

ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ СИСТЕМЫ
KGD(WO₄)₂:Tm³⁺ В ПРИБЛИЖЕНИИ АНОМАЛЬНО СИЛЬНОГО
КОНФИГУРАЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

А. А. Корниенко¹, Л. А. Фомичева², Е. Б. Дунина¹

¹Витебский государственный технологический университет, Витебск
E-mail: A_A_Kornienko@mail.ru

²Белорусский государственный университет информатики и
радиоэлектроники, Минск
E-mail: Famichova@mail.ru

В приближении слабого и аномально сильного конфигурационного взаимодействия выполнен анализ штарковской структуры мультиплетов иона Tm³⁺ в KGd(WO₄)₂. На основе анализа штарковской структуры получены параметры кристаллического поля четной и нечетной симметрии, а также параметры ковалентности.

Для описания штарковской структуры мультиплетов в приближении слабого конфигурационного взаимодействия обычно используют гамильтониан [1]:

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

Для учета влияния возбужденных конфигураций на штарковскую структуру кристаллических систем, активированных f-элементами, расчеты выполняются в приближении промежуточного [2]:

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

и сильного конфигурационного взаимодействия [2]:

$$H_{cf} = \sum_{k,q} \underbrace{\left[B_q^k + \left(\frac{\Delta^2}{\Delta - E_J} + \frac{\Delta^2}{\Delta - E_{J'}} \right) \tilde{G}_q^k \right]}_{\bar{B}_q^k} C_q^k. \quad (3)$$

Если возбужденные конфигурации имеют существенно разные энергии, то эффективный гамильтониан имеет более сложный вид [3]:

$$H_{cf} = \sum_{k,q} \left\{ B_q^k + \left(\frac{\Delta_d^2}{\Delta_d - E_J} + \frac{\Delta_d^2}{\Delta_d - E_{J'}} \right) \tilde{G}_q^k(d) + \right. \\ \left. + \sum_i \left(\frac{\Delta_{ci}^2}{\Delta_{ci} - E_J} + \frac{\Delta_{ci}^2}{\Delta_{ci} - E_{J'}} \right) \tilde{G}_q^k(c) \right\} C_q^k. \quad (4)$$

Здесь Δ_d – энергия возбужденной конфигурации $4f^{N-1}5d$; Δ_{ci} – энергия конфигурации с переносом заряда.

Величину вкладов возбужденной конфигурации противоположной четности $4f^{N-1}5d$ в \tilde{G}_q^k можно оценить по формуле [2]:

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

$$\times \begin{pmatrix} p' & p'' & k \\ f & f & d \end{pmatrix} \langle f\|C^{p'}\|d\rangle \langle d\|C^{p''}\|f\rangle \frac{B_{t'}^{p'}(d)}{\Delta_d} \frac{B_{t''}^{p''}(d)}{\Delta_d}. \quad (5)$$

Величина вкладов в \tilde{G}_q^k от процессов с переносом заряда задается выражением [2]:

$$\tilde{G}_q^k(c) = \sum_b \tilde{J}^k(b) C_q^{k*}(\Theta_b, \Phi_b). \quad (6)$$

Для расчета параметров $\tilde{J}^k(b)$ удобно использовать приближенные выражения [2]:

$$\tilde{J}^2(b) \approx \frac{5}{28} [2\gamma_{\sigma f}^2 + 3\gamma_{\pi f}^2]; \quad \tilde{J}^4(b) \approx \frac{3}{14} [3\gamma_{\sigma f}^2 + \gamma_{\pi f}^2]; \quad \tilde{J}^6(b) \approx \frac{13}{28} [2\gamma_{\sigma f}^2 - 3\gamma_{\pi f}^2], \quad (7)$$

где γ_{if} ($i = \sigma, \pi$) – параметры ковалентности.

При нормальных условиях $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}^{3+}$ имеет пространственную группу симметрии $C2/c$ ($a=10.652 \text{ \AA}$, $b=10.374 \text{ \AA}$, $c=7.582 \text{ \AA}$, $\beta=130.800$ [4]). В ближайшем окружении иона Tm^{3+} находятся восемь атомов кислорода. С помощью структурных данных были вычислены суммы сферических тензоров четных и нечетных рангов по ближайшему окружению иона Tm^{3+} , необходимые для выполнения расчетов по формуле (6).

Для кристаллической системы $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}^{3+}$ было выполнено описание экспериментальных штарковских уровней [5] в различных приближениях (1)–(4). Наилучшее согласие теории с экспериментом достигается при выполнении расчетов в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия (4), что подтверждает необходимость учета влияния конфигураций противоположной четности и эффектов ковалентности. Кроме того, расчет в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия позволяет получить нечетные параметры кристаллического поля, а также параметры ковалентности.

1. *Wybourne B. G.* Spectroscopic Properties of Rare Earths. N.Y., London, Sydney: John Wiley and Sons, Inc., 1965. 236 p.
2. *Корниенко А. А.* Теория спектров редкоземельных ионов в кристаллах. ВГУ, Витебск, 2003. 128 с.
3. *Dunina E. B., Kornienko A. A., Fomicheva L. A.* Cent. Eur. J. Phys. 2008. Vol. 6, № 3. P.407-414.
4. *Sole R., Nikolov V., Ruiz X. et al.* J. Cryst. Growth. 1996. Vol. 169, № 3. P. 600-603
5. *Pujol M. C., Cascales C., Aguilo M., Diaz F. J.* Phys.:Condens. Matter. 2008. Vol. 20, P. 345219 (9p.)