

Описание штарковских уровней мультиплетов иона Tm^{3+} в $CaYAlO_4$

Л. А. Фомичева¹, Е. Б. Дунина², А. А. Корниенко²

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Беларусь; e-mail: famichova@mail.ru

²Витебский государственный технологический университет, Витебск, Беларусь

В работе рассматривается теория кристаллического поля в приближении слабого, промежуточного и сильного конфигурационного взаимодействия. Все расчеты выполнены для кристаллической системы $CaYAlO_4: Tm^{3+}$. Целью данной работы является подробное исследование влияния возбужденных конфигураций лантаноидов на штарковское расщепление мультиплетов, а также описание штарковской структуры в приближении слабого, промежуточного и сильного конфигурационного взаимодействия. Полученные результаты подтвердили важную роль возбужденных конфигураций в формировании штарковского расщепления мультиплетов. Для всех трех приближений кристаллического поля получены значения энергий, которые могут быть использованы при разработке новых лазерных материалов

Ключевые слова: лазерные материалы, кристаллы с примесью лантаноидов, штарковское расщепление мультиплетов, симметрия кристаллов, конфигурационное взаимодействие, кристаллическое поле.

Введение

Развитие теории кристаллического поля для f-элементов является актуальной задачей теории оптических спектров. Однако однозначного подхода в данном вопросе нет. В данной работе выполнено описание экспериментальных уровней мультиплетов иона Tm^{3+} в кристалле $CaYAlO_4$ [1] с помощью гамильтониана, полученного в приближении слабого, промежуточного и аномально сильного конфигурационного взаимодействия.

1. Теоретические основы

Для описания штарковской структуры мультиплетов в приближении слабого конфигурационного взаимодействия обычно используют гамильтониан [2]:

$$H_{cf} = \sum_{k,q} B_q^k C_q^k \quad (1)$$

Условие слабого конфигурационного взаимодействия для 4f-элементов не выполняется, так как энергии возбужденных конфигураций порядка энергий высоко лежащих мультиплетов. Влияние возбужденных конфигураций более детально учитывается в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия [3]:

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

где E_J , $E_{J'}$ – энергия мультиплетов; E_f^0 – центр тяжести энергии 4fN конфигурации; G_q^k – параметры, обусловленные межконфигурационным взаимодействием.

Но для некоторых систем удовлетворительного описания экспериментальных данных с помощью гамильтонианов (1) и (2) получить не удастся, поэтому необходимо использовать гамильтониан, в котором учитывается аномально сильное конфигурационное взаимодействие [4, 5]:

$$H_{cf} = \sum_{k,q} \left\{ B_q^k + \left(\frac{\Delta_d^2}{\Delta_d - E_J} + \frac{\Delta_d^2}{\Delta_d - E_{J'}} \right) \tilde{G}_q^k(d) + \right. \\ \left. + \sum_i \left(\frac{\Delta_{ci}^2}{\Delta_{ci} - E_J} + \frac{\Delta_{ci}^2}{\Delta_{ci} - E_{J'}} \right) \tilde{G}_q^k(c) \right\} C_q^k \quad (3)$$

Здесь Δ_d и Δ_{ci} – энергии возбужденной конфигурации противоположной четности типа $4f^{N-1}5d$ и конфигурации с переносом заряда соответственно; $\tilde{G}_q^k(d)$, $\tilde{G}_q^k(c)$ – параметры, задающие величину вкладов соответствующих возбужденных конфигураций.

Величину вкладов возбужденной конфигурации противоположной четности $4f^{N-1}5d$ в \tilde{G}_q^k можно оценить по формуле [3]:

$$\tilde{G}_q^k(d) = -\frac{2k+1}{2\langle f \| C^k \| f \rangle} \sum_{p',p''} \sum_{t',t''} (-1)^q \begin{pmatrix} p' & p'' & k \\ t' & t'' & -q \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{Bmatrix} p' & p'' & k \\ f & f & d \end{Bmatrix} \langle f \| C^{p'} \| d \rangle \langle d \| C^{p''} \| f \rangle \frac{B_{i'}^{p'}(d)}{\Delta_d} \frac{B_{i''}^{p''}(d)}{\Delta_d} \quad (4)$$

где $\langle f \| C^k \| f \rangle$, $\langle f \| C^{p'} \| d \rangle$ – приведенные матричные элементы сферических тензоров, $\begin{Bmatrix} p' & p'' & k \\ t' & t'' & -q \end{Bmatrix}$, $\begin{Bmatrix} p' & p'' & k \\ f & f & d \end{Bmatrix}$ – 3j и 6j коэффициенты векторного сложения углового момента, $B_{i'}^{p'}(d)$, $B_{i''}^{p''}(d)$ – параметры кристаллического поля нечетной симметрии.

Величина вкладов в \tilde{G}_q^k от процессов с переносом заряда задается выражением [3]:

$$\tilde{G}_q^k(c) = \sum_b \tilde{J}^k(b) C_q^{k*}(\Theta_b, \Phi_b) \quad (5)$$

Для расчета параметров $\tilde{J}^k(b)$ удобно использовать приближенные выражения [3]:

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

где γ_{if} ($i = \sigma, \pi$) – параметры ковалентности, соответствующие перескоку электрона из i -оболочки лиганда в f -оболочку лантаноида.

2. Результаты и их обсуждение.

Ионы Tm^{3+} имеют незаполненную $4f$ -оболочку, состояния которой распределены по тринадцати мультиплетам. Характер расщепления мультиплетов и количество компонент зависит от симметрии поля. В кристалле $CaYAlO_4$ ионы Tm^{3+} занимают

позиции с локальной симметрией C_{4v} . Для симметрии C_{4v} гамильтониан (1) имеет шесть независимых параметров кристаллического поля.

В приближении слабого (1) и промежуточного (2) конфигурационного взаимодействия удовлетворительного описания штарковской структуры мультиплетов иона Tm^{3+} получить не удалось. Приближение аномально сильного конфигурационного взаимодействия (3) позволило заметно улучшить описание штарковских уровней.

3. Заключение

Наилучшее согласие теории с экспериментом наблюдается при расчетах в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия. Учет влияния возбужденных конфигураций противоположной четности и конфигураций с переносом заряда с помощью модифицированной теории кристаллического поля позволил значительно повысить точность описания штарковского расщепления мультиплетов иона Tm^{3+} в кристалле $CaYAlO_4$.

Кроме того, при описании штарковского расщепления с помощью модифицированной теории кристаллического поля можно успешно определять параметры ковалентности и параметры кристаллического поля нечетной симметрии, что существенно увеличивает объем получаемой из экспериментальных данных по оптической спектроскопии информации об электронном строении примесных центров.

Литература

1. Hutchinson J.A., Verdun H.R., Chai B.H.T., Zandi B., Merkle L.D. Spectroscopic evaluation of $CaYAlO_4$ doped with trivalent Er, Tm, Yb and Ho for eyesafe laser applications. *Optical Materials*. 1994. Vol. 3, No. 4. P. 287–306.
2. Wybourne, B.G. *Spectroscopic Properties of Rare Earths*. N.Y: J.Wiley & Sons Inc, 1965.
3. Корниенко А.А. Теория спектров редкоземельных ионов в кристаллах. Курс лекций. Витебск: Издательство УО «ВГУ им. П.М. Машерова», 2003.
4. Фомичева Л.А., Корниенко А.А., Дунина Е.Б. Моделирование оптических свойств иона U^{4+} в кристалле $ZrSiO_4$. *ЖТФ*. 2007. Т. 77, вып. 10. С. 6–10.
5. Dunina E.B., Kornienko A.A., Fomicheva L.A. Modified theory of f-f transition intensities and crystal field for systems with anomalously strong configuration interaction. *Cent. Eur. J. Phys.* 2008. Vol. 6, №3. P. 407–414.

Description of the Stark levels of the multiplets of the Tm^{3+} ion in $CaYAlO_4$

L.A. Fomicheva¹, E.B. Dunina², A.A. Kornienko²

¹*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk;*
e-mail: famichova@mail.ru

²*Vitebsk State Technological University, Vitebsk, Belarus*

This work is dealing with the theory of the crystal field in the approximation of weak, intermediate and strong configurational interaction. All calculations were performed for the $CaYAlO_4: Tm^{3+}$ crystal system. The purpose of this work is the detailed description of the reduced configurations of lanthanides for the Stark splitting of multiplets, as well as the description of the Stark structure in the approximation of weak, intermediate, and strong configurational interactions. The results obtained confirmed the role of excited configurations in the formation of the Stark splitting of multiplets. For all approximations of the crystal field, obtained energy values can be used in the development of new laser materials.

Keywords: laser materials, crystals doped with lanthanides, Stark splitting of multiplets, crystal symmetry, configurational interaction, crystal field.