

Е.Б. Дунина, В.В. Валявко, А.А. Корниенко

Влияние возбужденных состояний на расщепление мультиплетов в лазерных кристаллах

Кристаллы, активированные редкоземельными ионами, находят широкое применение в лазерных системах. Важной характеристикой кристаллов является энергетический спектр. Обычно спектр определяют экспериментально. Однако полное понимание и правильная интерпретация спектра не возможны без теоретических оценок. В настоящее время среднеквадратичная ошибка теоретического описания с помощью одноэлектронного гамильтониана значительно превышает экспериментальные погрешности. Предварительные исследования показывают, что можно добиться значительного повышения точности теоретического описания, если учесть различие в степени влияния возбужденных конфигураций на высоко- и низколежащие мультиплеты. Исследованию именно такого влияния возбужденных состояний на расщепление мультиплетов и посвящена данная работа.

В качестве объекта исследования был выбран кристалл $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$. В кристаллах, содержащих кислород, возбужденные состояния имеют меньшую энергию, чем в кристаллах с фтором. Поэтому в кристаллах с кислородом в качестве лигандов проявление эффектов электронной корреляции, обусловленной влиянием возбужденных состояний, должно быть более заметно. Для теоретического исследования кристалл PbWO_4 кажется более предпочтительным, чем популярные лазерные кристаллы на основе $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$, так как в PbWO_4 кристаллическое поле меньшей силы, что вызывает меньшее перекрывание мультиплетов при их расщеплении. Это обстоятельство значительно упрощает теоретический анализ.

Эффективный гамильтониан кристаллического поля в различных приближениях. Анализ кристаллического расщепления мультиплетов обычно выполняют на основе гамильтониана [1]

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

полученного в приближении слабого влияния возбужденных конфигураций. Здесь B_q^k – параметры кристаллического поля, C_q^k – сферический тензор ранга k . В этом приближении не учитывается разная степень влияния возбужденных состояний на различные мультиплеты, и поэтому набор параметров B_q^k будет единым для всех состояний f^N конфигурации.

При учете влияния возбужденных конфигураций появляется зависимость параметров кристаллического поля от энергии мультиплетов. Появление та-

кой зависимости наиболее легко продемонстрировать в приближении сильного конфигурационного взаимодействия [2]. В этом приближении предполагается, что влияние возбужденных конфигураций настолько существенно, что должно быть учтено уже в первом порядке теории возмущений. Запишем волновые функции иона в кристалле в первом порядке теории возмущений

$$\begin{aligned}
 |\Psi_{\gamma'JM'}\rangle &= |\gamma'JM'\rangle - \sum_{\psi} \frac{|\psi\rangle\langle\psi|V|\gamma'JM'\rangle}{E_{\psi} - E_{\gamma'J'}} \\
 \langle\Psi_{\gamma JM}| &= \langle\gamma JM| - \sum_{\psi} \frac{\langle\gamma JM|V|\psi\rangle\langle\psi|}{E_{\psi} - E_{\gamma J}}
 \end{aligned} \tag{2}$$

где $|\gamma JM\rangle$ и $|\gamma'JM'\rangle$ – волновые функции состояний f^N конфигурации в приближении свободного иона, $|\psi\rangle$ – волновая функция возбужденной конфигурации.

Удобное выражение для определения эффективного оператора кристаллического поля

$$\begin{aligned}
 \langle\gamma JM|H_{eff}|\gamma'JM'\rangle &\approx \langle\gamma JM|H|\gamma'JM'\rangle - \\
 &- \frac{1}{2} \sum_{\psi} \langle\gamma JM|H|\psi\rangle\langle\psi|H|\gamma'JM'\rangle \left[\frac{1}{E_{\psi} - E_{\gamma J}} + \frac{1}{E_{\psi} - E_{\gamma'J'}} \right]
 \end{aligned} \tag{3}$$

можно получить, вычислив матричный элемент гамильтониана на функциях (2). Здесь множитель 1/2 добавлен, чтобы выражение (3) в пределе больших значений E_{ψ} совпадало с известными формулами теории возмущений [3], кроме того учтено, что $\langle\gamma JM|V|\psi\rangle = \langle\gamma JM|H|\psi\rangle$. Для дальнейших преобразований представим гамильтониан в виде суммы $H = H_0 + V$ и предположим, что функции $|\gamma JM\rangle$ являются собственными функциями невозмущенного гамильтониана H_0 , т.е.

$$H_0|\gamma JM\rangle = E_{\gamma J}|\gamma JM\rangle. \tag{4}$$

В кристалле основной вклад в оператор возмущения V будет давать взаимодействие электронов редкоземельного иона с кристаллическим полем

$$V = \sum_{k,q,t} A_{kq} r_i^k C_q^k(\theta_i, \phi_i) \tag{5}$$

где r_i, θ_i, ϕ_i – полярные координаты i -того электрона редкоземельного иона, A_{kq} – параметры кристаллического поля.

Подставив (4) и (5) в (3) и применив метод приближенного вторичного квантования [4], можно легко получить следующее выражение для эффективного гамильтониана кристаллического поля в приближении сильного конфигурационного взаимодействия

$$H_{CF} = E_{\gamma J} \delta_{\gamma JM, \gamma' J' M'} + \sum_{k=2,4,6} \sum_{q,i} \underbrace{\left[B_q^k + \left(\frac{\Delta}{\Delta - E_{\gamma J}} + \frac{\Delta}{\Delta - E_{\gamma' J'}} \right) \bar{G}_q^k \right]}_{\bar{B}_q^k} C_q^k(\theta_i, \phi_i) \quad (6)$$

Здесь $B_q^k = \langle f | r^k | f \rangle A_{kq}$ – параметры четного кристаллического поля, где $\langle f | r^k | f \rangle = \int R_{nf} r^k R_{nf} r^2 dr$. Выражение (6) справедливо лишь в случае, когда определяющий вклад в параметры межконfigurационного взаимодействия \bar{G}_q^k дает лишь одна возбужденная конфигурация с энергией $\Delta = E_{\psi}$. Конкретные выражения для параметров \bar{G}_q^k в приближении сильного межконfigurационного взаимодействия можно найти в работе [2].

Для Ln^{3+} – ионов может реализоваться приближение промежуточного по силе межконfigurационного взаимодействия. Влияние возбужденных конфигураций в этом приближении менее существенно и может быть учтено в высших порядках теории возмущений. Применение высших порядков теории возмущений делает расчеты эффективного гамильтониана громоздкими [5] и поэтому здесь приводятся только результаты

$$H_{CF} = E_{\gamma J} \delta_{\gamma JM, \gamma' J' M'} + \sum_{k=2,4,6} \sum_{q,i} \underbrace{\left[B_q^k + (E_{\gamma J} + E_{\gamma' J'} - 2E_f^0) \tilde{G}_q^k \right]}_{\tilde{B}_q^k} C_q^k(\theta_i, \phi_i) \quad (7)$$

где E_f^0 – энергия центра тяжести f^N конфигурации, параметры \tilde{G}_q^k задают степень смешивания возбужденных состояний с состояниями f^N конфигурации. Конкретные выражения для параметров \tilde{G}_q^k зависят от типа возбужденной конфигурации. При учете влияния возбужденных конфигураций типа $nf^{N-1}(n+1)d$, $nf^{N-1}(n+1)g$ и $(n+1)p^5nf^{N-1}$ имеем [5]

$$\tilde{G}_q^k(l) = (-1)^{l-1} \frac{2k+1}{2\Delta_f^2 \langle f || C^k || f \rangle} \sum_{k', k''=1,3,5} \sum_{q', q''} (-1)^q \begin{pmatrix} k' & k'' & k \\ q' & q'' & -q \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} k' & k'' & k \\ f & f & l \end{pmatrix} \langle f || C^{k'} || l \rangle \langle l || C^{k''} || f \rangle V_q^{k'}(l) V_q^{k''}(l). \quad (8)$$

Здесь $V_q^k(l) = \langle l || r^k || l \rangle A_{kq}$ – параметры нечетного кристаллического поля, $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ и $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ 3j- и 6j-символы, $\langle f || C^k || l \rangle$ – приведенный матричный элемент сферического тензора. Если же определяющий вклад в \tilde{G}_q^k дают процессы переноса заряда, тогда можно получить, что

$$\tilde{G}_q^k(\text{cov}) = \frac{(2k+1)}{2(f||C^k||f)} \sum_b C_q^{k*}(\Theta_b, \Phi_b) \sum_{m, \zeta} (-1)^{f-m} \begin{pmatrix} f & k & f \\ -m & 0 & m \end{pmatrix} |\lambda_{f\zeta m}|^2, \quad (9)$$

где $\lambda_{f\zeta m}$ – параметр ковалентности, соответствующий виртуальному перескоку электрона с орбитали ζ лиганда в f-оболочку редкоземельного иона, Θ_b, Φ_b – углы, фиксирующие направление на лиганд b.

Основное отличие гамильтонианов (6) и (7), полученных с учетом межконфигурационного взаимодействия, от одноэлектронного гамильтониана (1) заключается в том, что при учете межконфигурационного взаимодействия параметры кристаллического поля \bar{V}_q^k и \tilde{V}_q^k зависят от энергии мультиплетов. Параметры \bar{G}_q^k и \tilde{G}_q^k задают амплитуду этой функциональной зависимости от энергии так как V_q^k и G_q^k являются множителями при разных линейно независимых функциях энергии, то добавление новых параметров G_q^k в гамильтониан не должно существенно изменять прежние значения V_q^k одноэлектронного гамильтониана и позволит достаточно однозначно определить G_q^k из экспериментальных данных.

Сравнение с экспериментом и обсуждение результатов. Результаты измерения спектров поглощения и излучения монокристалла $\text{PbWO}_4 \cdot \text{Nd}^{3+}$ приведены в работе [6]. Ион Nd^{3+} занимает узлы с симметрией S_4 . Гамильтониан кристаллического поля симметрии S_4 содержит мнимые части параметров V_4^4 и V_4^6 , что создает дополнительные трудности при теоретическом определении энергии штарковских компонент. Поэтому обычно [7] расчеты выполняют в приближении более высокой симметрии D_{2d} , в которой все параметры кристаллического поля действительные.

Описание энергетического спектра Nd^{3+} выполним по методу наименьших квадратов в приближении слабого конфигурационного взаимодействия (1), когда не учитывается различие в действии возбужденных состояний на высоко- и низлежащие мультиплеты, и в приближении промежуточного по силе конфигурационного взаимодействия (7), когда учет влияния возбужденных состояний приводит к появлению линейной зависимости параметров кристаллического поля \tilde{V}_q^k от энергии мультиплетов. Результаты расчетов приведены в таблице 2, а значения параметров кристаллического поля в таблице 1. Гамильтонианы (1) и (7) содержат различное количество подгрупповых параметров – соответственно $V_0^2, V_0^4, V_4^4, V_0^6, V_4^6$ и $V_0^2, V_0^4, V_4^4, V_0^6, V_4^6, \tilde{G}_0^2, \tilde{G}_0^4, \tilde{G}_4^4, \tilde{G}_0^6, \tilde{G}_4^6$. В таких случаях для сравнения точности описания используют значение среднеквадратичного отклонения

$$\sigma = \left(\sum_{i=1}^n \frac{[E_{\text{expt}}(i) - E_{\text{calc}}(i)]^2}{(n-p)} \right)^{1/2}, \quad (10)$$

где n – количество экспериментальных уровней, p – количество варьируемых параметров.

Таблица 1

Параметры кристаллического поля для гамильтонианов (1) и (7)

k	q	B_q^k (в см^{-1}) для	B_q^k (в см^{-1}) для	$10^4 \cdot G_q^k$ (безразмерные)
		гамильтониана (1)	гамильтониана (7)	для гамильтониана (7)
2	0	333.0	-245.6	285.8
4	0	-537.6	-263.9	388.7
4	4	763.5	1102.1	-232.2
6	0	-536.4	-542.8	-74.8
6	4	721.3	571.5	99.7

Согласно таблице 2 учет влияния возбужденных состояний приводит к понижению среднеквадратичного отклонения σ от 22.3 до 13.8 см^{-1} , т.е. на 38%. Таким образом, возбужденные состояния существенно влияют на кристаллическое расщепление мультиплетов в оксидных кристаллах. Такой же вывод сделали и авторы работы [8], исследуя кристаллическое расщепление мультиплетов иона Pr^{3+} в кристалле LiYO_2 . Они получили понижение среднеквадратичного отклонения на 31% при учете влияния возбужденной конфигурации $4f6p$. Однако учет влияния возбужденных состояний они выполнили в прямом методе диагонализации матрицы гамильтониана в базисе состояний $4f^2$, $4f6p$ конфигураций, а не использовали простых эффективных гамильтонианов типа (7). Поэтому их расчеты носят уникальный характер и использование их результатов другими исследователями затруднено.

Таблица 2

Уровни энергии (в см^{-1}) иона Nd^{3+} в кристалле PbWO_4 , экспериментальные и вычисленные в приближении слабого (1) и промежуточного по силе (7) межконфигурационного взаимодействия

Мультиплет	Эксперимент	Расчет в приближении межконфигурационного взаимодействия	
		слабого (1)	промежуточного(7)
1	2	3	4
$4I_{9/2}$	0	8	2
	99	92	107
	145	151	149
	212	242	195
	368	360	366
$4I_{15/2}$	5840	5829	5829
	5866	5861	5884
	--	5929	5928
	--	5950	5937
	--	6107	6116
	--	6112	6175
$4F_{3/2}$	6231	6218	6224
	11412	11415	11409
	11474	11471	11477

1	2	3	4
${}^4F_{5/2}$	12434	12443	12433
	12465	12470	12476
	12515	12506	12506
${}^2H_{9/2}$	12531	12535	12516
	12568	12574	12553
	12632	12610	12625
	12673	12681	12678
	12705	12701	12730
${}^4F_{7/2}$	13389	13394	13368
	13409*	13441	13464
	13493	13443	13466
	13517	13512	13538
${}^4S_{3/2}$	13529	13529	13528
	13535	13535	13536
${}^4F_{9/2}$	14645	14657	14651
	14666	14712	14663
	14759*	17713	14691
	14769	14796	14765
	14814	14802	14808
${}^2H_{11/2}$	15860*	15897	15896
	15889	15908	15897
	15916	15924	15914
	15925	15928	15923
	15963	15944	15955
	16025*	15963	15972
${}^2G_{7/2}$	17017	17025	17023
	17044	17050	17070
	17094	17101	17088
	17140	17132	17134
${}^4G_{5/2}$	17251	17257	17242
	17325*	17371	17261
	17414	17408	17424
${}^4G_{7/2}$	18939	18944	18938
	18947	19009	18951
	19024	19040	19014
	19062	19057	19063
${}^4G_{9/2}$	19406	19458	19428
	19445	19461	19434
	19503	19478	19483
	19537	19490	19528
	19551	19499	19529
${}^2P_{1/2}$	23205	23205	23205
${}^2D_{5/2}$	--	23696	23483
	23753	23771	23768
	23849	23831	23834
σ		22,3	13,8

Примечание: * – уровни, исключенные из процедуры минимизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Wybourne B.G.** Spectroscopic Properties of Rare Earths. New York, London, Sydney J. Wiley & Sons, Inc., 1965. - 235 p.
2. **Корниенко А.А., Дунина Е.Б., Янкевич В.Л.** Гамильтониан кристаллического поля в приближении сильного конфигурационного взаимодействия // ЖПС, 1996. Т.63, вып.6. С. 1003-1008.
3. **Давыдов А. С.** Квантовая механика. М.: Физматгиз, 1973. - 217 с.
4. **Еремин М.В.** Вторичное квантование и эффекты наложения конфигураций с переносом заряда в парамагнитных центрах / В сб. «Парамагнитный резонанс». Казань: из-во КГУ, 1984. Вып. 20. С. 84-108.
5. **Корниенко А.А., Дунина Е.Б.** Зависимость штарковской структуры от энергии мультиплетов // Письма в ЖЭТФ, 1994. Т 59, вып.6 С 385-388.
6. **Singh B.P., Sharma K.K., Minhas I.S.** Analysis of the optical spectra of Nd^{3+} and Pr^{3+} in $PbWO_4$ single crystal // J. Phys. C: Solid State Phys., 1986. Vol.19. P 6655-6663.
7. **Esterowitz L., Bartoli F.J., Allen R.E., Wortman D.E., Morrison C.A., Leavitt R.P.** Energy levels and line intensities of Pr^{3+} in $LiYF_4$ // Phys. Rev.. 1979. Vol.19, № 12. P. 6442-6455
8. **Moune O.K., Dexpert-Ghys J., Piriou B., Alves M.G., Faucher M.D.** Electronic structure of Pr^{3+} and Tm^{3+} doped $LiYO_2$ // J Alloys and Compounds. 1998. Vol.275-277. P. 258-263.

S U M M A R Y

The comparative analysis of several crystal field models for Nd^{3+} in $PbWO_4$ is carried out. The crystal field Hamiltonians in the approximation weak, intermediate and strong configuration interactions are considered. The parameters of intermediate and strong configuration interaction Hamiltonians depend on the energy of multiplets and the parameters of one-electron Hamiltonian are constants. This distinction is basic and allows in the intermediate approximation to achieve on 38 % of the best description of a spectrum, than in one-electron approximation.