

Анализ эффективности применения теории кристаллического поля в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия для описания штарковской структуры мультиплетов ионов Pr^{3+}

Фомичева Л.А.^{1*}, Корниенко А.А.², Дунина Е.Б.²

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 РБ, Минск, ул. П.Бровки, 6, Беларусь

²Витебский государственный технологический университет,
210035 РБ, Витебск, Московский пр., 72, Беларусь

* e-mail: famichova@mail.ru

Аннотация

В работе анализируются результаты расчетов, выполненных в приближении слабого и аномально сильного конфигурационного взаимодействия для различных кристаллических систем: $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$, Pr_2O_3 , $\text{GaN}:\text{Pr}^{3+}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$, $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, $\text{Cs}_2\text{NaPrCl}_6:\text{Pr}^{3+}$, $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Pr}^{3+}$, $\text{Cs}_2\text{NaYBr}_6:\text{Pr}^{3+}$. Показано, что предложенная теория кристаллического поля может быть успешно применена для описания штарковской структуры кристаллических систем, активированных ионом Pr^{3+} .

Ключевые слова: кристаллическое поле, штарковская структура, параметры ковалентности, ион Pr^{3+}

Введение

Большую роль в современной физике занимает теоретическое изучение свойств лазерных кристаллов. Важной составляющей теоретических исследований является теория кристаллического поля.

В работах [1-6], приводятся гамильтонианы кристаллического поля в приближении промежуточного и сильного межконфигурационного взаимодействия. С помощью предложенных гамильтонианов штарковское описание кристаллических систем, активированных f-элементами, в целом хорошо согласуется с экспериментом, но, как оказалось, для некоторых систем получить удовлетворительных результатов в данном приближении не удастся. В дальнейшем идеи, описанные в работах [1-6], были усовершенствованы и дополнены в работах [7,8], где впервые был предложен гамильтониан кристаллического поля в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия.

В данной работе анализируются результаты расчетов, выполненных в приближении слабого и аномально сильного конфигурационного взаимодействия для различных кристаллических систем, активированных ионами Pr^{3+} .

Теоретическая часть

Существенное влияние на спектроскопические характеристики лантаноидов оказывают возбужденные конфигурации. Важную роль играют конфигурации противоположной четности и эффекты ковалентности, которые дают значительный вклад в интенсивности f-f переходов. В связи с этим, в данной работе анализируется влияние возбужденной конфигурации $4f^{N-1}5d$ и конфигураций с переносом заряда на штарковскую структуру мультиплетов ионов Pr^{3+} в различных кристаллических системах. Ионы Pr^{3+} имеют

незаполненную 4f-оболочку, состояния которой распределены по тринадцати мультиплетам. Характер расщепления мультиплетов и количество компонент зависит от симметрии поля.

Для всех рассматриваемых кристаллических систем были выполнены расчеты в приближении слабого конфигурационного взаимодействия

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

Были также выполнены расчеты в приближении промежуточного и сильного конфигурационного взаимодействия. Оказалось, что во многих случаях результаты, полученные в приближении промежуточного и сильного конфигурационного взаимодействия, несущественно отличались от расчетов, полученных в приближении слабого конфигурационного взаимодействия. Для улучшения согласия теоретических расчетов с экспериментальными данными был использован модифицированный гамильтониан, полученный в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия [7,8]:

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

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

Величину вкладов возбужденной конфигурации противоположной четности $4f^{N-1}5d$ в $\tilde{G}_q^k(d)$ можно оценить по формуле [6]:

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

Величина наиболее существенных вкладов в $\tilde{G}_q^k(c)$ от процессов с переносом заряда задается выражением [6]:

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

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

Для параметров $\tilde{J}^k(b)$ удобно использовать приближенные выражения [6]:

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

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

Результаты и обсуждение

Результаты расчетов в приближении слабого конфигурационного взаимодействия приведены в таблице 1. В целом в приближении слабого конфигурационного взаимодействия можно достичь приемлемого согласия теории с экспериментом, однако применение гамильтониана (1) для описания штарковских уровней рассматриваемых кристаллических систем заметно улучшило согласие экспериментальных и теоретических данных (таблица 1).

Таблица 1. Среднеквадратичное отклонение теоретических результатов, полученных в приближении слабого конфигурационного взаимодействия (1) и в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия (2)

	$\sigma, \text{см}^{-1}$ (1)	$\sigma, \text{см}^{-1}$ (2)	улучшение описания, %
$\text{La}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ [9]	23.8	12.2	49
Pr_2O_3 [9]	22.4	9.6	57
$\text{GaN}:\text{Pr}^{3+}$ [10]	60.9	23.3	62
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$ [11]	30.7	19.3	37
$\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ [12]	20.9	12.8	39
$\text{Cs}_2\text{NaPrCl}_6:\text{Pr}^{3+}$ [8]	32.0	15.0	53
$\text{Cs}_2\text{NaPrCl}_6:\text{Pr}^{3+}$ [13]	34.1	17.3	49
$\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Pr}^{3+}$ [13]	19.2	7.4	61
$\text{Cs}_2\text{NaYBr}_6:\text{Pr}^{3+}$ [13]	29.7	9.8	67

Важной особенностью применения теории кристаллического поля в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия, кроме улучшения описания, является также то, что на основе экспериментальных данных по штарковской структуре определяются параметры ковалентности (таблица 2).

Таблица 2. Параметры ковалентности

	$\gamma_{\sigma f}$	$\gamma_{\pi f}$
$\text{La}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ [9]	-0.0100	0.0141
Pr_2O_3 [9]	-0.0099	0.0149
$\text{GaN}:\text{Pr}^{3+}$ [10]	-0.0223	0.0248
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$ [11]	-0.0300	0.0270
$\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ [12]	-0.0136	0.0115
$\text{Cs}_2\text{NaPrCl}_6:\text{Pr}^{3+}$ [8]	-0.0201	0.0162
$\text{Cs}_2\text{NaPrCl}_6:\text{Pr}^{3+}$ [13]	-0.0219	0.0136
$\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Pr}^{3+}$ [13]	-0.0213	0.0136
$\text{Cs}_2\text{NaYBr}_6:\text{Pr}^{3+}$ [13]	-0.0241	0.0163

Заключение

Для всех рассматриваемых систем, активированных ионом Pr^{3+} , наблюдается заметное уменьшение среднеквадратичного отклонения теоретических данных от экспериментальных. Ранее данная теория была успешно протестирована для иона Tm^{3+} [14-16]. Таким образом,

выполненные расчеты позволяют утверждать, что предложенная теория кристаллического поля может быть успешно применена для описания штарковской структуры кристаллических систем, активированных ионом Pr^{3+} и Tm^{3+} .

Кроме того, хорошее согласие определенных при таком описании параметров ковалентности с параметрами ковалентности, полученными с помощью микроскопических моделей [17], также свидетельствует в пользу применяемой теории.

Список использованных источников:

- [1] Е.Б. Дунина [и др.] ФТТ 48(5) (2006) 826-830.
- [2] А.А. Корниенко [и др.] ЖЭТФ 116(6) (1999) 2087-2102.
- [3] А.А. Корниенко [и др.] Письма в ЖТФ 20(9) (1994) 27-30.
- [4] А.А. Корниенко [и др.] Письма в ЖЭТФ 59(6) (1994) 385-388.
- [5] А.А. Корниенко [и др.] Опт. и спектр. 97(1) (2004) 75-82.
- [6] А.А. Корниенко Теория спектров редкоземельных ионов в кристаллах. Курс лекций. Издательство УО "ВГУ им. П.М. Машерова" (2003) 128.
- [7] Л.А. Фомичева [и др.] ЖТФ 77(10) (2007) 6-10.
- [8] E.V. Dunina [et al.] Cent. Eur. J. Phys. 6(3) (2008) 407-414.
- [9] Л.А. Фомичева [и др.] Веснік ВГУ. 5 (2010) 134-141.
- [10] Л.А. Фомичева [и др.] Приложение к журналу "Весці НАН Беларусі" Ч.3 (2008) 60-65.
- [11] Л.А. Фомичева [и др.] Опт. и спектр. 105(3) (2008) 364-369.
- [12] Л.А. Фомичева [и др.] ЖТФ 80(12) (2011) 89-92.
- [13] L. Fomicheva [et al.] Universal Journal of Physics and Application 1(2) (2013) 98-104.
- [14] А.А. Корниенко [и др.] Опт. и спектр. 116(5) (2014) 739-746.
- [15] Л.А. Фомичева [и др.] Весці БДПУ Серыя 3 4 (2014) 18-22.
- [16] Л.А. Фомичева [и др.] ЖПС 77(2) (2010) 173-178.
- [17] D.J. Newman [et al.] J. Phys. Chem. Solids 30 (1969) 2731-2737.