

Корреляция между интенсивностями межмультиплетных электрических дипольных переходов и тонкими деталями шарковской структуры мультиплетов иона Pr^{3+} в LaCl_3

© Е.Б. Дунина, А.А. Корниенко, А.А. Каминский

Витебский государственный технологический университет,
210035 Витебск, Белоруссия

E-mail: a_a_kornienko@mail.ru

(Поступила в Редакцию 24 марта 2005 г.)

В приближении промежуточного по силе межконфигурационного взаимодействия выполнено описание шарковской структуры мультиплетов иона Pr^{3+} в LaCl_3 и определены параметры кристаллического поля четной и нечетной симметрии, а также параметры ковалентности. Полученные таким образом параметры ковалентности хорошо согласуются с параметрами, вычисленными в рамках микроскопических моделей. Параметры интенсивности межмультиплетных электрических дипольных переходов, вычисленные с помощью нечетных параметров кристаллического поля и параметров ковалентности, находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными значениями. Это позволило сделать вывод о существовании корреляции между тонкими деталями шарковской структуры мультиплетов и интенсивностями переходов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Белоруссии и частично Российского фонда фундаментальных исследований.

PACS: 71.70.Ej, 71.55.Ht, 77.84.Bw, 61.72.Bb

1. Введение

В работе [1] было высказано предположение о существовании корреляции между интенсивностями электрических дипольных переходов и тонкими деталями шарковской структуры мультиплетов. Основой такого предположения является тот факт, что для редкоземельных ионов, занимающих в кристалле нецентрально-симметричные позиции, примесь одних и тех же нижайших по энергиям возбужденных конфигураций частично снимает запрет на внутриконтинуальные $f-f$ -переходы и вносит заметный вклад в энергию шарковских уровней.

В работе [2] существование этой корреляции было подтверждено для иона Tm^{3+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, где при описании шарковской структуры мультиплетов с помощью гамильтониана кристаллического поля в приближении промежуточного по силе межконфигурационного взаимодействия [3] были определены не только параметры кристаллического поля четной симметрии, но и параметры ковалентности и нечетные параметры кристаллического поля. Затем с помощью полученных таким образом параметров ковалентности и нечетных параметров кристаллического поля были вычислены параметры интенсивности, которые находились в удовлетворительном согласии с экспериментальными значениями.

В случае подтверждения существования корреляции между тонкими деталями шарковской структуры мультиплетов и интенсивностями электрических дипольных $f-f$ -переходов для других ионов ее можно было бы использовать для предсказания важных спектроскопических свойств редкоземельных ионов в лазерных кристаллах или для взаимосогласованного описания шарковской структуры и характеристик интенсивности по-

глощения и люминесценции. Такое взаимосогласованное описание актуально для верификации экспериментальных результатов.

В настоящей работе с целью проверки упомянутой выше корреляции выполнено описание шарковской структуры иона Pr^{3+} в LaCl_3 , а затем на основе полученных результатов рассчитаны параметры интенсивности. Основанием для выбора кристалла $\text{LaCl}_3:\text{Pr}^{3+}$ послужили следующие обстоятельства: 1) известны экспериментальные значения энергии всех шарковских уровней; 2) при кристаллическом расщеплении мультиплеты не перекрываются; следовательно, нет проблем с идентификацией уровней; 3) в работах [4,5] было показано, что удовлетворительного описания шарковской структуры можно достичь только при учете влияния возбужденных конфигураций.

2. Основные формулы

Для учета влияния межконфигурационного взаимодействия на шарковское расщепление мультиплетов воспользуемся следующим гамильтонианом [3]:

$$H_{CF} = \sum_{\substack{\gamma LS \\ JM}} E_{\gamma J} |\gamma[LS]JM\rangle \langle \gamma[LS]JM| + \sum_{k=2,4,6} \sum_q \underbrace{[B_q^k + (E_{\gamma J} + E_{\gamma' J'} - 2E_f^0) \tilde{G}_q^k]}_{\tilde{B}_q^k} C_q^k, \quad (1)$$

где $E_{\gamma J}$ — энергия мультиплета $|\gamma[LS]J\rangle$, $C_q^k = \sum_{i=1}^N c_q^k(\vartheta_i, \varphi_i)$ — сферический тензор ранга k , действующий на угловые переменные f -электронов, E_f^0 — центр

тяжести энергии $4f^N$ -конфигурации, \tilde{G}_q^k — параметры, обусловленные межконфигурационным взаимодействием. Это приближение промежуточного по силе межконфигурационного взаимодействия. В нем 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. Слагаемые, содержащие $E_f^0 \tilde{G}_q^k$, производят однородный сдвиг параметров B_q^k , который может быть учтен соответствующим выбором их значений. Поэтому, не нарушая общности рассмотрения, предположим, что $E_f^0 = 0$.

Параметры кристаллического поля B_q^k и параметры межконфигурационного взаимодействия \tilde{G}_q^k задают амплитуду слагаемых с разной функциональной зависимостью от энергии $E_{\gamma J}$. Поэтому они относятся к разным ортогональным операторами могут быть однозначно определены из описания штарковской структуры мультиплетов.

Определяющий вклад в параметры \tilde{G}_q^k вносят возбужденная конфигурация типа $4f^{N-1}5d$ и конфигурации с переносом заряда [1]. Величину вклада возбужденной конфигурации $4f^{N-1}5d$ можно оценить по формуле

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

Здесь $\langle f \| C^k \| f \rangle$, $\langle f \| C^{p'} \| d \rangle$ и $\langle d \| C^{p''} \| f \rangle$ — приведенные матричные элементы одноэлектронного сферического тензора, которые не обращаются в нуль только для четных $f+k+f$, $f+p'+d$ и $f+p''+d$; Δ_{df} — энергетический зазор между возбужденной $4f^{N-1}5d$ - и основной $4f^N$ -конфигурациями трехвалентного иона; $B_t^p(d)$ — параметры кристаллического поля нечетной симметрии.

Величина наиболее существенных вкладов в \tilde{G}_q^k от процессов с переносом заряда задается выражением [1]

$$\tilde{G}_q^k(\text{cov}) = \sum_b \tilde{J}^k(b) C_q^{k*}(\theta_b, \phi_b), \quad (3)$$

где под b подразумевается суммирование по лигандам ближайшего окружения, θ_b, ϕ_b — сферические углы, фиксирующие направление на лиганд b , а для параметров $\tilde{J}^k(b)$ удобно использовать приближенные выражения [2]

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

Здесь $\lambda_{if} = \gamma_{if} + S_{if}$ ($i = \sigma, \pi$), где γ_{if} — параметр ковалентности, соответствующий перескоку электрона

из i -оболочки лиганда в f -оболочку иона Ln^{3+} , S_{if} — интеграл перекрытия.

В приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия эффективный оператор силы линии межмультиплетных электрических дипольных переходов имеет вид [6,7]

$$S_{JJ'}^{ed} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \underbrace{\Omega_k [1 + 2R_k (E_{\gamma J} + E_{\gamma' J'} - 2E_f^0)]}_{\tilde{\Omega}_k} \times \langle \gamma [LS]J \| U^k \| \gamma' [L'S']J' \rangle^2 + \text{члены нечетных рангов}, \quad (5)$$

где

$$\Omega_k = \frac{1}{(2k+1)e^2} \sum_{p,t} |S_t^{(1k)p}(d) + S_t^{(1k)p}(\text{cov})|^2, \quad (6)$$

$$R_k = \frac{1}{4\Delta_{df}} \frac{\sum_{p,t} [S_t^{(1k)p}(d)(S_t^{(1k)p}(d) + S_t^{(1k)p}(\text{cov}))^* + \text{н.с.}]}{\sum_{p,t} |S_t^{(1k)p}(d) + S_t^{(1k)p}(\text{cov})|^2}, \quad (7)$$

$\langle \gamma [LS]J \| U^k \| \gamma' [L'S']J' \rangle$ — приведенный матричный элемент единичного тензора U^k , вычисленный на функциях в приближении свободного иона.

Величина параметров $S_t^{(1k)p}(d)$ определяется примесью конфигураций противоположной четности $4f^{N-1}5d$ [6]

$$S_t^{(1k)p}(d) = 2|e| \frac{B_t^{p*}(d)}{\Delta_{df}} \frac{2k+1}{\sqrt{2p+1}} \begin{Bmatrix} 1 & k & p \\ f & d & f \end{Bmatrix} \times \langle f \| C^p \| d \rangle \langle d \| C^1 \| f \rangle \langle r_{df} \rangle, \quad (8)$$

где $\langle r_{df} \rangle$ вычисляется на функциях $4f$ - и $5d$ -электронов иона Ln^{3+} ,

$$r_{df}^{3+} = \int_0^\infty R_{4f}^* r^3 R_{5d} dr, \quad (9)$$

остальные обозначения те же, что в (2).

Параметры $S_t^{(1k)p}(\text{cov})$ зависят от примеси конфигураций с переносом заряда. Из всех возможных механизмов переноса заряда определяющий вклад вносят процессы по следующей виртуальной схеме [8]. Электроны с лиганда перескакивают в $4f$ -оболочку иона Ln^{3+} , при этом ион Ln^{3+} превращается в ион Ln^{2+} . Далее происходит взаимодействие $4f$ -электронов через дипольный момент с пустыми $5d$ -состояниями и их частичное заполнение. Завершается процесс возвратом электрона из $5d$ -состояния на лиганд. Величину вкладов от таких процессов можно вычислить по приближенным формулам [2]

$$S_t^{(1k)p}(\text{cov}) = \sum_b S_t^{(1k)p}(b) C_t^p(\theta_{ab}, \phi_{ab}), \quad (10)$$

Таблица 1. Параметры гамильтониана кристаллического поля (1), вычисленные на основе анализа штарковской структуры мультиплетов без учета (а) и с учетом (б) межконфигурационного взаимодействия (параметры B_0^k даны в см^{-1} , параметры S_3^p и $\lambda_{\sigma f}, \lambda_{\pi f}$ безразмерные)

Вариант	B_0^2	B_0^4	B_0^6	$S_3^3 \cdot 10^4$	$S_3^5 \cdot 10^4$	$\lambda_{\sigma f} \cdot 10^4$	$\lambda_{\pi f} \cdot 10^4$	RMS Dev, см^{-1}
<i>a</i>	108.1	-304.4	-719.1	—	—	—	—	7.9
<i>b</i>	88.7	-313.2	-690.7	318.4	286.0	-408.5	218.9	7.1

$$S^{(1k)p}(b) \approx -27|e|\langle r_{df} \rangle (2k+1) \sqrt{2p+1} \times \sum_q (-1)^q \begin{pmatrix} 1 & k & p \\ -q & q & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{pmatrix} f & k & f \\ -q & q & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f & 1 & d \\ -q & q & 0 \end{pmatrix} \lambda_{\sigma f}^2 + \left[\begin{pmatrix} f & k & f \\ -(q+1) & q & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f & 1 & d \\ -(q+1) & q & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} f & k & f \\ -(q-1) & q & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f & 1 & d \\ -(q-1) & q & -1 \end{pmatrix} \right] \lambda_{\pi f}^2 \right\}. \quad (11)$$

Здесь обозначения те же, что в (2) и (4).

Согласно (6) и (7), параметры интенсивности удовлетворяют соотношению $\Omega_k \geq 0$, а знак параметров R_k может быть любым.

3. Определение нечетных параметров кристаллического поля и параметров ковалентности

При нормальных условиях LaCl_3 имеет пространственную группу симметрии C_{6h}^2 ($a = 0.7468 \text{ nm}$, $c = 0.4366 \text{ nm}$) [9]. Элементарная ячейка кристалла содержит два атома La^{3+} в позициях $\pm(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4})$ (симметрия C_{3h}) и шесть атомов Cl^- в позициях $\pm(x, y, \frac{1}{4}; -y, x-y, \frac{1}{4}; y-x, -x, \frac{1}{4})$ (симметрия σ_h). Структурные параметры $x = 0.29$ и $y = 0.39$ можно найти в [10]. Структурные данные позволяют вычислить суммы сферических тензоров $\sum_b C_i^p(\theta_{ab}, \phi_{ab})$ четных и нечетных рангов p по ближайшему окружению иона Pr^{3+} , необходимые для выполнения расчетов по формулам (3) и (10). Кроме того, мы использовали эти структурные данные для того, чтобы рассчитать по модели точечных зарядов следующие отношения параметров кристаллического поля:

$$\frac{\text{Re}B_0^6}{B_0^6} = -0.48497, \quad \frac{\text{Im}B_0^6}{B_0^6} = -0.30461, \\ \frac{\text{Im}B_3^3}{\text{Re}B_3^3} = -2.11753, \quad \frac{\text{Im}B_3^5}{\text{Re}B_3^5} = 0.49385. \quad (12)$$

Учитывая, что ион Pr^{3+} занимает позиции с локальной симметрией C_{3h} , и используя соотношения (12), в качестве независимых параметров в гамильтониане (1) можно выбрать следующие: $B_0^2, B_0^4, B_0^6, S_3^3 = \text{Re}B_3^3/\Delta_{df}$,

$S_3^5 = \text{Re}B_3^5/\Delta_{df}, \lambda_{\sigma f}, \lambda_{\pi f}$. Всего семь параметров. Значения этих параметров, вычисленные по методу наименьших квадратов при описании штарковской структуры мультиплетов [11] с помощью гамильтониана (1), представлены в табл. 1

4. Обсуждение результатов и выводы

Применение гамильтониана кристаллического поля в приближении промежуточного по силе межконфигурационного взаимодействия (1) (см. вариант *b* в табл. 1) позволяет улучшить описание штарковской структуры мультиплетов иона Pr^{3+} в LaCl_3 и уменьшить среднеквадратичное отклонение (RMS Dev) на 10% по сравнению с вариантом *a*, в которое не учитывается влияние возбужденных конфигураций.

Четыре параметра ($S_3^3, S_3^5, \lambda_{\sigma f}, \lambda_{\pi f}$) одновременно задают величины параметров межконфигурационного взаимодействия \tilde{G}_q^k согласно (2)–(4) и параметров интенсивности Ω_k согласно (6)–(11). Межконфигурационное взаимодействие в соответствии с гамильтонианом (1) вносит вклад в энергию штарковских уровней. Таким образом осуществляется корреляция между тонкими деталями штарковской структуры мультиплетов и интенсивностями электрических дипольных переходов.

Параметры ковалентности из табл. 1 хорошо согласуются по величине с параметрами $\lambda_{\sigma f} \approx -0.04121$ и $\lambda_{\pi f} \approx 0.02041$, вычисленными для системы $\text{Pr}^{3+}-\text{Cl}^-$ в рамках микроскопических моделей [12,13]. Это свидетельствует о достоверности описания с помощью гамильтониана (1).

В табл. 2 приведены значения вкладов разных возбужденных конфигураций в параметры межконфигурационного взаимодействия C_q^k гамильтониана (1). Дан-

Таблица 2. Значения вкладов в безразмерные параметры \tilde{G}_q^k от возбужденной конфигурации $4f^{N-1}5d$ и эффектов ковалентности, вычисленных соответственно по формулам (2) и (3) на основе данных табл. 1

\tilde{G}_q^k	$4f^{N-1}5d$	Ковалентность	Сумма
$\tilde{G}_0^2 \cdot 10^4$	2.93	3.39	6.31
$\tilde{G}_0^4 \cdot 10^4$	12.29	-12.89	-0.59
$\tilde{G}_0^6 \cdot 10^4$	0.74	-21.22	-20.48
$\text{Re} \tilde{G}_6^6 \cdot 10^4$	5.80	11.93	17.73
$\text{Im} \tilde{G}_6^6 \cdot 10^4$	3.01	8.93	11.94

Таблица 3. Значения вкладов в параметры интенсивности Ω_k от возбужденной конфигурации $4f^{N-1}5d$ и эффектов ковалентности, вычисленных соответственно по формулам (6), (8) и (10), (11) на основе данных табл. 1

Ω_k	$4f^{N-1}5d$	Ковалентность	Результирующее значение	Эксперимент
$\Omega_2 \cdot 10^{20}, \text{cm}^2$	0.94	0.03	0.80	0.70
$\Omega_4 \cdot 10^{20}, \text{cm}^2$	6.49	0.23	5.64	5.45
$\Omega_6 \cdot 10^{20}, \text{cm}^2$	1.29	3.71	7.89	8.42

ные этой таблицы позволяют сделать вывод, что для иона Pr^{3+} в LaCl_3 вклад эффектов ковалентности в параметры межконфигурационного взаимодействия \tilde{G}_q^k более значительный, чем вклад возбужденной конфигурации $4f^{N-1}5d$. Следовательно, влияние эффектов ковалентности на штарковскую структуру мультиплетов также очень существенно и его обязательно нужно учитывать наряду с влиянием возбужденных конфигураций типа $4f^{N-1}5d$. В работах [4,5] были определены нечетные параметры кристаллического поля для иона Pr^{3+} в LaCl_3 без учета эффектов ковалентности. Вероятно, именно поэтому параметры интенсивности $\Omega_2 = 0.03 \cdot 10^{-20} \text{cm}^2$, $\Omega_4 = 0.56 \cdot 10^{-20} \text{cm}^2$, $\Omega_6 = 23.94 \cdot 10^{-20} \text{cm}^2$, вычисленные по формулам (6) и (8) на основе нечетных параметров кристаллического поля из [4,5], плохо согласуются с экспериментальными значениями (табл. 3).

На основании данных табл. 3 можно выполнить сравнительный анализ роли различных возбужденных конфигураций в создании параметров интенсивности. Согласно (6), параметры интенсивности Ω_k не являются аддитивными величинами, поэтому результирующее значение не равно сумме отдельных вкладов от возбужденной конфигурации типа $4f^{N-1}5d$ и эффектов ковалентности. Экспериментальные значения параметров интенсивности вычислены по методу наименьших квадратов из описания экспериментальных значений сил осцилляторов [14] по формуле (5) при $R_k = 0$. Результирующие значения параметров интенсивности хорошо согласуются с экспериментальными

Влияние возбужденных конфигураций с переносом заряда малозаметно по сравнению с возбужденной конфигурацией типа $4f^{N-1}5d$ для Ω_2 и очень существенно для Ω_6 . Аналогичные результаты были получены и для иона Tm^{3+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [2]. С этой точки зрения попытка объяснить сверхчувствительные переходы изменением геометрии окружения и поляризуемости лигандов [15,16], т.е. изменением нечетных параметров кристаллического поля, представляются оправданными. Известно, что значение интенсивности сверхчувствительных переходов задается параметром Ω_2 , и для моделирования изменения интенсивности сверхчувствительных переходов в зависимости от окружения достаточно получить корректное выражение параметра интенсивности ранга 2.

Выполненные расчеты позволяют сделать вывод, что корреляция между интенсивностями электрических дипольных переходов и тонкими деталями штарковской структуры мультиплетов редкоземельных ионов действительно существует и количественно достаточно адекватно воспроизводится формулами, приведенными в разделе 2.

Авторы благодарны А.В. Шадурскому за помощь в программировании.

Список литературы

- [1] А.А. Корниенко, А.А. Каминский, Е.Б. Дунина. ЖЭТФ **116**, 6, 2087 (1999).
- [2] А.А. Корниенко, Е.Б. Дунина. Опт. и спектр. **97**, 1, 75 (2004)
- [3] А.А. Корниенко, Е.Б. Дунина. Письма в ЖЭТФ **59**, 6, 385 (1994).
- [4] D. Garcia, M. Faucher. J. Chem. Phys. **90**, 10, 5280 (1989).
- [5] D. Garcia, M. Faucher. J. Chem. Phys. **90**, 12, 7461 (1989).
- [6] А.А. Корниенко, А.А. Каминский, Е.Б. Дунина. Phys. Stat. Sol. (b) **157**, 1, 267 (1990).
- [7] Е.Б. Дунина, А.А. Каминский, А.А. Корниенко, К. Курбанов, К.К. Пухов. ФТТ **32**, 5, 1568 (1990).
- [8] А.А. Каминский, А.А. Корниенко, М.И. Чертанов. Phys. Stat. Sol. (b) **134**, 2, 717 (1986).
- [9] Th. Tröster, T. Gregorian, W.B. Holzapfel. Phys. Rev. B **48**, 5, 2960 (1993).
- [10] Химическая энциклопедия: в 5 т. Сов. энциклопедия, М. (1990). Т. 2. 671 с.
- [11] T. Gregorian, H. d'Amour-Sturm, W.B. Holzapfel. Phys. Rev. B **39**, 17, 12498 (1989).
- [12] Y.R. Shen, W.B. Holzapfel. J. Phys.: Cond. Matter **6**, 2367 (1994).
- [13] Y.M. Poon, D.J. Newman. J. Phys. C: Solid State Phys. **17**, 24, 4319 (1984).
- [14] W.T. Carnall, P.R. Fields, B.G. Wybourne. J. Chem. Phys. **42**, 11, 3797 (1965).
- [15] R.D. Peacock. Struct. Bond. **22**, 83 (1975).
- [16] Т.Т. Басиев, А.Я. Карасик, А.А. Корниенко, А.Г. Папашвили, К.К. Пухов. Письма в ЖЭТФ **78**, 5, 768 (2003).