

АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ МУЛЬТИПЛЕТОВ ИОНА Pr^{3+} В $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ С УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ КОНФИГУРАЦИЙ

Фомичева Л.А.¹, Корниенко А.А.², Дунина Е.Б.², Прусова И.В.³

¹ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 РБ, Минск, ул. П.Бровки, 6, e-mail: Fomicheva_L_A@mail.ru

² Витебский государственный технологический университет,
210035 РБ, Витебск, Московский пр., 72, e-mail: A_A_Kornienko@mail.ru

³ Белорусский национальный технический университет,
220013 РБ, Минск, пр. Независимости, 65, e-mail: prusova@bntu.by

Выполнен анализ кристаллического расщепления мультиплетов иона Pr^{3+} в $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ с учетом влияния возбужденных конфигураций противоположной четности $4f^{N-1}5d$ и конфигурации с переносом заряда. Такой подход позволяет значительно улучшить описание штарковской структуры мультиплетов по сравнению с приближением слабого конфигурационного взаимодействия, а также дает возможность на основе экспериментальных данных по штарковской структуре определить параметры ковалентности и параметры кристаллического поля нечетной симметрии.

Существенное влияние на спектроскопические характеристики лантаноидов оказывают возбужденные конфигурации. Однако единого подхода к учету влияния возбужденных конфигураций не существует. Так, например, в работе [1] предлагается использовать гамильтониан спин-коррелированного кристаллического поля, а работах [2, 3] предлагают вести расчеты с учетом влияния возбужденной $4f^{N-1}5d$ -конфигурации. Но при этом в расчет не берут вклад от кристаллического расщепления мультиплетов, который дают возбужденные конфигурации противоположной четности и эффекты ковалентности, но именно эти возбужденные конфигурации дают определяющий вклад в интенсивности межмультиплетных переходов, что является важной практической составляющей данных исследований.

Для улучшения описания штарковской структуры нами предлагается использовать модифицированную теорию кристаллического поля [4, 5]. В этой теории учитывается влияние возбужденных конфигураций противоположной четности и эффектов ковалентности. Применение модифицированной теории позволяет на основе анализа экспериментальных данных по кристаллическому расщеплению мультиплетов получить информацию о параметрах кристаллического поля нечетной симметрии (ранее считалось, что эти параметры недоступны для экспериментального определения) и о параметрах ковалентности, которые обычно определялись только методами двойного электронно-ядерного резонанса.

В данной работе модифицированная теория кристаллического поля применена для описания штарковского расщепления мультиплетов иона Pr^{3+} в $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$. Экспериментальные данные [6] в этом случае хорошо согласуются с теоретическими.

Для описания штарковской структуры мультиплетов в приближении слабого конфигурационного взаимодействия обычно используют гамильтониан [7]:

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

Здесь B_q^k – параметры кристаллического поля, C_q^k – сферические тензоры, действующие на угловые переменные f -электронов.

Для учета влияния возбужденных конфигураций на шарковскую структуру кристаллических систем, активированных f-элементами, расчеты можно выполнять в приближении промежуточного и сильного конфигурационного взаимодействия [8]. Однако для некоторых оксидных систем, влияние возбужденных конфигураций настолько сильное, что для его учета необходимо использовать гамильтониан, полученный в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия [4, 5]:

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

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 [9]:

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

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

Величина вкладов в \tilde{G}_q^k от процессов с переносом заряда задается выражением [10]:

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

Здесь суммирование осуществляется по лигандам ближайшего окружения; Θ_b , Φ_b – сферические углы, фиксирующие направление на лиганд b.

Для расчета параметров $\tilde{J}^k(b)$ удобно использовать приближенные выражения [11]:

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

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

При нормальных условиях $KY(WO_4)_2$ имеет пространственную группу симметрии C_{2h}^6 (C2/c) ($a_0=10.64 \text{ \AA}$, $b_0=10.35 \text{ \AA}$, $c_0=7.54 \text{ \AA}$) [12]. Ион празеодима замещает ион иттрия, который

в ближайшем окружении имеет восемь ионов кислорода – локальная симметрия C_2 . Для локальной симметрии C_2 при расчетах в приближении слабого конфигурационного взаимодействия гамильтониан (1) имеет девять параметров кристаллического поля B_q^k . При расчетах в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия (2) дополнительно появляются шесть параметров нечетного кристаллического поля, параметры Δ_{ci} , соответствующие энергии конфигурации с переносом заряда, параметр Δ_d , соответствующий конфигурации противоположной четности, а также параметры ковалентности γ_{cf} и γ_{pf} . Расчеты в приближении слабого, промежуточного и сильного конфигурационного взаимодействия не позволили получить хорошего согласия теории с экспериментом. Поэтому были выполнены расчеты в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия (2).

Т.о., наилучшее описание штарковского расщепления мультиплетов иона Pr^{3+} в монокристалле $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ достигается с помощью модифицированного гамильтониана кристаллического поля, полученного в приближении сильного конфигурационного взаимодействия. В этом гамильтониане учитывается, что возбужденные конфигурации $4f^{N-1}5d$ и конфигурации с переносом заряда имеют существенно разные энергии. Полученные результаты позволяют утверждать, что необходимо учитывать как влияние конфигураций противоположной четности, так и влияние конфигураций с переносом заряда.

В результате описания кристаллического расщепления мультиплетов иона празеодима также получены параметры четного и нечетного кристаллического поля и параметры ковалентности.

- [1] J.R.G. Thorne, M. Jones, C.S. McCaw, K.M. Murdoch, R.G. Denning and N.M. Khaidukov. J. Phys.: Condens. Matter **11**, 7851 (1999)
- [2] M.D. Faucher, P.A. Tanner, C.S.K. Mak. J. Phys. Chem. **108**, 5278 (2004)
- [3] O.K. Moune, M.D. Faucher, N. Edelstein. J. Lumin. **96**, 51 (2002)
- [4] E.B. Dunina, A.A. Kornienko, L.A. Fomicheva. Cent. Eur. J. Phys. **6**, 407 (2008)
- [5] А.А. Корниенко, Е.Б. Дунина, Л.А. Фомичева. Оптикаиспектроскопия **116**, 739 (2014)
- [6] V.S. Mironov, L.E. Li. J. Alloys Comp. **279**, 83 (1998)
- [7] B.G. Wybourne. Spectroscopic Properties of Rare Earths. N.Y., London, Sydney: John Wiley and Sons, Inc. (1965) 236 p.
- [8] А.А. Корниенко. Теория спектров редкоземельных ионов в кристаллах. ВГУ, Витебск. (2003) 128с
- [9] А.А. Корниенко, Е.Б. Дунина. Письма в ЖЭТФ **59**, 385 (1994)
- [10] А.А. Корниенко, А.А. Каминский, Е.Б. Дунина. ЖЭТФ **116**, 2087 (1999)
- [11] А.А. Корниенко, Е.Б. Дунина. Опт. и спектр. **97**, 75 (2004)
- [12] P.V. Klevtsov, L.P. Kozeeva. Докл. Акад. Наук СССР **185**, 571 (1969)