



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

Адекватность различных приближений конфигурационного взаимодействия при описании спектроскопических свойств кристалла $\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2\text{:Pr}^{3+}$

Возбужденные конфигурации и высоколежащие мультиплеты Ln^{3+} ионов в кристаллах имеют одинаковый порядок энергии. Поэтому влияние возбужденных конфигураций на спектроскопические свойства кристаллов может быть существенным и должно учитываться при описании и интерпретации экспериментальных данных. Для его учета в настоящее время применяют теорию кристаллического поля и теорию интенсивностей электрических дипольных переходов в приближении слабого, промежуточного и сильного конфигурационного взаимодействия. Общие критерии выбора адекватного приближения не разработаны. В связи с этим в данной работе на примере кристалла $\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2\text{:Pr}^{3+}$ выполнен сравнительный анализ штарковской структуры спектра и интенсивностных характеристик поглощения в различных приближениях и сделан вывод о наиболее адекватном приближении. Выбор объекта исследования обусловлен тем, что из всех Ln^{3+} ионов у Pr^{3+} влияние возбужденных конфигураций самое существенное. Кроме того, при штарковском расщеплении мультиплетов лишь некоторые из них перекрываются между собой, что позволяет достаточно однозначно идентифицировать уровни энергии и делает этот ион особенно удобным объектом для тестирования новых теорий.

Основные формулы теории кристаллического поля

Наиболее простую операторную форму имеет одноэлектронный эффективный гамильтониан кристаллического в приближении слабого конфигурационного взаимодействия (WCI) [1]:

$$H_{\text{WCI}} = \sum_{\chi M} E_{\chi} |\chi M\rangle \langle \chi M| + \sum_{k,q} B_q^k C_q^k, \quad (1)$$

где B_q^k – параметры кристаллического поля, C_q^k – сферический тензор ранга k . В этом приближении возбужденные конфигурации воздействуют на все мультиплеты f^N конфигурации в одинаковой мере, что обуславливает единый набор параметров B_q^k для всех мультиплетов. С точки зрения микроскопических моделей несколько механизмов дают сравнимый по величине вклад в B_q^k . Поэтому удобного и простого выражения для оценки величины параметров кристаллического поля не существует.

В приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия (ICI)

[2,3] учитывается, что степень влияния возбужденной конфигурации на мультиплет тем больше, чем меньше энергетический зазор между ними. Операторная форма гамильтониана кристаллического поля усложняется:

$$H_{ICI} = \sum_{JM} E_{JM} |\chi JM\rangle \langle \chi JM| + \sum_{k=2,4,6} \sum_q \underbrace{\left[B_q^k + (E_{JM} + E_{JM'} - 2E_f^0) \tilde{G}_q^k \right]}_{\tilde{B}_q^k} C_q^k. \quad (2)$$

Здесь E_{JM} – энергия мультиплета $|\chi JM\rangle$, E_f^0 – энергия центра тяжести f^N конфигурации, $\tilde{G}_q^k$ – параметры, обусловленные межконфигурационным взаимодействием. В этом приближении $\tilde{B}_q^k$ линейно зависят от энергии мультиплетов.

Выражения (2) получено в третьем порядке теории возмущений. Оно справедливо, когда энергетический зазор между возбужденной и основной конфигурацией большой, а, следовательно, влияние возбужденных конфигураций достаточно слабое.

Для систем с низколежащими возбужденными конфигурациями гамильтониан (2) может быть не адекватным и следует применить приближение сильного конфигурационного взаимодействия (SCI) [4]:

$$H_{SCI} = \sum_{JM} E_{JM} |\chi JM\rangle \langle \chi JM| + \sum_{k=2,4,6} \sum_q \underbrace{\left[B_q^k + \Delta \left(\frac{\Delta}{\Delta - E_{JM}} + \frac{\Delta}{\Delta - E_{JM'}} \right) \bar{G}_q^k \right]}_{\bar{B}_q^k} C_q^k, \quad (3)$$

где Δ – энергия возбужденной конфигурации. Относительно простая тензорная форма H_{SCI} справедлива только при условии, что определяющий вклад в параметры $\bar{G}_q^k$ дает одна возбужденная конфигурация. И в этом приближении конфигурационное взаимодействие обуславливает зависимость параметров $\bar{B}_q^k$ от энергии мультиплетов, причем по более сложному закону, чем в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия (2).

Для систем с большими энергиями возбуждения ($|E_{JM}/\Delta| \ll 1$) выражение (3) переходит в (2) после разложения в ряд по малому параметру E_{JM}/Δ . В этом смысле выражение (3) является более общим и как частный случай содержит (2).

Основные формулы теории интенсивностей f - f переходов

Основной характеристикой f - f перехода сила осциллятора $f_{JJ'}$, определяемая через силу линии перехода $S_{JJ'}$ следующим образом [5]:

$$f_{JJ'} = \frac{8\pi^2 mc \sigma}{3(2J+1)he^2} \left[\frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{JJ'}^{ed} + n S_{JJ'}^{md} \right], \quad (4)$$

где силы линий магнитных дипольных переходов $S_{JJ'}^{md}$ имеют вполне определенное выражение:

$$S_{JJ'}^{md} = \frac{e^2 \hbar^2}{16\pi^2 m^2 c^2} \left\langle n f^N \alpha J \left\| \tilde{L} + 2\tilde{S} \right\| n f^N \alpha' J' \right\rangle^2, \quad (5)$$

в то время как расчет силы линии электрических дипольных переходов на основе определения

$$\begin{aligned} S_{JJ'}^{ed} &= \sum_{M, M'} \left| \left\langle \chi JM \left\| \tilde{D} \right\| \chi' J' M' \right\rangle \right|^2 = \\ &= \sum_{\pi, M, M'} (-1)^\pi \langle \chi JM | D_\pi^\dagger | \chi' J' M' \rangle \langle \chi' J' M' | D_\pi | \chi JM \rangle \end{aligned} \quad (6)$$

в разных микроскопических моделях может приводить к различным операторным формам. Здесь $|n f^N \alpha J\rangle$ и $|\chi JM\rangle$ – функции иона-активатора соответственно в приближении свободного иона и иона в кристалле.

В приближении слабого конфигурационного взаимодействия (в приближении Джадда-Оффельта [6,7]) для циклической компоненты эффе́ктивного оператора электрического дипольного момента в общем виде можно записать выражение [8]:

$$D(eff)_\pi^1 = e \sum_{k,q} \sum_{p,t} \sqrt{(2p+1)(2k+1)} (-1)^{k+\pi} \begin{pmatrix} 1 & k & p \\ \pi & q & -t \end{pmatrix} U_{-q}^k S_t^{(1k)p}, \quad (7)$$

где U_q^k – единичный неприводимый тензор ранга k , $S_t^{(1k)p}$ – параметры, конкретные выражения для которых зависят от механизма создания дипольного момента.

Подставив (7) в определение (6) и выполнив суммирование по проекциям M и M' можно получить следующее выражение для силы линии в приближении слабого конфигурационного взаимодействия:

$$S_{JJ'}^{WCI} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \left(\sum_{\pi=0,\pm 1} \Omega_{k\pi} \right) \left\langle \chi J \left\| U^k \right\| \chi' J' \right\rangle^2 = e^2 \sum_{k=2,4,6} \Omega_k \left\langle \chi J \left\| U^k \right\| \chi' J' \right\rangle^2, \quad (8)$$

где

$$\Omega_{k\pi} = \sum_{\substack{p, p', \\ t, q}} \sqrt{(2p+1)(2p'+1)} (-1)^t \begin{pmatrix} 1 & k & p \\ \pi & q & -t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & k & p' \\ -\pi & -q & t \end{pmatrix} S_t^{(1k)p} S_{-t}^{(1k)p'} \quad (9)$$

и

$$\Omega_k = \sum_{\pi=0,\pm 1} \Omega_{k\pi} = \sum_{p,l} |S_t^{(lk)p}|^2, \quad (10)$$

$\langle \chi J \| U^k \| \chi' J' \rangle$ – приведенные матричные элементы, вычисленные на волновых функциях в приближении свободного иона.

Из (10) следует, что параметры интенсивности $\Omega_k \geq 0$ и их можно представить как сумму:

$$\Omega_k = \Omega_{k0} + \Omega_{k1} + \Omega_{k-1} = \Omega_{k\parallel} + \underbrace{(\Omega_{k1} + \Omega_{k-1})}_{2\Omega_{k\perp}}. \quad (11)$$

Таким образом, можно разделить вклады в Ω_k от поляризаций $E \parallel Z$ и $E \perp Z$. Однако физического смысла в таком разделении нет, так как определение силы линии (6), и, следовательно, выражение (8) справедливы только для изотропных сред.

В анизотропных средах сила линии зависит от направления распространения электромагнитной волны [9]. Для двусосных кристаллов эта зависимость настолько сложная, что получить аналитическое выражение типа (6) не удастся.

В одноосных кристаллах с оптической осью z интегралы по направлениям оказываются легко вычисляемыми и в [9] получено выражение для вероятности спонтанного излучательного перехода, из которого следует модифицированное определение силы линии:

$$S_{JJ'}^{ed} = \langle \chi JM | D_0^1 | \chi' J' M' \rangle \langle \chi' J' M' | D_0^1 | \chi JM \rangle + \\ + \frac{1}{4} \left(3 + \frac{\varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_{\perp}} \right) \sum_{\pi=-1,1} (-1)^{\pi} \langle \chi JM | D_{\pi}^1 | \chi' J' M' \rangle \langle \chi' J' M' | D_{\pi}^1 | \chi JM \rangle. \quad (12)$$

Здесь для компонент тензора диэлектрической проницаемости введены следующие обозначения: $\varepsilon_{\parallel} = \varepsilon_{zz}$ и $\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$.

После подстановки оператора эффективного дипольного момента (7) в новое определение силы линии (12) и суммирования по проекциям получается обычное выражение для силы линии межмультиплетных переходов (8), но в этом случае для параметров интенсивности справедливо выражение:

$$\Omega_k = \Omega_{k\parallel} + \frac{1}{2} \left(3 + \frac{\varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_{\perp}} \right) \Omega_{k\perp} \quad (13)$$

При применении формулы (13) следует иметь в виду, что $\Omega_{k\parallel}$ обусловлено только необыкновенной волной, а в $\Omega_{k\perp}$ дают вклад оба типа волн – обыкновенная с весом $\frac{3}{2}$ и необыкновенная с весом $\frac{\varepsilon_{\parallel}}{2 \cdot \varepsilon_{\perp}}$.

Таким образом, для одно- и двусосных кристаллов некорректно представ-

лять параметры интенсивности в виде простой суммы вкладов от поляризаций $E\|Z$, $E\|X$ и $E\|Y$ как это имеет место в некоторых работах (см. например [10, 11]).

В приближении слабого конфигурационного взаимодействия параметры Ω_k образуют единый набор для всех межмультиплетных переходов основной конфигурации

В приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия учитывается, что возбужденные конфигурации по разному влияют на высоко- и низколежащие мультиплеты и для силы линии справедливо выражение [8]:

$$S_{JJ'}^{ICI} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \underbrace{\Omega_k [1 + 2R_k(E_J + E_{J'} - 2E_f^0)]}_{\tilde{\Omega}_k} \langle \chi \| U^k \| \chi' \rangle^2 + \\ + \sum_{\lambda=1,3,5} \Omega_\lambda \frac{(E_J - E_{J'})^2}{\Delta^2} \langle \chi \| U^\lambda \| \chi' \rangle^2. \quad (14)$$

где R_k – дополнительные параметры, зависящие от типа возбужденной конфигурации. Обычно влияние слагаемых с нечетными рангами незначительно и для простоты можно предполагать, что $\Omega_\lambda = 0$. В этом приближении $\tilde{\Omega}_k$ линейно зависят от энергии мультиплетов, включенных в переход. В некоторых случаях, когда определяющим оказывается действие только возбужденной конфигурации противоположной четности, вместо (14) можно применить более простую приближенную формулу:

$$S_{JJ'}^{ICI} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \Omega_k [1 + 2\alpha(E_J + E_{J'} - 2E_f^0)] \langle \chi \| U^k \| \chi' \rangle^2, \quad (15)$$

где $\alpha = 1/2|\Delta_{df}|$.

В стеклах, активированных лантанидами, и кристаллах, активированных актинидами, возбужденные конфигурации имеют относительно малую энергию. Поэтому для таких систем более адекватным будет приближение сильного конфигурационного взаимодействия, в котором силу линии можно оценить по формуле [12]:

$$S_{JJ'}^{SCI} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \underbrace{\Omega_k \left[\frac{\Delta}{\Delta - E_{\gamma J}} + \frac{\Delta}{\Delta - E_{\gamma J'}} \right]^2}_{\tilde{\Omega}_k} \langle \chi \| U^k \| \chi' \rangle^2 + \\ + e^2 \sum_{\lambda=1,3,5} \Omega_\lambda \left[\frac{\Delta}{\Delta - E_{\gamma J}} - \frac{\Delta}{\Delta - E_{\gamma J'}} \right]^2 \langle \chi \| U^\lambda \| \chi' \rangle^2. \quad (16)$$

Здесь применены такие же обозначения, как в (3) и (14). Кроме того, формула (16), так же как и выражение (3), справедлива только в том случае, когда определяющий вклад в параметры интенсивности дает лишь одна возбужденная конфигурация. Это обусловлено неаддитивностью вкладов в параметры

интенсивности Ω_k от различных возбужденных конфигураций. Параметры интенсивности $\overline{\Omega}_k$ в приближении сильного конфигурационного взаимодействия зависят от энергии мультиплетов по более сложному закону, чем $\tilde{\Omega}_k$ в формуле (14).

Обычно параметры кристаллического поля B_q^k и параметры конфигурационного взаимодействия $\tilde{G}_q^k$ и $\overline{G}_q^k$ в гамильтонианах (1), (2), (3) определяют из экспериментальных данных по штарковскому расщеплению мультиплетов, добиваясь наименьшего отклонения между вычисленными и экспериментальными значениями уровней энергии. Параметры $\tilde{G}_q^k$ и $\overline{G}_q^k$ соответственно в (2) и (3) являются множителями при других линейно независимых функциях аргументов E_{J^1} и $E_{J^1 J^2}$, чем B_q^k . Это обстоятельство дает возможность вполне однозначно определить $\tilde{G}_q^k$ или $\overline{G}_q^k$ по штарковской структуре энергетического спектра.

Сравнение с экспериментом и выводы

В приближении слабого, промежуточного и сильного межконфигурационного взаимодействия соответственно по формулам (1,2, 7) для иона Pr^{3+} в $\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$ по методу наименьших квадратов были определены параметры кристаллического поля B_q^k и параметры межконфигурационного взаимодействия G_q^k . Результаты представлены в таблице 1.

Учет разной степени воздействия возбужденных конфигураций на высоко- и низколежащие мультиплеты приводит к заметному повышению точности описания кристаллического расщепления мультиплетов и уменьшению среднеквадратичного отклонения σ :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (E_{\text{exp}}(i) - E_{\text{calc}}(i))^2}{n - p}}, \quad (17)$$

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

Наименьшее значение среднеквадратичного отклонения получается в приближении промежуточного по силе межконфигурационного взаимодействия (ICI).

Результаты расчета силы линий межмультиплетных электрических дипольных переходов представлены в таблице 2. И в этом случае наилучшее описание достигается в приближении промежуточного по силе межконфигурационного взаимодействия. Причем было установлено, что вклады нечетных параметров интенсивности в формулах (14) и (16) незначительные и, их можно не учитывать. Исключение составляют переходы, для которых вклады от четных параметров интенсивности запрещены по правилам отбора. С этой точки зрения роль нечетных параметров интенсивности в работе [13] завышена.

Заметим, что в работе [14] также показано, что в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия можно получить удовлетворительное описание абсорбционных переходов иона Dy^{3+} в $\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$.

Таблица 1

Параметры кристаллического поля (в см^{-1}) и параметры межконфигурационного взаимодействия (безразмерные)

Параметры	Приближение		
	WCI (1)	ICI (2)	SCI (3)
B_0^2	5.5	-393.7	-343.2
B_2^2	457.5	518.9	741.0
B_0^4	561.4	653.6	731.7
B_2^4	444.1	282.6	434.6
B_4^4	-1325.5	-1200.3	-995.9
B_0^6	-519.0	-929.6	-1349.8
B_2^6	-203.8	-565.5	-480.8
B_4^6	-17.9	-96.4	-227.4
B_6^6	-66.0	-426.6	-793.0
$G_0^2 \cdot 10^4$		109.2	14.9
$G_2^2 \cdot 10^4$		-52.3	-26.5
$G_0^4 \cdot 10^4$		-344.6	-51.2
$G_2^4 \cdot 10^4$		-42.0	-33.6
$G_4^4 \cdot 10^4$		-73.9	-36.2
$G_0^6 \cdot 10^4$		147.8	77.1
$G_2^6 \cdot 10^4$		170.6	19.9
$G_4^6 \cdot 10^4$		-36.3	8.2
$G_6^6 \cdot 10^4$		333.2	108.3
Δ			33142.3
$\sigma (\text{см}^{-1})$	32.4	19.7	21.4

Таблица 2

Параметры $\Omega_k (\times 10^{-20} \text{см}^2)$, $R_k (\times 10^{-4} \text{см})$ и $\Delta (\text{см}^{-1})$, определенные по абсорбционным переходам

Параметры	Приближение		
	WCI (8)	ICI (14)	SCI (16)
Ω_2	4.804	3.771	0.752
Ω_4	6.040	5.847	0.291
Ω_6	0.672	9.134	0.290
R_2		-0.063	
R_4		-0.089	
R_6		0.437	
Ω_1			
Ω_3			0.627
Ω_5			0.311
Δ			47720
$\sigma (\times 10^{-20} \text{см}^2)$	0.852	0.358	0.664

Таким образом, для оксидных кристаллов таких, как $KY(WO_4)_2$, вероятно, наиболее адекватным является приближение промежуточного конфигурационного взаимодействия.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Wybourne B.G.* Spectroscopic Properties of Rare Earths. New York, London, Sydney, 1965. – 235 p.
2. *Корниенко А.А., Дунина Е.Б.* Зависимость штарковской структуры от энергии мультиплетов // Письма в ЖЭТФ, 1994, т. 59, вып.6. С. 385-388.
3. *Корниенко А.А., Каминский А.А., Дунина Е.Б.* Влияние межконфигурационного взаимодействия на кристаллическое поле Ln^{3+} - ионов // ЖЭТФ, 1999, т. 116, вып. 6. С. 2087-2102.
4. *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.
5. *Гайдук М.И., Золин В.Ф., Гейгерова Л.С.* Спектры люминесценции европия. М., 1974. – 195 с.
6. *Judd B.R.* Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions // Phys.Rev., 1962. Vol.127. P. 750-761.
7. *Ofelt G.S.* Intensities of crystal spectra of rare-earth ions // J.Chem.Phys., 1962. V. 37. P. 511-520.
8. *Kornienko A.A., Kaminski A.A., Dunina E.B.* Dependence of the Line Strength of f-f Transitions on the Manifold Energy. II. Analysis of Pr^{3+} in $KPrP_4O_{12}$ // Phys. Stat. Sol.(b), 1990. V. 157. P.267-273.
9. *Каминский А.А., Аминов Л.К., Ермолаев В.Л. и др.* Физика лазерных кристаллов. М., 1986. – 272 с.
10. *Mallinowski M., Kowalska M., Piramidowicz R., Piramidowicz R., Lukasiewicz T., Swirkowicz M., Majchrowski A.* Optical transitions of Pr^{3+} ions in $Ca_4Gd(BO_3)_3$ crystals // J. Alloys Compounds, 2001. Vol. 323-324. P. 214-217.
11. *Zaldo C., Rico M., Cascales C., Pujol M.C., Massons J., Agullo M., Diaz F., Porcher P.* Optical spectroscopy of Pr^{3+} in $KGd(WO_4)_2$ single crystals // J.Phys.:Condens. Matter., 2000. Vol. 12. P. 8531-8550.
12. *Корниенко А.А., Дунина Е.Б., Янкевич В.Л.* Теория интенсивностей межмультиплетных электрических дипольных переходов в приближении сильного конфигурационного взаимодействия // Опт. и спектр., 1996, т. 80. С. 951-955.
13. *Goldner P., Auzel F.* Application of standard and modified Judd – Ofelt theories to a praseodymium-doped fluorozirconate glass // J. Appl. Phys., 1996. Vol. 79, No. 10. P. 7972-7977.
14. *Kaminski A.A., Gruber J.D., Bagaev S.N., Ueda K., Hommerich U., Seo J.T., Temple D., Zandi B., Kornienko A.A., Dunina E.B., Pavlyuk A.A., Klevtsova R.F., Kuznetsov F.A.* Optical spectroscopy and visible stimulate emission of Dy^{3+} ions in monoclinic α - $KY(WO_4)_2$ and α - $KGd(WO_4)_2$ crystals // Phys. Rev. B., 2002. Vol. 65. P. 125108.

S U M M U R Y

The comparative analysis of Stark level structure and intensity absorption characteristics in various approximations of configuration interaction for α - $KY(WO_4)_2:Pr^{3+}$ crystal is carried out. The intensity, crystal field and interconfiguration parameters in approximation of weak, intermediate and strong configuration interaction are found. The conclusion about the most adequate approximation is made. The expressions for intensity parameters of one-axis crystals for the first time are obtained. Is established, that the contributions of different polarization in intensity parameters occurs under the rather complex law and the parameters are not equal to the simple sum as it was usually accepted.

Поступила в редакцию 4.06.2003