

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ ОПТИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

А. А. Корниенко, Е. Б. Дунина, Л. А. Фомичева

Витебский государственный технологический университет

Обычно параметры электронной плотности определяют методами двойного электронно-ядерного резонанса. Методами оптической спектроскопии можно легко определить штарковское расщепление мультиплетов и интенсивности спектральных линий. Хотя штарковское расщепление и интенсивности зависят от параметров электронной плотности (параметров ковалентности), однако для прямого измерения методами оптической спектроскопии эти параметры недоступны. Для косвенного определения этих величин необходимо сначала выполнить описание экспериментальных результатов на основе какой-либо модели.

В данной работе обсуждается метод определения параметров электронной плотности на основе анализа штарковской структуры мультиплетов в приближении промежуточного и сильного конфигурационного взаимодействия. В качестве объекта исследования выбраны эльпасолиты $\text{Cs}_2\text{NaMCl}_6$ ($M=\text{Tm}, \text{Pr}$). Ионы Pr^{3+} и Tm^{3+} в эльпасолитах занимают позиции с локальной симметрией O_h . Кристаллические поля кубической симметрии характеризуются небольшим числом параметров. В связи с этим параметры однозначно можно определить из описания штарковской структуры. Именно поэтому эльпасолиты удобные объекты для проверки теоретических методов.

Штарковское расщепление можно вычислить с помощью гамильтониана кристаллического поля, который в приближении слабого влияния возбужденных конфигураций имеет вид

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

где B_q^k – параметры кристаллического поля, $E_{\gamma J}$ – энергия мультиплета

$|\gamma[LS]J\rangle$, $C_q^k = \sum_{i=1}^N c_q^k(\vartheta_i, \varphi_i)$ сферический тензор ранга k . Параметры B_q^k

зависят от параметров ковалентности, однако вклад параметров электронной плотности нельзя отделить от вкладов других процессов. В гамильтониане (1) не учитываются важные эффекты, обусловленные возбужденными конфигурациями. Поэтому более высокую точность описания штарковской структуры можно получить в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия [1]

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

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

В полях кубической симметрии существенные вклады в \tilde{G}_q^k дают эффекты ковалентности. Их величину можно оценить по формуле [1]

$$\tilde{G}_q^k = \sum_b \tilde{J}^k(b) C_q^{k*}(\Theta_b, \Phi_b), \quad (3)$$

где суммирование осуществляется по лигандам ближайшего окружения, Θ_b, Φ_b - сферические углы, фиксирующие направление на лиганд b ,

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

Здесь $\lambda_{if} = \gamma_{if} + S_{if}$ ($i = \sigma, \pi$), где γ_{if} - параметр ковалентности, S_{if} - интеграл перекрытия.

Применение гамильтониана (1) позволяет существенно улучшить описание штарковской структуры целого ряда кристаллов [2]. Однако в некоторых случаях было установлено, что более адекватное описание получается с помощью гамильтониана кристаллического поля в приближении сильного конфигурационного взаимодействия [3]

$$H_{CF}^S = \sum_{\substack{\gamma LS \\ JM}} E_{\gamma J} |\gamma[LS]JM\rangle \langle \gamma[LS]JM| + \\ + \sum_{k=2,4,6} \sum_q \underbrace{\left[B_q^k + \left(\frac{\Delta^2}{\Delta - E_{\gamma J}} + \frac{\Delta^2}{\Delta - E_{\gamma J'}} \right) \bar{G}_q^k \right]}_{\bar{B}_q^k} C_q^k. \quad (5)$$

Выражение (5) справедливо лишь в случае когда определяющий вклад в параметры межконфигурационного взаимодействия \bar{G}_q^k дает лишь одна возбужденная конфигурация с энергией Δ . Если это конфигурация с переносом заряда, то \bar{G}_q^k можно определить по формуле (3), заменив \tilde{J}_q^k на \bar{J}_q^k согласно следующим выражениям

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

Параметры межконфигурационного взаимодействия \tilde{G}_q^k и \bar{G}_q^k гамильтонианов (2) и (5) и обычные параметры кристаллического поля B_q^k задают амплитуду слагаемых, имеющих разную функциональную зависимость от энергии мультиплетов. Поэтому параметры межконфигурационного взаимодействия, а следовательно и параметры ковалентности, можно однозначно определить из описания штарковской структуры мультиплетов с помощью гамильтонианов (2) и (5).

Экспериментальный спектр кристаллов $\text{Cs}_2\text{NaTmCl}_6$ и $\text{Cs}_2\text{NaPrCl}_6$ был взят соответственно из работ [4] и [5].

Известно, что у иона Pr влияние возбужденных конфигураций более сильное, чем у других лантаноидов. Поэтому не удивительно, что более адекватное описание штарковской структуры кристалла $\text{Cs}_2\text{NaPrCl}_6$ получается в приближении сильного конфигурационного взаимодействия с помощью гамильтониана (5). Наиболее адекватное описание штарковской структуры кристалла $\text{Cs}_2\text{NaTmCl}_6$ было достигнуто в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия с помощью гамильтониана (2). Полученные при этом параметры электронной плотности $\lambda_\sigma \approx -0.078, \lambda_\pi = 0.037$ находятся в удовлетворительном согласии с аналогичными параметрами, полученными в экспериментах по двойному электронно-ядерному резонансу.

1. Корниенко А. А., Дунина Е. Б. // Письма в ЖЭТФ. 1994. Т. 59, № 6. С. 385–390.
2. Дунина Е. Б., Корниенко А. А., Каминский А. А. // ФТТ. 2006. Т.48, №5. С. 634–637.
3. Корниенко А. А., Дунина Е. Б., Янкевич В. Л. // ЖПС. 1996. Т.63, №6. С.1003–1007.
4. Thorne J. R. G., Zeng Q., Denning R. G. // J. Phys: Condens. Matter. 2001. Vol. 13, No. 10. P. 7403–7419.
5. Tanner P. A., Mak C. S. K., Faucher M. D. // J. Chem.Phys. 2001. Vol. 114, No. 24. P. 10860–10871.