



Е.Б. Дунина, А.А. Корниенко

## Влияние межконфигурационного взаимодействия на штарковскую структуру иона $Mn^{5+}$

*Получен гамильтониан кристаллического поля, позволяющий учитывать влияние возбужденных конфигураций на штарковскую структуру термов основной конфигурации. С помощью этого гамильтониана достигнуто более точное описание энергетического спектра иона  $Mn^{5+}$  в  $Sr_5(PO_4)_3Cl$ .*

При микроскопических расчетах энергетический спектр иона в кристаллическом окружении получают в результате диагонализации матрицы одноэлектронного гамильтониана

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

где  $B_q^k$  — параметры кристаллического поля,  $C_q^k$  — сферический тензор ранга  $k$ . Для сокращения объема вычислительных работ исходный базис ограничивают состояниями незаполненной  $d^N$  оболочки. Такое упрощение вычислительной процедуры приводит к тому, что влияние возбужденных конфигураций на кристаллическое расщепление термов игнорируется.

В случае кристаллов, активированных редкоземельными ионами, эффекты межконфигурационного взаимодействия исследованы более детально и показано, что их учет повышает точность описания экспериментальных данных [1-4]. В работах [1,2] для учета межконфигурационного взаимодействия матрица одноэлектронного гамильтониана (1) вычислена и диагонализирована в расширенном базисе, включающем волновые функции состояний основной и двух возбужденных конфигураций. Возбужденные конфигурации имеют очень много состояний. Поэтому матрица гамильтониана (1) имеет большой порядок и диагонализация ее даже на современных компьютерах затруднительна. Кроме того, при таком прямом методе расчета необходимо вводить трудно определяемые из экспериментальных данных параметры кристаллического поля для возбужденных конфигураций и межконфигурационного взаимодействия. Перечисленных недостатков лишен метод эффективного гамильтониана, развитый в работах [3,4] для учета влияния возбужденных конфигураций на штарковскую структуру мультиплетов редкоземельных ионов в случае сильного и слабого межконфигурационного взаимодействия.

Поскольку эффекты межконфигурационного взаимодействия оказались важными для кристаллов, активированных редкоземельными ионами, представляется актуальным исследовать роль аналогичных эффектов для эле-

ментов переходных групп. Цель данной работы – получить для элементов переходных групп эффективный гамильтониан кристаллического поля и исследовать с помощью этого гамильтониана влияние межконфигурационного взаимодействия на точность описания шарковской структуры термов.

Эффективный гамильтониан кристаллического поля, учитывающий влияние возбужденных конфигураций, достаточно просто получить в приближении сильного конфигурационного взаимодействия. Для этого, как и в работе [4], запишем волновые функции в первом порядке теории возмущений:

$$\begin{aligned} |\Psi_\alpha\rangle &= |\alpha\rangle - \sum_{\psi} \frac{|\psi\rangle\langle\psi|V|\alpha\rangle}{E_\psi - E_\alpha}, \\ \langle\Psi_\beta| &= \langle\beta| - \sum_{\psi} \frac{\langle\beta|V|\psi\rangle\langle\psi|}{E_\psi - E_\beta}, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $|\alpha\rangle$  и  $\langle\beta|$  — волновые функции состояний  $d^N$ -конфигурации в приближении свободного иона;  $|\psi\rangle$  — волновая функция возбужденной конфигурации.

Вычисляя на функциях (2) матричные элементы гамильтониана  $H$ , получим выражение для определения эффективного оператора кристаллического поля:

$$\langle\beta|H_{EFF}|\alpha\rangle \approx \langle\beta|H|\alpha\rangle - \frac{1}{2} \sum_{\psi} \langle\beta|H|\psi\rangle\langle\psi|H|\alpha\rangle \left[ \frac{1}{E_\psi - E_\beta} + \frac{1}{E_\psi - E_\alpha} \right], \quad (3)$$

где множитель  $1/2$  добавлен, чтобы выражение (3) в пределе больших значений энергии возбужденной конфигурации  $E_\psi$  совпадало с известными формулами теории возмущений [5]. Матричный элемент  $\langle\beta|H|\alpha\rangle$  легко преобразовать, если допустить, что  $H = H_0 + V$  и  $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$  являются собственными функциями невозмущенного гамильтониана, т.е., например,  $H_0|\alpha\rangle = E_\alpha|\alpha\rangle$ . В этом случае потенциалом возмущения будет оператор кристаллического поля

$$V = \sum_{k,q,l} A_q^k r_i^k C_q^k(\theta_i, \phi_i), \quad (4)$$

где  $r_i, \theta_i, \phi_i$  — сферические координаты электрона  $i$ . Остальные члены формулы (4) можно легко преобразовать с помощью приближенного метода вторичного квантования [6]. В итоге получается следующее выражение для эффективного гамильтониана кристаллического поля:

$$H_{CF} = E_\alpha \delta_{\alpha,\beta} + \sum_{k=2,4} \sum_{q,l} \underbrace{\left[ B_q^k + \left( \frac{\Delta}{\Delta - E_\alpha} + \frac{\Delta}{\Delta - E_\beta} \right) \tilde{G}_q^k \right]}_{\tilde{B}_q^k} C_q^k(\theta_i, \phi_i). \quad (5)$$

Здесь  $B_q^k = \langle d|r^k|d\rangle A_q^k$  — параметры четного кристаллического поля, где  $\langle d|r^k|d\rangle = \int R_{nd} r^k R_{nd} r^2 dr$ . При записи уравнения (5) сделано предположе-

ние, что определяющий вклад в параметры  $\tilde{G}_q^k$  дает лишь одна возбужденная конфигурация с энергией  $\Delta = E_\psi$ .

Применение формулы (5) для описания энергетического спектра кристаллов, активированных различными элементами группы железа, не приводит к заметному повышению точности. Это свидетельствует о том, что приближение сильного конфигурационного взаимодействия для элементов группы железа не реализуется. В связи с этим представляется актуальным развить теорию кристаллического поля в приближении более слабого конфигурационного взаимодействия. Для учета слабых возмущений хорошо разработаны методы построения эффективных операторов. Воспользуемся, например, методом, разработанным в работе [3]. На основе выражений (3), (4) и (5) этой работы легко получить следующее выражение для эффективного гамильтониана:

$$\langle \alpha | H_{eff} | \beta \rangle \approx \langle \alpha | H_{FI} | \beta \rangle + \langle \alpha | \sum_{k,q} B_q^k C_q^k | \beta \rangle + \sum_{\alpha'} \langle \alpha | V | \alpha' \rangle \langle \alpha' | \sum_{k,q} G_q^k C_q^k | \beta \rangle + \sum_{\alpha'} \langle \alpha | \sum_{k,q} G_q^k C_q^k | \alpha' \rangle \langle \alpha' | V | \beta \rangle. \quad (6)$$

Гамильтониан в приближении свободного иона [7]

$$H_{FI} = E_d^0 + \sum_{k=0,2,4} f_k F^k + \sum_{i=1}^N \zeta (\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i) + \alpha L(L+1) \quad (7)$$

содержит центрально-симметричные взаимодействия, нецентральную часть кулоновского взаимодействия электронов друг с другом, спин-орбитальное взаимодействие и поправку Триса, параметризуемые соответственно  $E_d^0$ ,  $F^k$ ,  $\zeta$  и  $\alpha$ .

Возбужденные конфигурации дают аддитивный вклад в значения параметров  $G_q^k$ . Если парамагнитный ион занимает в кристалле центрально-симметричное положение, определяющий вклад в параметры  $G_q^k$  будут давать возбужденные конфигурации с переносом заряда от лиганда в незаполненную оболочку этого иона. Формулу для расчета величины такого вклада можно получить на основе выражения (4) из [7] с помощью техники вторичного квантования:

$$G_q^k(\text{cov}) = \frac{2k+1}{2 \langle d || C^k || d \rangle} \sum_b C_q^{k*}(\Theta_b, \Phi_b) \sum_{m,\xi} (-1)^{d-m} \begin{pmatrix} d & k & d \\ -m & 0 & m \end{pmatrix} |\lambda_{d\xi m}|^2, \quad (8)$$

где  $\langle d || C^k || d \rangle$  — приведенный матричный элемент сферического тензора  $C^k$ ,

углы  $\Theta_b, \Phi_b$  фиксируют направление на лиганд  $b$ ,  $\begin{pmatrix} \dots \\ \dots \end{pmatrix}$  — 3j-символ,  $\lambda_{d\xi m}$  — параметр ковалентности, соответствующий виртуальному перескоку электрона с орбиты  $\xi$  лиганда в  $d$ -оболочку парамагнитного иона.

В некоторых кристаллах парамагнитный ион может размещаться в узле без центра инверсии. В таком случае важную роль играет влияние возбужденных конфигураций противоположной четности  $\{nd^{N-1}(n+1)l\}$ , и соответствующи-

щие параметры  $G_q^k$  можно вычислить по формуле, аналогичной формуле (7) из [7]:

$$G_q^k(l) = -\frac{2k+1}{2\Delta_{dl}^2} \sum_{k',k''=1,3q',q''} \sum (-1)^q \begin{pmatrix} k' & k'' & k \\ q' & q'' & -q \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} k' & k'' & k \\ d & d & l \end{pmatrix} \langle d \| C^{k'} \| l \rangle \langle l \| C^{k''} \| d \rangle B_{q'}^{k'}(l) B_{q''}^{k''}(l). \quad (9)$$

Здесь  $\Delta_{dl}$  — энергия возбужденной конфигурации,  $B_q^{k'}(l) = \langle l | r^{k'} | d \rangle A_q^{k'}$  — параметры нечетного кристаллического поля,  $\left\{ \begin{matrix} \dots \\ \dots \end{matrix} \right\}$  — 6j-символ.

Для невозмущенного гамильтониана применим определение из работы [8]:

$$H_0 = \sum_{\alpha} \overline{\langle \alpha | H | \alpha \rangle} |\alpha\rangle \langle \alpha|. \quad (10)$$

Средняя энергия по всем состояниям конфигурации  $d^N$  равна энергии центра тяжести конфигурации, поэтому  $\overline{\langle \alpha | H | \alpha \rangle} = E_d^0$ . При таком выборе  $H_0$  все невозмущенные состояния имеют энергию, равную  $E_d^0$ , т.е. конфигурация  $d^N$  полностью вырождена. Это возможно, если  $H_0$  содержит только центрально-симметричные взаимодействия, а оператор возмущения  $V$  включает в себя все нецентрально-симметричные взаимодействия. Наиболее существенными будут: нецентральная часть кулоновского взаимодействия электронов, ответственная за образование термов, и кристаллическое поле, которое образует шарковскую структуру. Таким образом, для потенциала возмущения получаем:

$$V \approx \sum_{k=0,2,4} f_k F^k - E_d^0 + \sum_{k,q} B_q^k C_q^k. \quad (11)$$

После подстановки (11) в (6) получим эффективный гамильтониан кристаллического поля

$$\begin{aligned} \langle \alpha | H_{eff} | \beta \rangle &\approx \langle \alpha | H_{FI} | \beta \rangle + \langle \alpha | \sum_{k,q} B_q^k C_q^k | \beta \rangle + \\ &+ \sum_{\alpha'} \langle \alpha | \sum_{k=0,2,4} f_k F^k - E_d^0 + \sum_{k,q} B_q^k C_q^k | \alpha' \rangle \langle \alpha' | \sum_{k,q} G_q^k C_q^k | \beta \rangle + \\ &+ \sum_{\alpha'} \langle \alpha | \sum_{k,q} G_q^k C_q^k | \alpha' \rangle \langle \alpha' | \sum_{k=0,2,4} f_k F^k - E_d^0 + \sum_{k,q} B_q^k C_q^k | \beta \rangle, \end{aligned} \quad (12)$$

удобный для описания энергетического спектра  $d^N$ -ионов в кристаллах.

Гамильтониан (12) содержит новые операторные формы. Действительно, собственные значения оператора  $\sum_{k=0,2,4} f_k F^k - E_d^0$  совпадают с энергией тер-

мов  $d^N$ -конфигурации. Поэтому фрагменты  $\left( \sum_{k=0,2,4} f_k F^k - E_d^0 \right) \sum_{k,q} G_q^k C_q^k$  второй и третьей строки (12) зависят линейно от энергии мультиплетов и имеют смысл поправок к параметрам кристаллического поля  $B_q^k$ . Фрагменты

$\left(\sum_{k,q} G_q^k C_q^k\right) \left(\sum_{k,q} B_q^k C_q^k\right)$  представляют собой двухчастичный оператор и по форме совпадают с квадратичным кристаллическим полем [7].

Таблица

Экспериментальные и вычисленные по формулам (1) (теория а) и (12) (теория б) значения штарковских уровней иона  $Mn^{2+}$  в  $Sr_3(PO_4)_2Cl$ .

Все величины даны в  $см^{-1}$ , кроме безразмерных параметров  $G_q^k$ ;

Терм	Эксперимент [9]	Теория а	Теория б
$^3F$	0	-103	-5
$^1D$	8551	8600	8530
$^1D$	8687	8692	8698
$^3F$	10600	10639	10616
$^3F$	11250	11307	11264
$^3P$	14750	14742	14757
$^1G$	14960*	15846	15668
$^3F$	16275	16290	16268
$^1D$	---	19257	18781
$^1D$	---	19851	19979
$^1G$	---	21593	21821
$^1G$	---	23481	23296
$^3P$	---	24464	24487
$^3F$	---	25408	25745
$^1G$	31343	31320	31326
$^1G$	---	32048	32215
$^1G$	33110	33081	33104
$^1G$	---	33255	33173
$^1S$	45760	45759	45771
$\sigma$		53	20
A		16644	16705
B		526	544
C		2407	2344
$\alpha$		75	78
$B_0^2$		2053	4175
$B_0^4$		-24216	-23289
$B_4^4$		-13482	-13894
$10^4 \cdot G_0^2$			-612
$10^4 \cdot G_0^4$			-372
$10^4 \cdot G_4^4$			199

**Примечание:** \* – уровни, исключенные из процедуры оптимизации;

$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^N (E_i^e - E_i^t)^2 / (N - n_p)}$ ; где  $N$  – количество экспериментальных уровней,  $n_p$  – число параметров кристаллического поля.

Кристаллы, активированные ионами переходных групп, являются перспективными лазерными материалами. Для расширения интервала излучаемых частот в кристаллы внедряются ионы в разных валентных состояниях. Ион  $Mn^{5+}$  в  $Sr_5(PO_4)_3Cl$  занимает кристаллический узел с симметрией окружения  $C_5$ . При такой низкой симметрии количество параметров кристаллического поля в гамильтониане (1), (5) или (12) будет заведомо больше экспериментально известных штарковских компонент. Поэтому для описания энергетического спектра иона  $Mn^{5+}$  применяют приближенную, более высокую симметрию, как, например, в работе [9] ---  $C_4$ . С формальной точки зрения симметрия  $C_4$  отличается от более высокой симметрии  $C_{4v}$  наличием мнимого параметра  $B_4^4$ . Практические расчеты показывают, что мнимый параметр  $B_4^4$  незначительно влияет на точность описания штарковского расщепления термов. Поэтому мы будем использовать приближение  $C_{4v}$  симметрии, в которой вычисления значительно менее громоздки.

Результаты расчетов с помощью гамильтониана кристаллического поля (1) (теория *a*) и гамильтониана (12) (теория *b*) приведены в таблице. Учет действия возбужденных конфигураций (теория *b*) позволяет значительно улучшить описание штарковского расщепления мультиплетов.

Таким образом, применение гамильтониана (12), учитывающего действие возбужденных конфигураций, может быть полезным для предсказания штарковской структуры лазерных кристаллов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Garcia and M. Faucher*, J. Chem. Phys, 1989. V. 90. P. 5280
2. *Garcia and M. Faucher*, J. Chem. Phys, 1989. V. 91. P. 7461.
3. *Корниенко А.А., Дунина Е.Б.* Письма в ЖЭТФ, 1994. Т. 59 С. 385.
4. *Корниенко А.А., Дунина Е.Б., Янкевич В.Л.*, ЖПС, 1996. Т. 63. С. 1003.
5. *Давыдов А.С.* Квантовая механика. М., 1973, - 217 с.
6. *Еремин М.В.* В сб.: "Парамагнитный резонанс", вып. 20, Казань, 1984. С. 84.
7. *Корниенко А.А., Дунина Е.Б., Янкевич В.Л.*, ЖПС, 1994. Т. 61. С. 10.
8. *Stevens K.W.H.*, Crystal Field Effects in Metals and Alloys. Proc. 2nd Int. Conf., Zurich, 1976, New York — London, 1977, P.1-8.
9. *Capobianco J.A., Cormier G., Morrison C.A.* et al, Optical materials, 1992.V.1. P. 209.

#### S U M M A R Y

*The influence of excited configurations on a Stark structure of terms of a ground configuration is investigated by a method of an effective Hamiltonian. With this purpose new crystal field Hamiltonians in various approximations of the perturbation theory were obtained. On an example of ion  $Mn^{5+}$  in  $Sr_5(PO_4)_3Cl$  is shown, the most good description of energy spectrum is reached with the help of Hamiltonian, the parameters of which depend linearly on an energy of terms. The values of new Hamiltonian parameters, calculated by the microscopic theory, well correlate with experimental values. It confirms adequacy of a new Hamiltonian.*