипольных переходов имеет вид [6]:

$$S_{JJ'}^{ed} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \underbrace{\Omega_k [1 + 2R_k (E_{\gamma J} + E_{\gamma' J'} - 2E_f^0)]}_{\tilde{\Omega}_k} \langle \gamma[LS]J \| U^k \| \gamma'[L'S']J' \rangle^2 + \quad (5)$$

+ члены нечетных рангов,

где

$$\Omega_k = \frac{1}{(2k+1)e^2} \sum_{p,t} |S_t^{(1k)p}(d) + S_t^{(1k)p}(\text{cov})|^2, \quad (6)$$

$$R_k = \frac{1}{4\Delta_{df}} \frac{\sum_{p,t} [S_t^{(1k)p}(d) (S_t^{(1k)p}(d) + S_t^{(1k)p}(\text{cov}))^* + \text{Э.С.}]}{\sum_{p,t} |S_t^{(1k)p}(d) + S_t^{(1k)p}(\text{cov})|^2}, \quad (7)$$

$\langle \gamma[LS]J \| U^k \| \gamma'[L'S']J' \rangle$ – приведенный матричный элемент единичного тензора U^k , вычисленный на функциях в приближении свободного иона.

Величина параметров $S_t^{(1k)p}(d)$ определяется примесью конфигураций противоположной четности $4f^{N-1}5d$ [6]:

$$S_t^{(1k)p}(d) = 2|e| \frac{B_t^p(d)}{\Delta_{df}} \frac{2k+1}{\sqrt{2p+1}} \begin{Bmatrix} 1 & k & p \\ f & d & f \end{Bmatrix} \langle f \| C^p \| d \rangle \langle d \| C^1 \| f \rangle \langle r_{df} \rangle, \quad (8)$$

где $\langle r_{df} \rangle$ вычисляется на функциях $4f$ - и $5d$ - электронов Ln^{3+} - иона:

$$r_{df}^{3+} = \int_0^\infty R_{4f}^* r^3 R_{5d} dr, \quad (9)$$

Параметры $S_t^{(1k)p}(\text{cov})$ зависят от примеси конфигураций с переносом заряда. Из всех возможных механизмов переноса заряда определяющий вклад дают процессы по следующей виртуальной схеме [7]: электроны с лиганда перескакивают в $4f$ - оболочку Ln^{3+} - иона, при этом Ln^{3+} - ион превращается в Ln^{2+} - ион. Далее происходит взаимодействие $4f$ - электронов через дипольный момент с пустыми $5d$ - состояниями и их частичное заполнение. Завершается процесс возвратом электрона из $5d$ - состояния на лиганд. Величину вкладов от таких процессов можно вычислить по приближенным формулам [5]:

$$S_t^{(1k)p}(\text{cov}) = \sum_b S^{(1k)p}(b) C_t^p(\Theta_{ab}, \Phi_{ab}) \quad (10)$$

и

$$S^{(1k)p}(b) \approx -27|e| \langle r_{df} \rangle (2k+1) \sqrt{2p+1} \sum_q (-1)^q \begin{Bmatrix} 1 & k & p \\ -q & q & 0 \end{Bmatrix} \times \left\{ \begin{Bmatrix} f & k & f \\ -q & q & 0 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} f & 1 & d \\ -q & q & 0 \end{Bmatrix} \lambda_{\sigma f}^2 + \right. \\ \left. + \left[\begin{Bmatrix} f & k & f \\ -(q+1) & q & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} f & 1 & d \\ -(q+1) & q & 1 \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} f & k & f \\ -(q-1) & q & -1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} f & 1 & d \\ -(q-1) & q & -1 \end{Bmatrix} \right] \lambda_{\pi f}^2 \right\} \quad (11)$$

Из (2)-(4) и (8), (10), (11) видно, что поправки к энергии штарковских уровней от межконфигурационного взаимодействия и параметры интенсивности межмультиплетных электрических дипольных переходов взаимосвязаны.

Выполненные расчеты показали, что применение гамильтониана кристаллического поля в приближении промежуточного по силе межконфигурационного взаимодействия (1) позволило улучшить описание штарковской структуры мультиплетов иона Tm^{3+} в LiYF_4 и уменьшить на 12% среднеквадратичное отклонение теоретических данных от экспериментальных. Вычисленные на основе анализа штарковской структуры параметры интенсивности удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями.

Результаты расчетов позволяют также сделать вывод, что корреляция между интенсивностями электрических дипольных переходов и тонкими деталями штарковской структуры мультиплетов редкоземельных ионов действительно существует и количественно достаточно адекватно воспроизводится формулами (1)–(5).

Литература

1. А.А.Корниенко, А.А.Каминский, Е.Б.Дунина. ЖЭТФ **116**, 6, 2087 (1999)
2. А.А.Корниенко, Е.Б.Дунина. Опт. и спектр. **97**, 1, 75 (2004).
3. А.А.Корниенко, Е.Б.Дунина. Письма в ЖЭТФ. **59**, 6, 385 (1994).
4. D.Garcia, M.Faucher. J. Chem. Phys. **90**, 10, 5280 (1989).
5. D.Garcia, M.Faucher. J. Chem. Phys. **90**, 12, 7461 (1989).
6. А.А.Корниенко, А.А.Каминский, Е.Б.Дунина. Phys. Stat. Sol. (b) **157**, 1, 267 (1990).
7. А.А.Каминский, А.А.Корниенко, М.И.Чертанов. Phys. Stat. Sol. (b) **134**, 2, 717 (1986).