

01;02;07

©1994

## ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТОВ СМЕШИВАНИЯ КОНФИГУРАЦИИ НА ШТАРКОВСКУЮ СТРУКТУРУ

### МУЛЬТИПЛЕТОВ ИОНА $\text{Pr}^{3+}$ В $\text{LiYF}_4$

*А.А.Корниенко, Е.Б.Дунина, В.Л.Янкевич*

1. В связи с поиском новых активных сред для лазеров, работающих в ультрафиолетовом диапазоне, представляет большой интерес теоретическое и экспериментальное исследование в широком энергетическом интервале штарковской структуры кристаллов, активированных ионами с незаполненными  $f$ -оболочками ( $f$ -системы). В настоящее время установлено, что с помощью обычного гамильтониана кристаллического поля

$$H_{cf} = \sum_{k=2,4,6} \sum_{q=-k}^k B_q^k C_q^k \quad (1)$$

не всегда удается одновременно корректно описать штарковское расщепление низко- и высоколежащих мультиплетов [1-3]. Как предполагалось в работе [1], возможно, это связано с тем, что высоколежащие мультиплеты находятся ближе к возбужденным конфигурациям и эффекты смешивания должны влиять на них сильнее, чем на другие мультиплеты. Эффекты смешивания конфигураций исследованы во многих работах (см., например, [2-6]). Однако тот факт, что разные мультиплеты отделены от возбужденных конфигураций различными энергетическими интервалами, не отразился на форме эффективного гамильтониана и действие эффектов смешивания сводилось лишь к перенормировке параметров  $B_q^k$  гамильтониана (1) и добавлению к нему слагаемых со сложной тензорной структурой. В данной работе предлагается возможное решение этой проблемы.

2. С помощью гамильтониана (1) можно было бы получить правильные результаты, если бы базис для диагонализации матриц был бы составлен из всех волновых функций основной и возбужденных конфигураций. Часто по техническим причинам этот простой метод нельзя реализовать на практике. Поэтому более привлекательным кажется алгоритм эффективного гамильтониана. Эффективный гамильтониан действует в базисе значительно меньшей размерности и имеет такие же собственные значения, как и реальный.

С помощью метода [7,8] для эффективного гамильтониана кристаллического поля можно получить

$$\begin{aligned}
 \langle n | \hat{H}_{\text{eff}} | n' \rangle &= (E_f^0 + E_J) \delta_{nn'} + \langle n | \sum_{k=2}^6 \sum_{q=-k}^k I_q^k C_q^k | n' \rangle + \\
 &+ \sum_{n''} \langle n | \sum_{k=2}^6 \sum_{q=-k}^k F_q^k C_q^k | n'' \rangle \langle n'' | \sum_{k=2}^6 \sum_{q=-k}^k G_q^k C_q^k | n' \rangle + \\
 &+ \sum_{n''} \langle n | \sum_{k=2}^6 \sum_{q=-k}^k G_q^k C_q^k | n'' \rangle \langle n'' | \sum_{k=2}^6 \sum_{q=-k}^k F_q^k C_q^k | n' \rangle + \dots, \quad (2)
 \end{aligned}$$

где

$$I_q^k = B_q^k + (E_J + E_{J'} - 2E_f^0) G_q^k, \quad (3)$$

$E_J$  — энергия мультиплета  $|n\rangle$ ,  $E_f^0$  — энергия центра тяжести основной конфигурации,  $B_q^k$ ,  $G_q^k$ ,  $F_q^k$  — параметры кристаллического поля.

3. Выражения (2) и (3) отличаются от гамильтониана (1) наличием явной зависимости от энергии мультиплетов и “квадратичным кристаллическим полем” (последние две строки в (2)). “Квадратичное кристаллическое поле” исследовано в [9] и здесь его роль обсуждаться не будет. В работе [1] при исследовании штарковской структуры спектра иона  $\text{Pr}^{3+}$  в  $\text{LiYF}_4$  с помощью гамильтониана (1) был сделан вывод, что оптимальные наборы параметров  $(B_q^k)_{\text{opt}}$ , определенные отдельно для низко- и высоколежащих мультиплетов, существенно отличаются друг от друга. Это подтверждают и результаты наших расчетов, приведенные в таблице. Поэтому при описании штарковской структуры единым набором параметров в [1] получено большое среднеквадратичное отклонение теоретических значений энергий от экспериментальных ( $\sigma = 54.7 \text{ см}^{-1}$  для 44 штарковских уровней при  $B_0^2 = 489$ ,  $B_0^4 = -1043$ ,  $B_4^4 = 1242$ ,  $B_0^6 = -42$ ,  $\text{Re } B_4^6 = 1213$ ,  $\text{Im } B_4^6 = 22$ , все в  $\text{см}^{-1}$ ). Применение выражений (2) и (3) позволяет уменьшить среднеквадратичное отклонение до  $\sigma = 24.8 \text{ см}^{-1}$  при  $B_0^2 = 430$ ,  $B_0^4 = 198$ ,  $B_4^4 = 1199$ ,  $B_4^6 = 118$ ,  $B_4^6 = 674$ ,  $G_0^2 = -47 \cdot 10^{-4}$ ,  $G_0^4 = 690 \cdot 10^{-4}$ ,  $G_4^4 = 238 \cdot 10^{-4}$ ,  $G_0^6 = 65 \cdot 10^{-4}$ ,  $G_4^6 = -413 \cdot 10^{-4}$ , где  $B_q^k$  приведены также в  $\text{см}^{-1}$ ,  $G_q^k$  — безразмерные. Параметры  $I_q^k$ ,

Значения  $(B_q^k)_{\text{opt}}$ , определенные отдельно для каждого мультиплета с помощью гамильтониана (1) и  $I_q^k$ , вычисленные по формуле (3). Все величины приведены в  $\text{см}^{-1}$

$SLJ$	$(B_0^2)_{\text{opt}}$	$I_0^2$	$(B_0^4)_{\text{opt}}$	$I_0^4$	$(B_4^4)_{\text{opt}}$	$I_4^4$	$(B_0^6)_{\text{opt}}$	$I_0^6$	$(B_4^6)_{\text{opt}}$	$I_4^6$
$^3H_5$	374	502	-861	-861	616	834	-201	18	1308	1308
$^3H_6$	518	481	-559	-558	938	938	46	46	1127	1127
$^3F_4$	476	458	-216	-216	1056	1056	79	78	940	922
$^1G_4$	394	430	156	193	1197	1197	63	118	659	678
$^1D_2$	-	364	-	1157	-	1530				

вычисленные при этих  $B_q^k$  и  $G_q^k$ , в основном согласуются с  $(B_q^k)_{\text{opt}}$  (см. таблицу).

4. Зависящий от энергии мультиплетов вклад в штарковскую структуру привносится в эффективный гамильтониан из третьего порядка теории возмущений. Следовательно, он обратно пропорционален квадрату энергетической разности между основной и возбужденными конфигурациями. Поэтому определяющий вклад в  $G_q^k$  будет давать только примесь возбужденной конфигурации с наименьшей энергией; в случае  $f$ -систем это, как правило, конфигурация  $nf^{N-1}(n+1)d$ . В таком приближении для  $G_q^k$  легко получить аналитическое выражение через  $nj$ -символы и параметры  $B_q^k$  нечетного кристаллического поля:

$$G_q^k = -\frac{2k+1}{2\Delta_{fd}^2 \langle f \| C^k \| f \rangle} \sum_{\substack{k_1, \\ q_1}} \sum_{\substack{k_2, \\ q_2}} (-1)^q \times \\ \times \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k \\ q_1 & q_2 & -q \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} k_1 & k_2 & k \\ f & f & d \end{Bmatrix} \times \\ \times \langle f \| C^{k_1} \| d \rangle \langle d \| C^{k_2} \| f \rangle B_{q_1}^{k_1} B_{q_2}^{k_2}, \quad (4)$$

где  $k_1, k_2$  — нечетные,  $\langle f \| C^k \| d \rangle$  — приведенные матричные элементы сферического тензора  $C^k$ . С помощью выражения (4) легко получить, что приведенным выше параметрам  $G_q^k$  соответствуют значения  $B_q^{2k+1}$  в интервале  $10000 \dots 29000 \text{ см}^{-1}$ , что находится в разумном согласии с интервалом  $1300 \dots 13000 \text{ см}^{-1}$ , вычисленным в [10] другим методом.

5. Таким образом, на основании более детального исследования эффектов смешивания конфигураций получен новый гамильтониан кристаллического поля, принципиальное

отличие которого состоит в том, что он содержит слагаемые, зависящие от энергии мультиплетов. На примере  $\text{Pr}^{3+}$  в  $\text{LiYF}_4$  показано, что новые слагаемые позволяют существенно улучшить описание энергетического спектра. При таком подходе коренным образом изменяется представление о природе кристаллического поля. Получены аналитические выражения, с помощью которых впервые появляется принципиальная возможность определить по результатам анализа энергетического спектра параметры нечетного кристаллического поля, ответственного за интенсивностные характеристики оптических спектров  $f$ -систем.

### Список литературы

- [1] *Esterowitz L., Bartoli F.J., Allen R.E. et al. // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. N 12. P. 6442–6455.*
- [2] *Singh B.P., Sharma K.K., Minhas I.S. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1986. V. 19. N 33. P. 6655–6663.*
- [3] *Grüber J.B., Hills M.E., Macfarlane R.M. et al. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. N 14. P. 9464–9478.*
- [4] *Judd B.R. // Phys. Rev. Lett. 1977. V. 39. N 4. P. 242–244.*
- [5] *Ng B., Newman D.J. // J. Chem. Phys. 1984. V. 87. N 12. P. 7110–7117.*
- [6] *Li C.L., Reid M.F. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. N 4. P. 1903–1909.*
- [7] *Kornienko A.A., Kaminskii A.A., Dunina E.B. // Phys. Stat. Sol. (b). 1990. V. 157. N 2. P. 261–266.*
- [8] *Kornienko A.A., Kaminskii A.A., Dunina E.B. // Phys. Stat. Sol. (b). 1990. V. 157. N 2. P. 267–273.*
- [9] *Kornienko A.A., Kaminskii A.A., Dunina E.B. // Phys. Stat. Sol. (b). 1993. V. 178. N 2. P. 385–389.*
- [10] *Аминов Л.К., Каминский А.А., Малкин Б.З. // В кн.: Спектроскопия кристаллов. Л.: Наука, 1983. С. 230.*

Витебский педагогический институт  
Беларусь

Поступило в Редакцию  
9 января 1994 г.