

ВЛИЯНИЕ МЕЖКОНФИГУРАЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОЛЕ Ln^{3+} -ИОНОВ

А. А. Корниенко^а, А. А. Каминский^{б*}, Е. Б. Дунина^а

^а Витебский государственный университет
210036, Витебск, Белоруссия

^б Институт кристаллографии Российской академии наук
117333, Москва, Россия

Поступила в редакцию 7 апреля 1999 г.

Предложена теория кристаллического поля для Ln^{3+} -ионов, учитывающая различие в действии возбужденных конфигураций на высоко- и низколежащие мультиплеты. Методом эффективного оператора в третьем порядке теории возмущений получен гамильтониан кристаллического поля, который в дополнение к обычным членам содержит зависящие от энергии операторы. Их роль детально обсуждается. Для новых операторов были получены удобные выражения, которые впервые делают возможным определение параметров нечетного кристаллического поля на основе анализа структуры энергетического спектра. Сравнение теории с экспериментом было выполнено для лазерных кристаллов $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}^{3+}$ и $\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$. Учет новых членов гамильтониана кристаллического поля обеспечивает дополнительный сдвиг отдельных уровней в пределах от -40 см^{-1} до 40 см^{-1} и позволяет в ряде случаев не только существенно понизить значение среднеквадратичного отклонения, но также получить правильное расположение уровней.

PACS: 78.20.Bh

1. ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы с ионами трехвалентных лантаноидов (Ln^{3+}) находят широкое применение в качестве активных лазерных сред. Поэтому теоретическое и экспериментальное изучение энергетического спектра и интенсивностных характеристик поглощения и люминесценции таких кристаллов имеет важное значение. Хотя эти кристаллы являются удобными объектами для теоретического рассмотрения (относительно малое влияние кристаллического поля, узкие линии, достаточно большое количество наблюдаемых переходов), тем не менее в одноэлектронном приближении часто не удается добиться желаемой точности описания, а иногда теоретические результаты даже противоречат экспериментальным.

Попытки улучшить описание экспериментальных данных путем добавления электрических дипольных переходов двухчастичных операторов, представляющих различные эффекты электронной корреляции, в одноэлектронный гамильтониан кристаллического поля и одноэлектронный оператор силы линий оказались малоуспешными [1–7]. В этой связи исследования влияния межконфигурационного взаимодействия на состояния f^N -конфигурации кажутся более перспективными.

*E-mail: kaminalex@public.mtu

Дело в том, что используемые обычно для интерпретации оптических спектров одноэлектронный гамильтониан кристаллического поля

$$H_{cf} = \sum_{k,q} B_q^k C_q^k \tag{1}$$

и одноэлектронный оператор силы линий

$$S_{JJ'} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \Omega_k \langle \gamma J \| U^k \| \gamma' J' \rangle^2 \tag{2}$$

были получены в приближении слабого конфигурационного взаимодействия [8–10], когда возбужденные конфигурации действуют в одинаковой степени на различные мультиплеты. Здесь B_q^k — параметры кристаллического поля, C_q^k — сферический тензор, Ω_k — параметры интенсивности и $\langle \gamma J \| U^k \| \gamma' J' \rangle$ — приведенные матричные элементы единичного тензора U^k . В этом приближении наборы параметров B_q^k и Ω_k должны быть едиными для всех мультиплетов f^N -конфигурации.

В действительности энергии мультиплетов редкоземельных ионов имеют такой же порядок величины, как энергии низших возбужденных конфигураций. Таким образом, выполнение условий для реализации приближения слабого конфигурационного взаимодействия маловероятно, и применение уравнений (1) и (2) должно встречать противоречия даже более часто, чем это происходит на самом деле. Поскольку энергетические интервалы между возбужденной конфигурацией и высоко- и низколежащими мультиплетами значительно отличаются друг от друга, возбужденные конфигурации будут влиять на различные мультиплеты в существенно разной степени. Если учесть этот эффект в третьем порядке теории возмущений, то можно получить следующий гамильтониан кристаллического поля [11]:

$$H_{cf} = \sum_{k,q} \underbrace{[B_q^k + (E_J + E_{J'} - 2E_f^0)G_q^k]}_{\tilde{B}_q^k} C_q^k \tag{3}$$

и эффективный оператор силы линий [12]

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

в которых параметры \tilde{B}_q^k и $\tilde{\Omega}_k$ зависят линейно от энергии мультиплетов E_J и $E_{J'}$. Здесь E_f^0 — энергия центра тяжести f^N -конфигурации, G_q^k и R_k — дополнительные параметры, задающие амплитуду межконfigurационного взаимодействия. Приближение такого промежуточного по силе межконfigurационного взаимодействия очевидно будет наиболее адекватным для Ln^{3+} -ионов.

Возбужденные конфигурации актиноидов имеют меньшую энергию, чем соответствующие конфигурации лантаноидов. Поэтому для актиноидов межконfigurационное взаимодействие должно быть более сильным. В приближении сильного конфигурационного взаимодействия в первом порядке теории возмущений был получен следующий гамильтониан кристаллического поля [13]:

$$H_{cf} = \sum_{k,q} \underbrace{\left[B_q^k + \left(\frac{\Delta}{\Delta - E_J} + \frac{\Delta}{\Delta - E_{J'}} \right) \tilde{G}_q^k \right]}_{\overline{B}_q^k} C_q^k \quad (5)$$

и эффективный оператор силы линий электрических дипольных переходов [14, 15]

$$S_{JJ'} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \underbrace{\Omega_k \left[\frac{\Delta}{\Delta - E_J} + \frac{\Delta}{\Delta - E_{J'}} \right]^2}_{\overline{\Omega}_k} \langle \gamma J \| U^k \| \gamma' J' \rangle^2. \quad (6)$$

Здесь Δ — энергия возбужденной конфигурации. В этом случае параметры кристаллического поля \overline{B}_q^k и параметры интенсивности $\overline{\Omega}_k$ зависят от энергии мультиплетов по более сложному закону, чем линейный.

Таким образом, для описания оптических спектров кристаллов, активированных редкоземельными ионами, недавно были предложены эффективные операторы (3)–(6) в приближении промежуточного и сильного конфигурационного взаимодействия. Только при определенных условиях можно ограничиться такой простой тензорной формой эффективных операторов, как (3)–(6). Несмотря на успешное применение выражений (3)–(6) к описанию спектральных свойств ряда систем [12–14, 16], условия их применимости исследованы еще недостаточно. Особенно это касается гамильтониана (3), для которого имеется только предварительное сообщение [11].

Поэтому основная цель этой статьи — детальное исследование условий получения и применения гамильтониана кристаллического поля (3) в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия и его всестороннее тестирование. Для тестирования были выбраны оптические спектры типичных генерирующих ионов Pr^{3+} и Tm^{3+} с хорошо экспериментально установленной штарковской структурой в полях симметрии S_4 и D_2 .

2. ЭФФЕКТИВНЫЙ ГАМИЛЬТониАН

Корректные значения штарковских уровней можно получить в результате диагонализации матрицы гамильтониана (1) в базисе, состоящем из волновых функций основной и всех возбужденных конфигураций. Так как это трудно реализовать на практике, метод эффективного гамильтониана кажется более приемлемым. Эффективный гамильтониан, действуя в модельном пространстве значительно меньшей размерности, имеет такие же собственные значения, как реальный гамильтониан [17]. Эффективный гамильтониан можно легко построить при помощи метода, развитого в [18] для базиса неортогональных функций. С этой целью выпишем наиболее существенные члены из выражения (25) работы [18]:

$$\begin{aligned} \langle n | H_{eff} | n' \rangle = & \langle n | H | n' \rangle + \sum_b \frac{1}{\Delta_{nb}} \langle n | \mathbf{H}_n | b \rangle \langle b | \mathbf{H}_n | n' \rangle - \\ & - \frac{1}{2} \sum_{b, n''} \frac{1}{\Delta_{nb}^2} \left[\langle n | \mathbf{H}_n | b \rangle \langle b | \mathbf{H}_n | n'' \rangle \langle n'' | W | n' \rangle + \langle n | W | n'' \rangle \langle n'' | \mathbf{H}_n | b \rangle \langle b | \mathbf{H}_n | n' \rangle \right] - \\ & - \sum_{b, n''} \frac{1}{\Delta_{nb}} \left[\langle n | \mathbf{H}_n | b \rangle \langle b | n'' \rangle \langle n'' | W | n' \rangle + \langle n | W | n'' \rangle \langle n'' | b \rangle \langle b | \mathbf{H}_n | n' \rangle \right], \quad (7) \end{aligned}$$

где

$$\langle n | H_n | b \rangle = \langle n | H | b \rangle - \langle n | H^0 | n \rangle \langle n | b \rangle,$$

W — потенциал возмущения, H^0 — невозмущенный гамильтониан, n, n', n'' и b обозначают состояния соответственно основной и возбужденных конфигураций, $\Delta_{nb} = E_n - E_b$ — энергия возбуждения.

Метод, развитый в [19, 20], позволяет легко записать выражение (7) через сферические тензоры C_q^k . Основную трудность при этом представляет корректный выбор невозмущенного гамильтониана, который влияет на интерпретацию матричных элементов потенциала возмущения $\langle n | W | n' \rangle$. Существует несколько способов выбора невозмущенного гамильтониана H^0 [21–23]. Здесь применен вариант теории возмущений, основанный на формализме проекционных операторов [24], и следующее определение H^0 [23] через проекционный оператор

$$H^0 = \sum_n \overline{\langle n | H | n \rangle} | n \rangle \langle n | \tag{8}$$

более предпочтительно. В выражении (8) сумма по n и среднее значение $\overline{\langle n | H | n \rangle}$ вычисляются по всем состояниям f^N -конфигурации, поэтому

$$\overline{\langle n | H | n \rangle} \approx \frac{\sum_J (2J + 1) E_J}{\sum_J (2J + 1)} = E_f^0. \tag{9}$$

При таком выборе H^0 энергии всех невозмущенных состояний равны энергии центра тяжести E_f^0 , и в нулевом приближении f^N -конфигурация полностью вырождена. Это справедливо только в центрально-симметричных полях. Следовательно, потенциал возмущения $W = H - H^0$ должен содержать все нецентрально-симметричные взаимодействия, т. е.

а) нецентральную часть кулоновского взаимодействия электронов друг с другом и спин-орбитальное взаимодействие (эти взаимодействия дают главный вклад в энергию мультиплетов);

б) кулоновское взаимодействие электронов примесного иона с электронами лигандов и их ядрами (эти взаимодействия ответственны за образование штарковской структуры мультиплетов).

С этой точки зрения кажется разумным заменить матричный элемент $\langle n | W | n' \rangle$ выражением

$$\begin{aligned} \langle n | W | n' \rangle = & (E_J - E_f^0) \delta_{nn'} + \\ & + \langle n | \sum_{k=2}^6 \sum_{q=-k}^k F_q^k C_q^k + \text{двухчастичные операторы} | n' \rangle, \end{aligned} \tag{10}$$

где E_J — энергия состояния $| n \rangle$. Параметры кристаллического поля F_q^k обусловлены в основном взаимодействиями, перечисленными в пункте б, и эффектами перекрытия волновых функций. Известно, что именно эти взаимодействия дают определяющий вклад в обычные параметры кристаллического поля B_q^k . Следовательно, F_q^k по величине должны быть близки к соответствующим параметрам B_q^k .

Используя аналогичный метод для фрагмента $\langle n | \mathbf{H}_n | b \rangle \langle b | \mathbf{H}_n | n'' \rangle$ из выражения (7), можно легко получить

$$-\frac{1}{2} \langle n | \mathbf{H}_n | b \rangle \langle b | \mathbf{H}_n | n'' \rangle / \Delta_{bn}^2 =$$

$$= \langle n | \sum_{k=2}^6 \sum_{q=-k}^k G_q^k C_q^k + \text{двухчастичные операторы } |n'' \rangle. \quad (11)$$

Здесь параметры G_q^k обусловлены эффектами ковалентности и межконфигурационного взаимодействия.

После подстановки (10) и (11) в (7) и простых преобразований получается следующий эффективный гамильтониан кристаллического поля:

$$\langle n | H_{eff} | n' \rangle = E_J \delta_{nn'} + \langle n | \sum_{k=2}^6 \sum_{q=-k}^k \underbrace{[B_q^k + (E_J + E_{J'} - 2E_f^0) G_q^k]}_{\tilde{B}_q^k} C_q^k | n' \rangle +$$

$$+ \sum_{n''} \langle n | \sum_{k=2}^6 \sum_{q=-k}^k F_q^k C_q^k | n'' \rangle \langle n'' | \sum_{k=2}^6 \sum_{q=-k}^k G_q^k C_q^k | n' \rangle +$$

$$+ \sum_{n''} \langle n | \sum_{k=2}^6 \sum_{q=-k}^k G_q^k C_q^k | n'' \rangle \langle n'' | \sum_{k=2}^6 \sum_{q=-k}^k F_q^k C_q^k | n' \rangle + \dots \quad (12)$$

При описании экспериментальных данных параметры B_q^k , G_q^k и F_q^k можно рассматривать как варьируемые. При этом для уменьшения числа подгоночных параметров целесообразно использовать соотношение $B_q^k = F_q^k$.

Гамильтониан (12) более сложный, чем одноэлектронный гамильтониан (1): его параметры \tilde{B}_q^k являются линейными функциями энергии мультиплетов, и он содержит оператор «квадратичного кристаллического поля» (последние две строки уравнения (12)). Хотя члены, зависящие от энергии, привнесены в (12) из третьего порядка теории возмущений, их роль может оказаться существенной, так как они умножаются на энергию мультиплета, порядок величины которой приблизительно 10000 см^{-1} . Эти члены имеют смысл поправок, зависящих от энергии мультиплетов, к обычным параметрам кристаллического поля.

Из-за энергии центра тяжести E_f^0 происходит однородный сдвиг параметров \tilde{B}_q^k на величину $-2E_f^0 G_q^k$. Этот сдвиг всегда можно компенсировать соответствующим выбором параметров B_q^k . Поэтому при описании экспериментов параметру E_f^0 можно задавать любое удобное значение. В этой работе предполагается, что $E_f^0 = 0$.

Зависящие от энергии мультиплетов вклады в параметры кристаллического поля определяются всеми строками выражения (7) за исключением первой. Следовательно, их амплитуда обратно пропорциональна квадрату энергетической разности между основной и возбужденной конфигурациями. Такая зависимость обуславливает быстрое уменьшение амплитуды вклада с ростом энергии возбуждения. Поэтому только низшие по энергии возбужденные конфигурации будут давать определяющий вклад в параметры G_q^k . В случае f^N -систем к ним относятся конфигурации типа $n f^{N-1}(n+1)d$,

$nf^{N-1}(n+1)g$, $(n+1)p^5nf^{N+1}$ и конфигурации с переносом электронов от лиганда в f -оболочку. Аналитическое выражение для вкладов в G_q^k , обусловленных примесью конфигураций $nf^{N-1}(n+1)d$, $nf^{N-1}(n+1)g$ и $(n+1)p^5nf^{N+1}$, имеет вид

$$G_q^k(l) = (-1)^{l+1} \frac{2k+1}{2\Delta_{f,l}^2 \langle f \| C^k \| f \rangle} \sum_{\substack{k',k'' \\ q',q''}} (-1)^q \begin{pmatrix} k' & k'' & k \\ q' & q'' & -q \end{pmatrix} \times \\ \times \left\{ \begin{matrix} k' & k'' & k \\ f & f & l \end{matrix} \right\} \langle f \| C^{k'} \| l \rangle \langle l \| C^{k''} \| f \rangle B_{q'}^{k'}(l) B_{q''}^{k''}(l), \quad (13)$$

где $l = d, g, p$; $\langle f \| C^k \| l \rangle$ — приведенный матричный элемент сферического тензора C^k , и для параметров кристаллического поля использованы обычные обозначения

$$B_q^k(l) = \langle f | r^k | l \rangle A_{kq}. \quad (14)$$

Выражение для оценки вкладов в G_q^k , обусловленных примесью конфигураций с переносом электрона, можно легко получить с помощью методов, описанных в [19, 25]:

$$G_q^k(cov) = \frac{2k+1}{2 \langle f \| C^k \| f \rangle} \sum_b C_q^{k*}(\Theta_b, \Phi_b) \sum_{m,\zeta} (-1)^{f-m} \begin{pmatrix} f & k & f \\ -m & 0 & m \end{pmatrix} |\lambda_{f\zeta m}|^2. \quad (15)$$

Здесь $C_q^k(\Theta_b, \Phi_b)$ — сферический тензор углов Θ_b и Φ_b , фиксирующих направление от иона-активатора на лиганд b . Параметр ковалентности $\lambda_{f\zeta m}$ соответствует переносу электрона с орбиты ζ лиганда в f -оболочку активатора. Таким образом, параметр λ содержит информацию о делокализации электронов. Вероятно, аналогичный механизм делокализации электронов исследован в работе [26], но без учета спин-орбитального взаимодействия и только для случая кристаллических полей кубической симметрии.

3. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

3.1. LiYF₄:Pr³⁺

Детальное изучение системы LiYF₄:Pr³⁺ (симметрия S_4) в приближении слабого конфигурационного взаимодействия (1) было выполнено в [27] и там было установлено, что порядок расположения вычисленных уровней энергии, соответствующих экспериментальным уровням с $E = 5201$ и 5221 см^{-1} мультиплета 3F_2 , 7105 и 7116 см^{-1} мультиплета 3F_4 , 10112 и 10217 см^{-1} мультиплета 1G_4 , 16740 и 16810 см^{-1} мультиплета 1D_2 , инвертирован. Кроме того, вычисленное расщепление мультиплета 1G_4 получилось в 1.5 раза меньше измеренного в эксперименте.

Результаты расчетов, выполненных в этом приближении нами, приведены в столбце a табл. 1. Немного другое, чем в [27], значение среднеквадратичного отклонения обусловлено другим способом выбора центроидов (энергии центра тяжести) для мультиплетов. Центроиды выбирались таким образом, чтобы сумма отклонений теоретических значений от экспериментальных для самого верхнего и самого нижнего уровня каждого мультиплета была равна нулю.

Таблица 1

Сравнение экспериментальных [27] и вычисленных уровней энергии и неприводимых представлений Γ_i иона Pr^{3+} в LiYF_4

Мультиплет SLJ	Эксперимент [27]		Расчет в приближении межконфигурационного взаимодействия			
			a) слабого (1)		b) промежуточного (12)	
	Γ	$E, \text{см}^{-1}$	Γ	$E, \text{см}^{-1}$	Γ	$E, \text{см}^{-1}$
3H_4	2	0	2	8.2	2	-4.7
	3,4	79	3,4	85.3	3,4	79.9
	—	—	1	217.9	1	236.3
	1	220	1	219.0	1	237.2
	3,4	496	3,4	487.8	3,4	500.7
	—	—	1	512.5	1	512.5
	—	—	2	514.5	2	540.5
	3H_5	1	2253	1	2244.9	1
3,4		2272	3,4	2253.8	3,4	2245.1
2		2280	2	2275.6	2	2252.8
1		2297	1	2276.7	1	2278.0
3,4		2341	3,4	2326.3	3,4	2327.1
2		2549	2	2557.1	2	2565.7
—		—	1	2578.7	1	2566.7
—		—	3,4	2597.8	3,4	2597.8
3H_6	2	4314	2	4321.4	2	4301.5
	3,4	4394	3,4	4421.0	3,4	4410.6
	—	—	1	4441.7	1	4433.8
	—	—	2	4470.5	2	4479.6
	3,4	4454	3,4	4487.9	3,4	4479.6
	1	4486	1	4523.0	1	4539.8
	2	4557	2	4570.2	2	4562.0
	—	—	1	4891.2	1	4890.6
	3,4	4907	3,4	4894.1	3,4	4900.7
	2	4945	2	4937.6	2	4957.5
3F_2	—	—	1	5171.3	1	5162.0
	2	5201	2	5247.4 ^b	2	5227.7
	3,4	5221	3,4	5230.2 ^b	3,4	5227.7
	2	5342	2	5332.8	2	5315.3
3F_3	3,4	6481	3,4	6463.9	3,4	6447.1
	2	6521	2	6512.6	2	6499.2
	1	6586	1	6547.9	1	6553.9
	3,4	6671	3,4	6659.0	3,4	6652.5
	2	6686	2	6703.1	2	6719.9

Таблица 1

Продолжение

Мультиплет <i>SLJ</i>	Эксперимент [27]		Расчет в приближении межконфигурационного взаимодействия			
			а) слабого (1)		б) промежуточного (12)	
	Г	<i>E</i> , см ⁻¹	Г	<i>E</i> , см ⁻¹	Г	<i>E</i> , см ⁻¹
³ F ₄	1	6920	1	6898.3	1	6883.1
	3,4	6942	3,4	6905.1	3,4	6904.1
	2	6983	2	6943.0	2	6950.7
	1	7105	1	7120.1 ^b	1	7119.7
	2	7116	2	7109.7 ^b	2	7136.5
	3,4	7142	3,4	7129.3	3,4	7154.2
¹ G ₄	1	7220	1	7241.7	1	7256.9
	1	9699	1	9702.5	1	9679.5
	3,4	9832	3,4	9802.2	3,4	9809.0
	2	9930	2	9918.0	2	9899.4
	2	10011	2	10007.5	2	10030.5
	3,4	10112 ^a	3,4	10157.2 ^b	3,4	10198.1 ^b
¹ D ₂	1	10217 ^a	1	10126.7 ^b	1	10136.4 ^b
	1	10313 ^a	1	10578.8	1	10643.1
	2	16740	2	16865.6 ^b	2	16757.2
	1	16810	1	16814.5 ^b	1	16814.0
	3,4	17083	3,4	17077.7	3,4	17033.3
	2	17406	2	17401.5	2	17388.8
³ P ₀	1	20860	1	20860.0	1	20860.0
¹ I ₆	—	—	2	21083.0	2	21175.1
	—	—	2	21083.3	2	21180.2
	—	—	3,4	21400.2	2	21306.2
	—	—	1	21413.1	3,4	21307.3
³ P ₁	—	—	2	21414.4	1	21331.1
	—	—	3,4	21442.9	3,4	21464.8
	—	—	1	21610.8	1	21591.9
	—	—	3,4	21622.1	3,4	21665.7
¹ I ₆	—	—	1	21758.6	1	21745.2
	—	—	1	22032.2	3,4	22078.7
	—	—	3,4	22043.7	2	22084.7
	—	—	2	22054.5	1	22090.5

Результаты, полученные в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия с учетом «квадратичного кристаллического поля» (12), собраны в столбце б) табл. 1. В этом приближении теория не обеспечивает правильного расположения уровней только для мультиплета ¹G₄. В теории б) значительно лучше описывается расщепление мультиплета ¹D₂. Однако в целом по всем уровням значение среднеквадратичного отклонения лишь немного меньше, чем в теории а). Если не учитывать информацию о неприводимых представлениях каждого уровня, то теория б) приводит к

Таблица 1

Продолжение

Мультиплет <i>SLJ</i>	Расчет в приближении межконфигурационного взаимодействия					
	Эксперимент [27]		а) слабого (1)		б) промежуточного (12)	
	Γ	$E, \text{см}^{-1}$	Γ	$E, \text{см}^{-1}$	Γ	$E, \text{см}^{-1}$
3P_2	1	22498	1	22507.3	1	22512.9
	3,4	22645	3,4	22635.7	3,4	22630.1
	—	—	2	22679.5	2	22630.9
	—	—	2	22776.5	2	22760.3
1S_0	1	—	1	48831.0	1	46635.0
σ^c				28.4		27.6

Параметры B_q^k (в см^{-1}) и G_q^k (в 10^{-4} , безразмерные)

B_0^2	488.9		456.4
B_0^4	-1043		-1087
B_4^4	1242		1348
B_0^6	-42		-9.4
B_4^6	1213		1284
$\text{Im } B_4^6$	22.5		53.2
G_0^2			-22.3
G_0^4			35.2
G_4^4			43.7
G_0^6			53.3
G_4^6			7.8
$\text{Im } G_4^6$			-25.0
			$F_q^k = B_q^k$

^a Уровни не включенные в процедуру подгонки.

^b Инвертированные уровни.

^c $\sigma = \left(\sum_{i=1}^n [E_{\text{exp}}(i) - E_{\text{calc}}(i)]^2 / (n - p) \right)^{1/2}$, где E_{exp} и E_{calc} — соответственно экспериментальные и вычисленные уровни энергии, p — число подгоночных параметров.

существенно меньшему значению среднеквадратичного отклонения [11]. Сравнение результатов б) табл. 1 с расчетом энергетического спектра на основе гамильтониана (12), но без «квадратичного кристаллического поля», показывает, что «квадратичное кристаллическое поле» обеспечивает дополнительное расщепление мультиплетов порядка 2 см^{-1} . Это много меньше наблюдаемого расщепления мультиплетов, и для редкоземельных ионов вполне можно использовать выражение (3) как упрощенный вариант гамильтониана (12).

Теории а) и б) предсказывают разное расположение некоторых уровней мультиплетта 1I_6 . Однако экспериментальное определение энергий этих уровней затруднено. Поэтому трудно сделать вывод о том, какая теория дает более корректные предсказа-

ния.

Необходимо отметить, что аналогичное действие возбужденных конфигураций на расщепление мультиплетов было исследовано в работах [28, 29] методом диагонализации матрицы гамильтониана (1) в базисе состояний конфигураций $4f^2$, $4f^15d$, $4f^16s$ и $4f^16p$. Однако применение гамильтониана (12) для этих целей более предпочтительно, так как в методе эффективного гамильтониана единым набором параметров G_q^k можно легко учесть влияние всех конфигураций, соответствующих одноэлектронным возбуждениям.

3.2. $Y_3Al_5O_{12}:Tm^{3+}$

Детальное экспериментальное и теоретическое изучение иона Tm^{3+} в $Y_3Al_5O_{12}$ (симметрия D_2) было выполнено в [30]. Результаты наших расчетов в приближении слабого межконфигурационного взаимодействия с параметрами работы [30] представлены в столбце *a*) табл. 2. Здесь, так же как и в разд. 3.1, из-за специального выбора энергии центроидов среднее квадратичное отклонение незначительно отличается от полученного в [30]. Достаточно большое значение среднее квадратичное отклонение 18.4 см^{-1} , и неправильное расположение уровня, соответствующего 252 см^{-1} , свидетельствуют о неадекватности приближения слабого конфигурационного взаимодействия.

В приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия описание улучшается: достигается правильное расположение всех уровней и среднее квадратичное отклонение уменьшается до 11.8 см^{-1} (см. табл. 2). Для этой системы так же «квадратичное кристаллическое поле» обуславливает незначительное дополнительное расщепление мультиплетов, около 3 см^{-1} , т.е. действительно для описания спектров Lp^{3+} -ионов можно применять упрощенный вариант (3) уравнения (12).

Экспериментальное определение и идентификация уровней иона Tm^{3+} встречает значительные трудности. Вероятно поэтому в работе [31] была предложена новая схема энергетических уровней для этого иона, которая существенно отличается от схемы [30]. Применение гамильтониана (12) улучшает описание и этого нового спектра, понижая среднее квадратичное отклонение на 26%. Однако в более ранней работе [32] этих авторов был предложен еще один вариант спектра, но использовать этот спектр для тестирования теории нецелесообразно из-за его сомнительной реалистичности.

4. ВЫЧИСЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ G_q^k

Безразмерные параметры G_q^k задают амплитуду межконфигурационного взаимодействия, которое раньше не учитывалось при описании экспериментальных данных. Поэтому представляет интерес выполнить оценки величины этих параметров из микроскопических соображений. Следует ожидать, что наиболее существенный вклад в G_q^k будут давать низшие возбужденные конфигурации типа $4f^{N-1}5p^5$, конфигурация с переносом электронов от лиганда в $4f$ оболочку и $4f^{N-1}5l$ ($l = d, g$).

Вклад возбужденной конфигурации $4f^{N+1}5p^5$ можно оценить по формуле (13), предполагая, что

$$B_q^k(5p) \approx \frac{\langle 5p|r^k|4f \rangle}{\langle 4f|r^k|4f \rangle} B_q^k(4f). \quad (16)$$

Необходимые интегралы (в а.е.)

Таблица 2

Сравнение экспериментальных [30] и вычисленных уровней энергии и неприводимых представлений Γ_i иона Tm^{3+} в $Y_3Al_5O_{12}$

Мультиплет SLJ	Эксперимент [30]		Расчет в приближении межконфигурационного взаимодействия			
			а) слабого (1)		б) промежуточного (12)	
	Γ	$E, \text{см}^{-1}$	Γ	$E, \text{см}^{-1}$	Γ	$E, \text{см}^{-1}$
3H_6	2	0	2	-11.9	2	5.5
	1	27	1	15.2	1	23.1
	4	216	4	206.3	4	218.8
	3	241	3	215.7	3	241.9
	—	247	2	253.7 ^a	2	247.6
	1	252	1	244.2 ^a	1	262.8
	—	588	4	508.5	4	562.9
	—	610	3	601.3	3	615.8
	—	—	1	640.1	1	682.2
	—	690	2	674.8	2	687.1
	—	—	4	689.4	4	693.6
	—	730	3	741.9	3	724.5
	—	—	1	754.9	1	737.9
	3F_4	1	5556	1	5541.3	1
3		5736	3	5762.4	3	5753.6
2		5832	2	5815.4	2	5814.6
4		5901	4	5917.5	4	5910.2
1		6041	1	6045.0	1	6035.7
2		6108	2	6116.5	2	6097.3
1		6170	1	6168.5	1	6182.8
—		6224	4	6232.9	4	6223.4
—		6233	3	6247.7	3	6251.1
3H_5		4	8339	4	8340.2	4
	3	8345	3	8349.6	3	8351.6
	3	8516	3	8504.0	3	8510.1
	1	8530	1	8513.4	1	8520.1
	—	—	2	8520.4	2	8531.0
	4	8556	4	8555.0	4	8557.3
	2	8711	2	8708.4	2	8725.0
	—	8773	1	8770.9	1	8770.8
	—	8800	3	8800.4	3	8807.9
	—	—	2	8869.0	2	8867.8
	—	8882	4	8880.8	4	8880.3

$$\begin{aligned}
 \langle 4f|r^2|4f \rangle &= 1.064, & \langle 5p|r^2|4f \rangle &= 1.415, \\
 \langle 4f|r^4|4f \rangle &= 2.623, & \langle 5p|r^4|4f \rangle &= 5.769
 \end{aligned}
 \tag{17}$$

были вычислены на $5p$ - и $4f$ -функциях иона Rn^{3+} из [33]. Затем, используя $\Delta(5p) = 60000 \text{ см}^{-1}$ [33], для вкладов в G_q^k можно получить, например, такие значения:

Таблица 2

Продолжение

Мультиплет <i>SLJ</i>	Эксперимент [30]		Расчет в приближении межконфигурационного взаимодействия				
			а) слабого (1)		б) промежуточного (12)		
	Γ	$E, \text{см}^{-1}$	Γ	$E, \text{см}^{-1}$	Γ	$E, \text{см}^{-1}$	
3H_4	1	12607	1	12610.2	1	12611.1	
	2	12679	2	12674.2	2	12677.9	
	4	12747	4	12745.0	4	12744.6	
	—	—	2	12814.8	2	12801.7	
	3	12824	3	12829.3	3	12833.8	
	—	—	1	12951.5	1	12949.5	
	4	13072	4	13066.7	4	13067.5	
	3	13139	3	13124.1	3	13129.9	
	—	13159	1	13155.8	1	13154.9	
	3F_3	4	14659	4	14652.9	4	14654.5
—		—	2	14658.0	2	14654.5	
—		—	2	14670.1	2	14667.9	
3		14679	3	14693.0	3	14693.8	
—		14705	4	14719.5	4	14714.3	
—		14720	3	14740.1	3	14743.6	
1		14741	1	14747.1	1	14745.5	
3		15245	3	15244.5	3	15244.8	
3F_2	4	15264	4	15258.7	4	15262.9	
	—	—	1	15300.6	1	15305.6	
	—	—	2	15430.3	2	15436.9	
	1	15438	1	15438.5	1	15438.2	
	1G_4	1	20805	1	20805.5	1	20804.4
		—	—	2	21181.7	2	21186.1
3		21227	3	21214.9	3	21240.1	
4		21381	4	21376.9	4	21378.2	
1		21530	1	21502.6	1	21524.7	
2		21687	2	21671.8	2	21698.1	
1		21757	1	21756.5	1	21757.6	
—		—	4	21813.6	3	21839.7	
1D_2	—	—	3	21853.6	4	21839.8	
	1	27868	1	27895.1	1	27885.4	
	3	27877	3	27921.8	3	27906.7	
	2	28023	2	28008.3	2	28014.4	
	4	28044	4	28030.0	4	28037.4	
1I_6	1	28075	1	28047.9	1	28057.6	
	1	34391	1	34384.4	1	34390.8	
	4	34422	4	34428.6	4	34423.9	
	3	34440	3	34450.9	3	34446.6	
	2	34449	2	34454.4	2	34456.7	
	4	34520	4	34526.5	4	34542.1	
	—	—	3	34683.8	3	34709.7	

Таблица 2

Продолжение

Мультиплет <i>SLJ</i>	Эксперимент [30]		Расчет в приближении межконфигурационного взаимодействия			
			а) слабого (1)		б) промежуточного (12)	
	Γ	$E, \text{см}^{-1}$	Γ	$E, \text{см}^{-1}$	Γ	$E, \text{см}^{-1}$
3P_0	1	34748	1	34730.0	1	34742.1
	1	35033	1	35039.6	1	35033.2
	—	—	2	35039.8	2	35035.9
	—	—	2	35206.4	2	35237.0
	—	—	4	35230.1	4	35253.3
	1	35372	1	35372.0	1	35372.0
1I_6	—	—	3	35390.0	3	35455.8
	—	—	1	35401.9	1	35462.5
3P_1	3	36234	3	36249.0	3	36234.0
	4	36391	4	36376.4	4	36405.9
3P_2	2	36418	2	36403.0	2	36418.0
	3	37932	3	37948.9	3	37925.8
	4	38066	4	38015.0	4	38046.0
	1	38098	1	38101.8	1	38097.5
1S_0	2	38398	2	38414.3	2	38402.1
	1	38440	1	38423.1	1	38446.2
σ	1	—	1	79604.0	1	79604.0
				18.4		11.8

Параметры B_q^k (в см^{-1}) и G_q^k (в 10^{-4} , безразмерные)

B_0^2	474	392
B_2^2	47.0	103
B_0^4	-213	-82.7
B_2^4	-1571	-1634
B_4^4	-824	-835
B_0^6	-984	-884
B_2^6	-310	-409
B_4^6	591	493
B_6^6	-193	-153
G_0^2		29.0
G_2^2		-11.9
G_0^4		-27.3
G_2^4		20.5
G_4^4		-2.3
G_0^6		-54.6
G_2^6		43.2
G_4^6		27.3
G_6^6		-20.5
		$F_q^k = G_q^k$

° Инвертированные уровни.

$$10^4 G_0^4(5p) = -1.5, \quad 10^4 G_0^6(5p) = -0.9, \dots \quad (18)$$

Их величина много меньше значений, полученных в табл. 1 из экспериментальных данных, т. е. примесь конфигурации $4f^{N+1}5p^5$ дает пренебрежимо малый вклад в G_q^k .

В этой ситуации следует ожидать, что процессы с переносом электрона от лиганда в f -оболочку редкоземельного иона будут особенно важными. Значение вкладов в G_q^k от таких процессов можно оценить с помощью выражения (15) после следующего преобразования:

$$G_q^k(cov) = \sum_b J^k C_q^{k*}(\Theta_b, \Phi_b), \quad (19)$$

где

$$\begin{aligned} J^2 &= \frac{5}{28} [2(\lambda_{\sigma f}^2 + \lambda_{s f}^2) + 3\lambda_{\pi f}^2], \\ J^4 &= \frac{3}{14} [3(\lambda_{\sigma f}^2 + \lambda_{s f}^2) + \lambda_{\pi f}^2], \\ J^6 &= \frac{13}{28} [2(\lambda_{\sigma f}^2 + \lambda_{s f}^2) - 3\lambda_{\pi f}^2]. \end{aligned} \quad (20)$$

Параметры ковалентности λ можно найти в работах [34, 35]:

$$\lambda_{s f} = 0.02, \quad \lambda_{\sigma f} = -0.05, \quad \lambda_{\pi f} = 0.04.$$

После суммирования по ближайшим соседям иона Pr^{3+} получим

$$\begin{aligned} 10^4 G_0^2(cov) &= 9.5, \\ 10^4 G_0^4(cov) &= -32.8, \quad 10^4 G_4^4(cov) = -30.8, \quad 10^4 \text{Im } G_4^4(cov) = -26.1, \\ 10^4 G_0^6(cov) &= -1.5, \quad 10^4 G_4^6(cov) = -5.1; \quad 10^4 \text{Im } G_4^4(cov) = -6.7. \end{aligned} \quad (21)$$

Эти значения по порядку величины находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными из табл. 1. При этих G_q^k влияние межконфигурационного взаимодействия на расщепление мультиплетов существенно и его учет по формуле (12) улучшает описание энергетического спектра Ln^{3+} -ионов в кристаллах.

Однако есть одно обстоятельство, которое свидетельствует, что кроме процессов переноса заряда, важную роль могут играть возбужденные конфигурации противоположной четности. Действительно, согласно (20) величины J^2 и J^4 образованы суммой квадратов параметров ковалентности, в то время как J^6 — разностью. Поэтому J^6 должно быть значительно меньше чем J^2 и J^4 и, следовательно, $G_q^6(cov)$ много меньше чем $G_q^k(cov)$ при $k = 2, 4$. Этот вывод плохо коррелирует с параметрами G_q^k из табл. 1 и 2. Это как раз подтверждает, что примесь конфигураций противоположной четности может обуславливать значительный вклад в G_q^k .

Достаточно подробная информация о параметрах нечетного кристаллического поля и энергиях возбуждения для кристалла Y_2O_3 приведена в работе [36]. Используя ее, мы убедились, что возбужденная конфигурация $4f^{N-1}5g$ дает в 5–10 раз меньший вклад в G_q^k , чем $4f^{N-1}5d$ и эффектами примеси конфигураций $4f^{N-1}5g$ можно пренебречь. Если исключить из G_q^k табл. 1 ковалентные вклады (21), то согласно (13) будет наблюдаться однозначная взаимосвязь между параметрами нечетного кристаллического поля

и полученными таким образом $G_q^k(d)$. Этим значениям $G_q^k(d)$ соответствуют следующие параметры нечетного кристаллического поля:

$$\begin{aligned} B_2^3(d) &= 1248, & \text{Im } B_2^3(d) &= -2247, \\ B_2^5(d) &= 16610, & \text{Im } B_2^5(d) &= 405. \end{aligned} \quad (22)$$

Они имеют близкий порядок величины с параметрами (в см^{-1})

$$\begin{aligned} B_2^3(d) &= 611, & \text{Im } B_2^3(d) &= -620, \\ B_2^5(d) &= -8334, & \text{Im } B_2^5(d) &= -185, \end{aligned} \quad (23)$$

полученными нами на основе величин $R(k)$, вычисленных в [27]. Аналогичная корреляция наблюдается между параметрами четного кристаллического поля, вычисленными на основе микроскопических моделей и полученными из экспериментальных данных. С этой точки зрения, параметры (22) вполне реалистичны. Таким образом, совокупность уравнений (12) и (13) позволяет на основе анализа штарковской структуры мультиплетов получить информацию о параметрах нечетного кристаллического поля, ответственного за примесь возбужденных конфигураций противоположной четности и, следовательно, за интенсивностные характеристики поглощения и люминесценции.

5. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Возбужденные конфигурации влияют на высоко- и низколежащие мультиплеты в существенно разной степени, что обуславливает зависимость параметров кристаллического поля и параметров интенсивности от энергии мультиплетов. Для Ln^{3+} -ионов наиболее приемлемым является приближение промежуточного по силе конфигурационного взаимодействия, при котором параметры B_q^k зависят от энергии мультиплетов линейно. В случае актиноидов более адекватным будет приближение сильного конфигурационного взаимодействия с более сложной, чем линейная, зависимостью параметров B_q^k .

Микроскопические оценки параметров, задающих амплитуду межконфигурационного взаимодействия, удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями, что свидетельствует о реалистичности предложенных гамильтонианов кристаллического поля.

Новая функциональная зависимость параметров кристаллического поля впервые дает возможность по результатам анализа структуры штарковских уровней определить параметры нечетного кристаллического поля. Затем эти параметры могут быть применены для расчета интенсивностных характеристик поглощения и люминесценции лазерных кристаллов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Государственной научной программы «Фундаментальная спектроскопия», а также фонда CNRS/RFFI (грант № 97-02-16040). Авторы отмечают, что их корпорация в Объединенной открытой лаборатории «Лазерные кристаллы и прецизионные лазерные системы» существенным образом способствовала выполнению проведенных исследований.

Литература

1. D. J. Newman, *Adv. Phys.* **20**, 197 (1971).
2. M. V. Eremin and A. A. Kornienko, *Phys. Stat. Sol. (b)* **79**, 775 (1977).
3. G. G. Siu and D. J. Newman, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **16**, 7019 (1983).
4. B. R. Judd, *Phys. Rev. Letters*. **39**, 242 (1977).
5. B. R. Judd and H. Crosswhite, *J. Opt. Soc. Amer. B*. **1**, 255 (1984).
6. M. F. Reid, *J. Chem. Phys.* **87**, 2875 (1987).
7. K. Jankowski and L. Smetek-Mielczarek, *Mol. Phys.* **38**, 1445 (1979).
8. B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare-Earths*, Wiley, New York–London–Sydney (1965).
9. B. R. Judd, *Phys. Rev.* **127**, 750 (1962).
10. G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37**, 511 (1962).
11. А. А. Корниенко, Е. Б. Дунина, *Письма в ЖЭТФ* **59**, 412 (1994).
12. А. А. Kornienko, А. А. Kaminskii, and Е. В. Dunina, *Phys. Stat. Sol. (b)*. **157**, 267 (1990).
13. А. А. Корниенко, Е. Б. Дунина, В. Л. Янкевич, *Ж. прикл. спектр.* **63**, 1003 (1996).
14. А. А. Корниенко, Е. Б. Дунина, В. Л. Янкевич, *Опт. и спектр.* **81**, 871 (1996).
15. P. Goldner and F. Auzel, *J. Appl. Phys.* **79**, 7972 (1996).
16. M. A. Bunuel, R. Cases, M. A. Chamarro, and R. Alcalá, *Physics Chem. Glasses.* **33**, 16 (1992).
17. K. Suzuki and R. Okamoto, *Progr. Theor. Phys.* **70**, 439 (1983).
18. А. А. Kornienko, А. А. Kaminskii, and Е. В. Dunina, *Phys. Stat. Sol. (b)*. **157**, 261 (1990).
19. А. А. Kaminskii, А. А. Kornienko, and M. I. Chertanov, *Phys. Stat. Sol. (b)*. **134**, 717 (1986).
20. А. А. Kornienko, А. А. Kaminskii, and Е. В. Dunina, *Phys. Stat. Sol. (b)*. **178**, 385 (1993).
21. О. А. Аникеенко, М. В. Еремин, *ФТТ* **23**, 706 (1981).
22. М. В. Еремин, *ФТТ* **24**, 423 (1982).
23. R. W. Stevens, in: *Proc. 2nd Int. Conf. Crystal Field Effects in Metals and Alloys*, Zürich (1976), p. 1.
24. A. Messiah, *Quantum Mechanics*, Wiley, New York (1962).
25. М. В. Еремин, *ФТТ* **21**, 4634 (1979).
26. B. R. Judd, *J. Chem. Phys.* **66**, 3163 (1977).
27. L. Esterowitz, F. J. Bartoli, R. E. Allen et al., *Phys. Rev. B* **19**, 6442 (1979).
28. D. Garcia and M. Faucher, *J. Chem. Phys.* **90**, 5280 (1989).
29. D. Garcia and M. Faucher, *J. Chem. Phys.* **91**, 7461 (1989).
30. J. B. Gruber, M. E. Hills, R. M. Macfarlane et al., *Phys. Rev. B* **40**, 9464 (1989).
31. C. Tiseanu, A. Lupei, and V. Lupei, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 8477 (1995).
32. A. Lupei, C. Tiseanu, and V. Lupei, *Phys. Rev. B* **47**, 14084 (1993).
33. M. Synek and W. Timmons, *Phys. Rev.* **185**, 38 (1969).
34. О. А. Аникеенко, М. В. Еремин, V. P. Meiklyar et al., *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15**, L105 (1982).
35. О. А. Аникеенко, М. В. Еремин, M. L. Falin et al., *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **17**, 2813 (1984).
36. W. F. Krupke, *Phys. Rev.* **145**, 325 (1966)