

УДК 548.0:535.33

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ИНТЕНСИВНОСТИ
ПО ТОНКИМ ДЕТАЛЯМ ШТАРКОВСКОЙ СТРУКТУРЫ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ИОНА Tm^{3+} В $Y_3Al_5O_{12}$

© 2004 г. А. А. Корниенко, Е. Б. Дунина

Витебский государственный университет, 210036 Витебск, Белоруссия

Поступила в редакцию 29.05.2003 г.

В окончательной редакции 03.12.2003 г.

В приближении промежуточного по силе конфигурационного взаимодействия выполнен анализ структуры энергетического спектра иона Tm^{3+} в $Y_3Al_5O_{12}$. Определены параметры четного и нечетного кристаллических полей и параметры ковалентности. При учете межконфигурационного взаимодействия описание энергетического спектра улучшается и среднее квадратичное отклонение уменьшается на 25%. Параметры интенсивности, вычисленные при помощи параметров нечетного кристаллического поля и параметров ковалентности, удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями. Сделан вывод, что на основе анализа штарковской структуры энергетического спектра можно выполнить количественные оценки характеристик интенсивности.

ВВЕДЕНИЕ

Ионы лантаноидов Ln^{3+} находят широкое применение в качестве активаторов в лазерных кристаллах и стеклах. Их спектроскопические свойства определяются в основном электронами незаполненной оболочки $4f^N$. Состояния конфигурации $4f^N$ классифицируют обычно в следующем приближении. Кулоновское взаимодействие электронов друг с другом создает термы $|LS\rangle$. Спин-орбитальное взаимодействие расщепляет термы $|LS\rangle$ на мультиплеты и перемешивает мультиплеты с одинаковым полным моментом J из разных термов $|LS\rangle$. В результате L и S перестают быть точными квантовыми числами. Кристаллическое поле расщепляет мультиплеты $[[LS]J]$ на штарковские уровни. Здесь L и S заключены в квадратные скобки, чтобы подчеркнуть, что они не являются больше точными квантовыми числами даже в приближении свободного иона.

Кристаллическое поле не только расщепляет мультиплеты $[[LS]J]$, но и перемешивает состояния одинаковой симметрии, в том числе и из разных мультиплетов (J - J -смешивание). J - J -смешивание дает существенный вклад, поэтому нельзя вычислять кристаллическое расщепление отдельно для каждого мультиплета. Кроме того, в результате кристаллического расщепления близко расположенные мультиплеты могут перекрываться. В кристаллических полях низкой симметрии вырождение снимается полностью или почти полностью, и количество штарковских уровней может быть порядка числа состояний конфигурации $4f^N$. Число состояний конфигурации $4f^N$ весьма велико. Даже конфигурация $f^2(f^{12})$ имеет 91 состояние. Спектральные линии ионов Ln^{3+} – тон-

кие, и в поглощении из основного мультиплета наблюдаются переходы практически на все штарковские уровни. Таким образом, идентификация спектральных линий и интерпретация экспериментальных данных – довольно трудная проблема, решение которой невозможно без теоретических расчетов.

При полуфеноменологическом подходе используют одноэлектронный гамильтониан

$$H_{CF} = \sum_{\substack{\gamma LS \\ JM}} E_{\gamma J} |\gamma[LS]JM\rangle \langle \gamma[LS]JM| + \sum_{k,q} B_q^k C_q^k, \quad (1)$$

добываясь подбором параметров кристаллического поля B_q^k наименьшего среднее квадратичного отклонения вычисленных энергий штарковских уровней от экспериментальных. Здесь $E_{\gamma J}$ – 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.

На самом деле кристаллическое поле перемешивает состояния основной конфигурации с состояниями возбужденных конфигураций типа $4f^{N-1}5d$, $4f^{N-1}6s$ и т.д. Поэтому более корректно было бы находить собственные значения гамильтониана (1) (энергии штарковских уровней) в расширенном базисе, составленном из волновых функций состояний основной и возбужденных конфигураций. Расчеты кристаллического расщепления мультиплетов иона Pr^{3+} в расширенном базисе [1, 2] показывают, что влияние возбужденных конфигураций существенно и его учет позволяет значительно уменьшить среднее квадратич-

ное отклонение от экспериментальных значений, например для мультиплета 1D_2 более чем на 40%. О том, что влияние возбужденных конфигураций существенно, свидетельствует и тот факт, что для ионов, занимающих в кристаллах узлы без центра инверсии, интенсивности спектральных линий обусловлены в основном электрическими дипольными переходами, запрет на которые частично снимается благодаря примешиванию состояний возбужденных конфигураций противоположной четности кристаллическим полем [3, 4]. Поскольку возбужденные конфигурации влияют на штарковскую структуру энергетического спектра и вероятности переходов, то должна существовать взаимосвязь между тонкими деталями штарковской структуры и интенсивностями межмультиплетных переходов.

Существование такой взаимосвязи становится особенно очевидным при учете влияния возбужденных конфигураций (межконфигурационного взаимодействия) при помощи эффективных операторов, действующих в базисе состояний только конфигурации $4f^N$. Так, например, в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия в эффективном гамильтониане кристаллического поля возбужденные конфигурации обеспечивают некоторую перенормировку обычных параметров B_q^k , но самое главное приводят к появлению членов, зависящих от энергии мультиплетов [5]. Именно наличие этих членов позволит определить параметры межконфигурационного взаимодействия из анализа тонких деталей штарковской структуры энергетического спектра, а затем применить полученные параметры для расчета характеристик интенсивности.

Детальная проверка этой гипотезы и является главной целью этой работы. В качестве объекта исследования выбран ион Tm^{3+} в $Y_3Al_5O_{12}$, для которого выполнены обширные экспериментальные исследования энергетического спектра [6, 7] и интенсивности [8].

ЭФФЕКТИВНЫЙ ГАМИЛЬТониАН КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Обычно собственные значения гамильтониана (1) определяют только в базисе состояний конфигурации $4f^N$. Поэтому гамильтониан (1) является эффективным, причем получен он в приближении слабого конфигурационного взаимодействия, когда энергии возбужденных конфигураций намного больше энергии мультиплетов. Поэтому возбужденные конфигурации действуют на разные мультиплеты в одинаковой степени, и набор параметров B_q^k будет единым для всех мультиплетов конфигурации $4f^N$. Энергии высоколежащих мультиплетов ионов Ln^{3+} только в 2 раза меньше

энергии ближайшей возбужденной конфигурации (обычно это $4f^{N-1}5d$), и условия для применения приближения слабого конфигурационного взаимодействия не выполняются. По этой причине можно ожидать, что более адекватным будет приближение промежуточного конфигурационного взаимодействия [5], когда

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

где E_f^0 – энергия центра тяжести конфигурации $4f^N$, \tilde{G}_q^k – параметры, обусловленные межконфигурационным взаимодействием. В этом приближении в третьем порядке теории возмущений 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.

Наибольший вклад в параметры \tilde{G}_q^k дает возбужденная конфигурация $4f^{N-1}5d$ [9]. Величину этого вклада можно оценить по формуле

$$\tilde{G}_q^k(d) = -\frac{2k+1}{2\langle f \| C^k \| f \rangle} \sum_{p', p'', t', t''} \sum (-1)^q \begin{pmatrix} p' & p'' & k \\ t' & t'' & -q \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{Bmatrix} p' & p'' & k \\ f & f & d \end{Bmatrix} \langle f \| C^{p'} \| d \rangle \langle d \| C^{p''} \| f \rangle \frac{B_{t'}^{p'}(d) B_{t''}^{p''}(d)}{\Delta_{df} \Delta_{df}}. \quad (3)$$

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 значений $f+k, f+p'+d$ и $f+p''+d$, величины в круглых и фигурных скобках – соответственно $3j$ - и $6j$ -символы, Δ_{df} – энергетический зазор между возбужденной ($4f^{N-1}5d$) и основной ($4f^N$) конфигурациями трехвалентного иона, $B_t^p(d)$ – параметры кристаллического поля нечетной симметрии.

Энергия переноса заряда от лиганда в $4f$ -оболочку сравнима по величине с энергией конфигураций $4f^{N-1}5d$. Поэтому существенные вклады в

\tilde{G}_q^k могут обеспечивать и ковалентные эффекты. Их величину можно оценить по формуле [5]

$$\tilde{G}_q^k(\text{cov}) = \sum_b \tilde{J}^k(b) C_q^{k*}(\Theta_b, \Phi_b), \quad (4)$$

где под b подразумевается суммирование по лигандам ближайшего окружения; Θ_b, Φ_b – сферические углы, фиксирующие направление на лиганд b ,

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

Здесь $\lambda_{if} = \gamma_{if} + S_{if}$ ($i = \sigma, \pi, s$), где γ_{if} – параметр ковалентности, соответствующий перескоку электрона из i -оболочки лиганда в f -оболочку иона Ln^{3+} , S_{if} – интеграл перекрывания. Параметры $\tilde{J}^k(b)$, γ_{if} и интегралы S_{if} зависят от расстояния до лиганда b .

В приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия вклады в параметры межконфигурационного взаимодействия \tilde{G}_q^k от различных возбужденных конфигураций аддитивны, т.е. $\tilde{G}_q^k = \tilde{G}_q^k(d) + \tilde{G}_q^k(\text{cov})$.

ЭФФЕКТИВНЫЙ ОПЕРАТОР СИЛЫ ЛИНИИ В ПРИБЛИЖЕНИИ ПРОМЕЖУТОЧНОГО КОНФИГУРАЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Эффективный оператор можно получить на основе определения силы линии межмультиплетных электрических дипольных переходов

$$\begin{aligned} S_{JJ'}^{\text{ed}} &= \sum_{M, M'} |\langle \gamma JM | \mathbf{D} | \gamma' J' M' \rangle|^2 = \\ &= \sum_{\pi, M, M'} (-1)^\pi \langle \gamma JM | D_\pi^1 | \gamma' J' M' \rangle \langle \gamma' J' M' | D_\pi^1 | \gamma JM \rangle, \end{aligned}$$

подставив вместо \mathbf{D} приближенное выражение для эффективного оператора электрического дипольного момента [10]

$$\begin{aligned} D_\pi^1 &= \sum_{k, q} \sum_{p, t} \sqrt{(2p+1)} (-1)^{k+\pi} \begin{pmatrix} 1 & k & p \\ \pi & q & -t \end{pmatrix} U_{-q}^k \times \\ &\times \left[S_t^{(1k)p}(d) + S_t^{(1k)p}(\text{cov}) + \right. \\ &\left. + (E_{\gamma J} + E_{\gamma' J'} - 2E_f^0) \frac{S_t^{(1k)p}(d)}{2\Delta_{df}} \right] \end{aligned} \quad (6)$$

и выполнив суммирование по проекциям M и M' :

$$\begin{aligned} S_{JJ'}^{\text{ed}} &= e^2 \sum_{k=2, 4, 6} \underbrace{\Omega_k [1 + 2R_k (E_{\gamma J} + E_{\gamma' J'} - 2E_f^0)]}_{\tilde{\Omega}_k} \times \\ &\times \langle \gamma [LS] J \| U^k \| \gamma' [L'S'] J' \rangle^2 + \\ &+ \text{члены нечетных рангов.} \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь выражения (6) и (7) получены в третьем порядке теории возмущений с учетом разного действия возбужденных конфигураций на различные мультиплеты, что соответствует приближению промежуточного конфигурационного взаимодействия. Параметры $S_t^{(1k)p}(d)$ и $S_t^{(1k)p}(\text{cov})$ обусловлены соответственно примесью конфигураций противоположной четности $4f^{N-1}5d$ и эффектами ковалентности, U_q^k – единичный неприводимый тензор ранга k ,

$$\Omega_k = \frac{1}{(2k+1)e^2} \sum_{p, t} |S_t^{(1k)p}(d) + S_t^{(1k)p}(\text{cov})|^2, \quad (8)$$

$$R_k = \frac{1}{4\Delta_{df}} \times$$

$$\begin{aligned} &\sum_{p, t} [S_t^{(1k)p}(d) [S_t^{(1k)p}(d) + S_t^{(1k)p}(\text{cov})]^* + \text{э.с.}] \\ &\times \frac{1}{\sum_{p, t} |S_t^{(1k)p}(d) + S_t^{(1k)p}(\text{cov})|^2}, \end{aligned} \quad (9)$$

$\langle \gamma [LS] J \| U^k \| \gamma' [L'S'] J' \rangle$ – приведенный матричный элемент тензора U^k , вычисленный на функциях в приближении свободного иона, остальные обозначения такие же, как в (3). Согласно (8) и (9), параметры Ω_k не могут быть отрицательными, а знак параметров R_k может быть любым.

Величину вкладов от примеси конфигураций противоположной четности $4f^{N-1}5d$ можно оценить по формуле [10]

$$S_i^{(1k)p}(d) = 2|e| \frac{B_i^{p*}(d)}{\Delta_{df}} \frac{2k+1}{\sqrt{2p+1}} \times \left\{ \begin{matrix} 1 & k & p \\ f & d & f \end{matrix} \right\} \langle f \| C^p \| d \rangle \langle d \| C^1 \| f \rangle r_{df}^{3+}, \quad (10)$$

где r_{df}^{3+} вычисляется на функциях $4f$ - и $5d$ -электронов иона Ln^{3+} по формуле

$$r_{df}^{3+} = \int_0^{\infty} R_{4f}^* r^3 R_{5d} dr, \quad (11)$$

остальные обозначения такие же, как в (3).

Из всех возможных механизмов переноса заряда определяющий вклад дают процессы по следующей виртуальной схеме [10, 11]. Электроны с лиганда перескакивают в $4f$ -оболочку иона Ln^{3+} , при этом ион Ln^{3+} превращается в ион Ln^{2+} . 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. Вклады от таких процессов можно вычислить по формулам

$$S_i^{(1k)p}(\text{cov}) = \sum_b S^{(1k)p}(b) C_i^p(\Theta_{ab}, \Phi_{ab})$$

и

$$S^{(1k)p}(b) = -2\sqrt{3}|e|r_{df}^{3+}(2k+1)\sqrt{2p+1} \times \sum_q (-1)^q \left(\begin{matrix} 1 & k & p \\ -q & q & 0 \end{matrix} \right) \times \left\{ \left(\begin{matrix} f & k & f \\ -q & q & 0 \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} f & 1 & d \\ -q & q & 0 \end{matrix} \right) \times \left[\left| \frac{\Delta_{ds}}{\Delta_{df}} \right| \gamma_{sd} \gamma_{sf} + \left| \frac{\Delta_{dp}}{\Delta_{df}} \right| \gamma_{\sigma d} \gamma_{\sigma f} \right] + \left[\left(\begin{matrix} f & k & f \\ -(q+1) & q & 1 \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} f & 1 & d \\ -(q+1) & q & 1 \end{matrix} \right) + \left(\begin{matrix} f & k & f \\ -(q-1) & q & -1 \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} f & 1 & d \\ -(q-1) & q & -1 \end{matrix} \right) \right] \left| \frac{\Delta_{dp}}{\Delta_{df}} \right| \gamma_{\pi d} \gamma_{\pi f} \right\}. \quad (12)$$

Здесь r_{df}^{2+} можно вычислить по формуле (11) на волновых функциях электронов иона Ln^{2+} , Δ_{di} ($i = s, p$) – энергия переноса электрона из i -оболочки лиганда в пустую $5d$ -оболочку иона Ln^{3+} , γ_{id}

($i = \sigma, \pi, s$) – параметр ковалентности, соответствующий перескоку электрона из i -оболочки лиганда в $5d$ -оболочку иона Ln^{3+} , остальные обозначения такие же, как в (3) и (5). Из выражений (8) и (9) следует, что величины $S_i^{(1k)p}$ являются аддитивными, в то время как параметры интенсивности Ω_k – нет.

Следует заметить, что выражение для силы линии межмультиплетных электрических дипольных переходов в приближении слабого конфигурационного взаимодействия (приближение Джадда–Оффельта) можно легко получить как частный случай формулы (7), положив параметры $R_k = 0$.

СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Штарковская структура и параметры межконфигурационного взаимодействия

Сначала с помощью гамильтониана (2) определим параметры межконфигурационного взаимодействия из анализа штарковской структуры энергетического спектра иона Tm^{3+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Члены, содержащие E_f^0 , осуществляют однородный сдвиг параметров B_q^k . Поэтому, не нарушая общности рассмотрения, можно предположить, что $E_f^0 = 0$. В этом случае из (2) следует, что \tilde{G}_q^k и B_q^k задают амплитуду слагаемых с разной функциональной зависимостью от энергии мультиплетов $E_{\gamma j}$. Это обстоятельство дает возможность даже в полуфеноменологическом подходе вполне однозначно определить параметры \tilde{G}_q^k и B_q^k .

Известно, что ионы Tm^{3+} занимают узлы с точечной группой симметрии D_2 . В качестве независимых параметров можно выбрать 9 параметров кристаллического поля: $B_0^2, B_2^2 = B_{-2}^2, B_0^4, B_4^4 = B_{-2}^4, B_4^4 = B_{-4}^4, B_0^6, B_2^6 = B_{-2}^6, B_4^6 = B_{-4}^6$ и $B_6^6 = B_{-6}^6$. Таким же правилам отбора подчиняются и параметры межконфигурационного взаимодействия \tilde{G}_q^k . Если не учитывать внутренней структуры \tilde{G}_q^k , то при полуфеноменологическом описании следует добавить еще 9 независимых параметров межконфигурационного взаимодействия.

Описание экспериментального спектра $\text{Tm}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [6] в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия с 18 варьируемыми параметрами было выполнено в [9], и было показано, что среднеквадратичное отклонение уменьшается на 36% по сравнению с приближением слабого конфигурационного взаимодействия. Вместе с тем были выявлены и недо-

статки такого способа описания: большое количество варьируемых параметров затрудняет их однозначное определение, определенные в таком подходе параметры межконфигурационного взаимодействия \tilde{G}_q^k нельзя непосредственно применить для расчета интенсивностей.

Количество варьируемых параметров можно уменьшить, используя выражения (3)–(5). Из (3) следует, что параметры \tilde{G}_q^k зависят от параметров нечетного кристаллического поля $B_i^p(d)$. Для локальной симметрии D_2 , когда оси координат x , y , z совпадают с осями симметрии C_2 , можно выразить параметры $B_i^p(d)$ через три действительных параметра S_2^3 , S_2^5 и S_4^5 следующим образом:

$$\begin{aligned} B_2^3(d)/\Delta_{df} &= B_{-2}^3(d)/\Delta_{df} = iS_2^3, \\ B_2^5(d)/\Delta_{df} &= B_{-2}^5(d)/\Delta_{df} = iS_2^5, \\ B_4^5(d)/\Delta_{df} &= B_{-4}^5(d)/\Delta_{df} = iS_4^5. \end{aligned} \quad (13)$$

Подставляя (13) в (3), для \tilde{G}_q^k получим следующие выражения:

$$\begin{aligned} \tilde{G}_0^2(d) &= \frac{25}{231} \left[\frac{\sqrt{7}}{7} S_2^3 S_2^5 + \frac{5}{11} S_4^5 S_4^5 - \frac{5}{11} S_2^5 S_2^5 \right], \\ \tilde{G}_2^2(d) &= \frac{25\sqrt{2}}{231} \left[\frac{\sqrt{7}}{14} S_2^3 S_4^5 - \frac{5}{11} S_2^5 S_4^5 \right], \\ \tilde{G}_0^4(d) &= \frac{1}{7} \left[S_2^3 S_2^3 - \frac{20\sqrt{7}}{77} S_2^3 S_2^5 - \frac{75}{121} S_4^5 S_4^5 - \frac{25}{242} S_2^5 S_2^5 \right], \\ \tilde{G}_2^4(d) &= \frac{\sqrt{30}}{77} \left[\frac{4\sqrt{7}}{7} S_2^3 S_4^5 + \frac{25}{22} S_2^5 S_4^5 \right], \\ \tilde{G}_4^4(d) &= \frac{\sqrt{10}}{7} \left[-\frac{\sqrt{7}}{14} S_2^3 S_2^3 - \frac{2}{11} S_2^3 S_2^5 + \frac{25\sqrt{7}}{484} S_2^5 S_2^5 \right], \\ \tilde{G}_0^6(d) &= \\ &= \frac{13}{7} \left[\frac{1}{42} S_2^3 S_2^3 - \frac{2\sqrt{7}}{33} S_2^3 S_2^5 + \frac{8}{363} S_4^5 S_4^5 - \frac{2}{121} S_2^5 S_2^5 \right], \\ \tilde{G}_2^6(d) &= \frac{13\sqrt{5}}{231} \left[-S_2^3 S_4^5 + \frac{\sqrt{7}}{11} S_2^5 S_4^5 \right], \\ \tilde{G}_4^6(d) &= \frac{13\sqrt{2}}{21} \left[\frac{\sqrt{7}}{28} S_2^3 S_2^3 + \frac{1}{11} S_2^3 S_2^5 + \frac{\sqrt{7}}{121} S_2^5 S_2^5 \right], \\ \tilde{G}_6^6(d) &= \frac{13\sqrt{11}}{231} \left[S_2^3 S_4^5 - \frac{\sqrt{7}}{11} S_2^5 S_4^5 \right]. \end{aligned} \quad (14)$$

Следует отметить, что значения параметров межконфигурационного взаимодействия \tilde{G}_q^k (14) и параметров интенсивности (10) задаются через отношение B_i^p/Δ_{df} . Именно по этой причине целесообразно из описания штарковской структуры определять S_i^p , а не B_i^p .

Как было показано в [9], эффекты ковалентности дают вклад в \tilde{G}_q^k такого же порядка величины, что и возбужденные конфигурации $4f^{N-1}5d$. Учет этих вкладов можно по формулам (4) и (5). При полуфеноменологическом подходе в качестве варьируемых параметров можно использовать $\lambda_{\pi f}$ и $\tilde{\lambda}_{\sigma f} = \sqrt{\lambda_{\sigma f}^2 + \lambda_{\pi f}^2}$. Согласно данным о значениях параметров ковалентности из работы [12], можно предположить, что $\tilde{\lambda}_{\sigma f} = \lambda_{\sigma f}$. В кристалле $Y_3Al_5O_{12}$ ближайšie к Tm^{3+} ионы кислорода расположены на расстояниях $R_1 = 2.303 \text{ \AA}$ и $R_2 = 2.432 \text{ \AA}$ [13]. Поэтому число варьируемых параметров ковалентности увеличивается до четырех: $\lambda_{\pi f}(R_1)$, $\lambda_{\pi f}(R_2)$, $\lambda_{\sigma f}(R_1)$, $\lambda_{\sigma f}(R_2)$. Для уменьшения числа варьируемых параметров можно вычислить на одноэлектронных хартри-фоковских функциях Tm^{3+} [14] квадрат отношения интегралов перекрывания $(S_{\sigma f}(R_1)/S_{\sigma f}(R_2))^2 = 1.599$ и предположить, что приблизительно такое же соотношение справедливо для параметров ковалентности:

$$\begin{aligned} (\lambda_{\sigma f}(R_1)/\lambda_{\sigma f}(R_2))^2 &\approx (\lambda_{\pi f}(R_1)/\lambda_{\pi f}(R_2))^2 \approx \\ &\approx \tilde{J}^k(R_1)/\tilde{J}^k(R_2) \approx 1.599. \end{aligned}$$

С учетом вышесказанного можно в качестве варьируемых параметров использовать параметры ковалентности $\lambda_{\pi f}$ и $\lambda_{\sigma f}$, соответствующие расстоянию R_2 , и записать более простой вариант формулы (4)

$$\tilde{G}_q^k(\text{cov}) \approx \tilde{J}^k \sum_b K(b) C_q^{k*}(\Theta_b, \Phi_b), \quad (15)$$

где

$$K(b) = \tilde{J}^k(b)/\tilde{J}^k(R_2) = \begin{cases} 1 & \text{при } R_b = R_2, \\ 1.599 & \text{при } R_b = R_1. \end{cases}$$

Результаты описания экспериментально установленной штарковской структуры энергетического спектра Tm^{3+} в $Y_3Al_5O_{12}$ [7] в приближениях слабого (1) и промежуточного (2) конфигурационного взаимодействий представлены в табл. 1. Параметры кристаллического поля в приближении слабого конфигурационного взаимодействия взяты из [7]. В приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия наряду с 9

Таблица 1. Экспериментальные (E_{exp}) и вычисленные (E_{calc}) штарковские уровни энергии иона Tm^{3+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Мульти- плет	$E_{\text{exp}}, \text{см}^{-1}$ [7]	$E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}}, \text{см}^{-1}$		Мульти- плет	$E_{\text{exp}}, \text{см}^{-1}$ [7]	$E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}}, \text{см}^{-1}$		
		вариант расчета				вариант расчета		
		а	б			а	б	
3H_6	0	4.3	-0.7	3F_2	14706	20.7	12.5	
	27	8.9	9.9		14720	8.8	9.8	
	216	-25.6	-13.5		14770	27.6	18.6	
	240	-2.7	4.5		15190	-11.6	-8.6	
	247	-9.2	8.7		15246	1.4	7.9	
	300	-10.2	-9.2		15263	11.6	8.6	
	450	-17.5	-12.4		-	(15396.1)	(15399.8)	
	588	-6.9	11.9		-	(15407.7)	(15404.4)	
	610	-9.8	-7.1		1G_4	20806	-13.0	-12.0
	650	-2.4	7.0			21212	14.0	8.3
	690	-4.3	0.7			21228	-1.1	2.0
	730	-57.5	-71.7			21381	9.5	6.0
	-	(804.2)	(817.5)			21530	15.7	5.3
-			21680	1.5		6.4		
3F_4	5555	0.7	6.3	21735	-11.6	-7.4		
	5764	-9.0	-0.1	21775	13.0	12.0		
	5832	-5.5	-5.1	-	(21762)	(21781.1)		
	5901	-15.5	-3.9	1D_2	27868	-8.7	-5.1	
	6042	-16.4	-10.2		27877	-19.6	-15.6	
	6111	-17.9	-0.7		28016	5.1	1.5	
	5170	-15.2	-4.3		28042	7.5	11.7	
	-	(6185.4)	(6193.8)		28070	8.7	5.1	
	6199	-0.7	-6.3		34370	3.1	5.9	
	3H_5	8340	-6.1	-7.0	1I_6	-	(34379.4)	(34370.0)
8345		-2.6	-2.6	34420		-4.9	10.8	
8516		5.1	11.9	-		(34470.5)	(34468.3)	
8530		4.1	7.1	34520		-10.1	-5.4	
8556		2.5	0.2	-		(34723.7)	(34727.9)	
-		(8577.6)	(8570.0)	34746		4.9	-0.1	
8700		11.8	12.5	-		(34943.2)	(34904.1)	
8750		-12.3	-5.2	-		(34944.5)	(34905.1)	
8773		6.1	7.0	-		(35225.6)	(35236.3)	
-		(8901.0)	(8912.1)	-		(35231.9)	(35242.5)	
-		(8902.7)	(8912.4)	-		-	-	
3H_4	12607	6.7	7.3	3P_0	35372	0.0	0.0	
	12644	-17.3	-4.9		35388	-3.1	-5.9	
	12732	-10.7	-0.4		3P_1	35388	0.0	0.0
	12747	-14.1	5.2			36231	3.5	2.6
	12824	-18.8	-15.6		36390	-3.5	-2.6	
	-	(12982.3)	(12970.4)		36390	-27.7	-41.4	
	13036	-11.6	-4.7		3P_2	37933	-1.3	-5.6
	13112	-10.3	5.0			38063	9.0	3.6
	13152	-6.7	-7.3			38097	15.4	6.1
	14599	-8.8	-9.8			38400	1.3	5.6
3F_3	14659	6.1	-4.1	-	(38421.1)	(38436.3)		
	14666	8.4	1.0	σ	11.0	8.2		
	14679	-3.0	-5.0		-	-		

Примечание. а – расчет в приближении слабого конфигурационного взаимодействия (1), б – расчет в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия (2), $\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [E_{\text{exp}}(i) - E_{\text{calc}}(i)]^2}{(n-p)}}$ – среднеквадратичное отклонение, n –

число экспериментальных уровней, p – число варьируемых параметров; в случае отсутствия E_{exp} в третьей и четвертой колонках в круглых скобках приведены значения E_{calc} , вычисленные в соответствующем приближении.

параметрами кристаллического поля B_q^k дополнительно в качестве варьируемых использовались три параметра S_i^p (13) и два параметра ковалентности λ_{if} . Их значения приведены в табл. 2. В приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия среднеквадратичное отклонение на 25% меньше, чем в приближении слабого. Таким образом, влияние возбужденных конфигураций существенно и его учет значительно улучшает описание энергетического спектра. Параметры S_i^p , полученные из процедуры минимизации (табл. 2), удовлетворительно согласуются по порядку величины с параметрами $S_2^3 = -0.019$, $S_2^5 = -0.036$ и $S_4^5 = 0.019$, вычисленными в модели точечных зарядов при соответствующем выборе локальной системы координат и значений $\langle r^p \rangle$ и Δ [15]. Это свидетельствует о реалистичности параметров S_i^p из табл. 2.

В табл. 3 приведены значения параметров межконфигурационного взаимодействия \tilde{G}_q^k , вычисленных при помощи параметров S_i^p и λ_{if} из табл. 2. Вклады эффектов ковалентности в \tilde{G}_q^k оказались такого же порядка величины, что и вклады от возбужденной конфигурации $4f^{N-1}5d$. Поэтому определение параметров нечетного кристаллического поля $B_i^p(d)$ из описания шариковой структуры без учета эффектов ковалентности было бы некорректным. Вероятно, по этой причине параметры интенсивности Ω_k , вычисленные по формулам (8) и (10) при помощи параметров нечетного кристаллического поля из работы [1], плохо согласуются с экспериментальными значениями.

Параметры интенсивности

Используя значения параметров S_i^p из табл. 2 и r_{df}^{3+} из [15], по формулам (8) и (10) можно легко вычислить вклад возбужденной конфигурации $4f^{N-1}5d$ в параметры интенсивности Ω_k (табл. 4). Однако расчет вклада от эффектов ковалентности (12) на основе данных табл. 2 требует дополнительных предположений. Из описания шариковой структуры были определены параметры λ_{if} ($i = \sigma, \pi$), в то время как для расчета по формуле (12) необходимы γ_{if} и γ_{id} . Согласно данным из [12] о параметрах ковалентности и интегралах перекрывания, можно предположить, что $\gamma_{if} \approx \lambda_{if}$ и $\gamma_{id} \approx 3\gamma_{if}$. Энергии переноса заряда были выбраны согласно [12]: $\Delta_{dp} = 130000 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta_{df} = 75000 \text{ см}^{-1}$.

Таблица 2. Параметры кристаллического поля B_q^k (в см^{-1}) и параметры S_i^p и λ_{if} (безразмерные)

Параметр	Вариант расчета	
	а [7]	б
B_0^2	603	614
B_2^2	39	36
B_0^4	-59	89
B_2^4	-1441	-1488
B_4^4	-707	-695
B_0^6	-1181	-1194
B_2^6	-302	-292
B_4^6	448	338
B_6^6	-360	-398
$S_2^3 = \frac{B_2^3(d)}{i\Delta_{df}}$	-	-0.094
$S_2^5 = \frac{B_2^5(d)}{i\Delta_{df}}$	-	-0.044
$S_4^5 = \frac{B_4^5(d)}{i\Delta_{df}}$	-	-0.039
$\lambda_{\sigma f}$	-	0.028
$\lambda_{\pi f}$	-	0.019

Примечание. а – приближение слабого конфигурационного взаимодействия (1), б – приближение промежуточного конфигурационного взаимодействия (2).

Кроме того, предполагалось, что $r_{df}^{2+} \approx 1.5r_{df}^{3+}$. Вычисленные при таких предположениях вклады в параметры интенсивности приведены в табл. 4.

Парциальные вклады от эффектов ковалентности значительно меньше парциальных вкладов от возбужденной конфигурации $4f^{N-1}5d$. Однако параметры Ω_k не аддитивны (8), и за счет перекрестных слагаемых вклад эффектов ковалентности в результирующее значение достигает 33% и приводит к улучшению согласия с экспериментом. Кроме того, без учета эффектов ковалентности значительно изменились бы параметры S_i^p , определяемые из шариковой структуры спектра. Они были бы следующими: $S_2^3 = 0.093$, $S_2^5 = 0.091$

Таблица 3. Вклады различных процессов ($\times 10^4$) в параметры межконфигурационного взаимодействия \tilde{G}_q^k (безразмерные)

k	q	Вклад конфигурации $4f^{N-1}5d$ (14)	Вклад эффектов ковалентности (15)	Сумма
2	0	1.876	-0.738	1.138
	2	-0.133	4.335	4.202
4	0	6.878	-22.898	-16.021
	2	5.331	2.663	7.993
	4	-9.692	10.224	0.532
6	0	-8.325	5.562	-2.762
	2	-4.095	-1.739	-5.834
	4	10.911	6.826	17.737
	6	6.074	-0.153	5.921

Таблица 4. Вклады различных процессов ($\times 10^{20}$) в параметры интенсивности Ω_k (в см^2)

k	Вклад конфигурации $4f^{N-1}5d$	Вклад эффектов ковалентности	Сумма	Эксперимент [8]
2	0.62	0.001	0.57	0.90, 0.89, 0.70
4	4.27	0.035	3.58	0.70, 1.08, 1.20
6	1.82	0.269	1.21	0.85, 0.68, 0.50

и $S_4^5 = 0.027$, что в свою очередь обусловит следующие значения параметров интенсивности: $\Omega_2 = 0.61$, $\Omega_4 = 4.25$ и $\Omega_6 = 4.77$ (в единицах 10^{-20} см^2), которые хуже согласуются с экспериментом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Межконфигурационное взаимодействие дает существенный вклад в энергии штарковских уровней и частично снимает запрет на внутриконфигурационные электрические дипольные переходы. Это обуславливает взаимосвязь между тонкими деталями штарковской структуры и интенсивностями межмультиплетных переходов.

При помощи гамильтониана кристаллического поля в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия достигнуто описание энергетического спектра иона Tm^{3+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ лучше, чем в одноэлектронном прибли-

жении. Наряду с параметрами кристаллического поля B_q^k (k – четное) в качестве свободно варьируемых использовались параметры нечетного кристаллического поля и параметры ковалентности. Полученные таким способом параметры межконфигурационного взаимодействия были затем применены для оценки параметров интенсивности.

Вычисленные параметры интенсивности находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными значениями. Парциальный вклад возбужденных конфигураций $4f^{N-1}5d$ в параметры интенсивности на порядок больше, чем вклад конфигураций с переносом заряда. Однако вклад этих конфигураций в параметры интенсивности не аддитивен, и за счет перекрестных слагаемых эффекты ковалентности изменяют результирующее значение Ω_k на 33%, причем в сторону лучшего согласия с экспериментом.

Таким образом, в приближении промежуточного по силе конфигурационного взаимодействия из анализа штарковской структуры энергетического спектра можно определить параметры нечетного кристаллического поля и параметры ковалентности и применить затем эти параметры для количественных оценок характеристик интенсивности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Garcia D., Faucher M. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 10. P. 5280.
2. Carcia D., Faucher M. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 12. P. 7461.
3. Judd B.R. // Phys. Rev. 1962. V. 127. № 3. P. 750.
4. Ofelt G.S. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 3. P. 511.
5. Корниенко А.А., Дунина Е.Б. // Письма в ЖЭТФ. 1994. Т. 59. № 6. С. 385.
6. Gruber J.B., Hills M.E., Macfarlane R.M. et al. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. № 14. P. 9464.
7. Tiseanu C., Lupei A., Lupei V. // J. Phys. D. 1995. V. 7. P. 8477.
8. Антипенко Б.М., Томашевич Ю.В. // Опт. и спектр. 1978. Т. 44. В. 2. С. 272.
9. Корниенко А.А., Каминский А.А., Дунина Е.Б. // ЖЭТФ. 1999. Т.116. № 6. С. 2087.
10. Kornienko A.A., Kaminskii A.A., Dunina E.B. // Phys. Stat. Sol. (b). 1990. V. 157. № 1. P. 267.
11. Kaminskii A.A., Kornienko A.A., Chertanov M.I. // Phys. Stat. Sol. (b). 1986. V. 134. № 2. P. 717.
12. Anikeenok O.A., Eremin M.V., Falin M.L., Konkin A.L., Meiklyar V.P. // J. Phys. C. 1984. V. 17. № 15. P. 2813.
13. Newman D.J. // Adv. Phys. 1971. V. 20. P. 197.
14. Damommio A., Synek M. // Int. J. Quant. Chem. 1974. V. 8. № 1. P. 73.
15. Krupke W.F. // Phys. Rev. 1966. V. 145. № 1. P. 325.