Письма в ЖЭТФ, том 59, вып.6, стр.385 - 388 ©1994 г. 25 марта

ЗАВИСИМОСТЬ ШТАРКОВСКОЙ СТРУКТУРЫ ОТ ЭНЕРГИИ МУЛЬТИПЛЕТОВ

А.А.Корниенко, Е.Б.Дунина

Витебский педагогический институт
210022 Витебск, Беларусь

Поступила в редакцию 26 ноября 1993 г.

На основании детального исследования эффектов смешивания конфигураций в f-системах выявлено, что гамильтониан кристаллического поля (КП) содержит новые слагаемые, зависящие от энергии мультиплетов. Учет этих слагаемых позволяет объяснить противоречивые, с точки зрения обычной теории, экспериментальные данные по штарковскому расщеплению низко- и высоколежащих мультиплетов. Новым слагаемым можно придать смысл поправок, зависящих от энергии мультиплетов, к параметрам четного КП. Для этих слагаемых получены аналитические выражения, из которых впервые появляется возможность по результатам анализа энергетического спектра определить параметры нечетного КП, ответственного за интенсивностные характеристики оптических спектров f-систем.

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

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

не всегда удается одновременно корректно описать штарковское расщепление низко- и высоколежащих мультиплетов [1-4]. 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, [5-7]), 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, значения которых задавались постоянными для всех мультиплетов дополнительными параметрами.

В данной работе предлагается одно из возможных решений той проблемы. На основании более детального исследования эффектов смешивания конфигураций получен новый гамильтониан КП, принципиальное отличие которого состоит в том, что он содержит слагаемые, зависящие от энергии мультиплетов. На примере Pr^{3+} в $LiYF_4$ показано, что новые слагаемые позволяют существенно улучшить описание энергетического спектра. При таком подходе коренным образом изменяется представление о природе КП. Получены аналитические выражения, с помощью которых впервые появляется принципиальная возможность определить по результатам анализа энергетического спектра параметры нечетного КП, ответственного за интенсивностные характеристики оптических спектров f-систем.

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 вобужденных конфигураций. Часто по техническим причинам этот простой метод нельзя реализовать на практике, поэтому более привлекательным кажется алгоритм эффективного гамильтониана. Эффективный гамильтониан, действуя в базисе значительно меньшей размерности, имеет такие же собственные значения, как и реальный. Для вывода эффективного гамильтониана мы воспользуемся формулой (25) из работы [8], выписав из нее наиболее существенные слагаемые:

$$< n|\hat{H}_{eff}|n' >=< n|\hat{H}|n' > + \sum_b \frac{1}{\Delta_{nb}} < n|\hat{\mathcal{H}}_n|b >< b|\hat{\mathcal{H}}_n|n' > -$$

$$-\frac{1}{2}\sum_{b,n''}\frac{1}{\Delta^2_{nb}}[< n|\hat{\mathcal{H}}_n|b >< b|\hat{\mathcal{H}}_n|n'' >< n''|\hat{W}|n' > +$$

$$+ < n|\hat{W}|n'' >< n''|\hat{\mathcal{H}}_n|b >< b|\hat{\mathcal{H}}_n|n' >], \qquad (2)$$

где

$$< n|\hat{\mathcal{H}}_n|b >=< n|\hat{H}|b > - < n|\hat{H}^0|n >< n|b >,$$

$\hat{W}$ – оператор возмущения, $\hat{H}^0$ – гамильтониан нулевого приближения, через n, n', n'' и b обозначены соответственно состояния основной и возбужденных конфигураций.

В выражении (2) можно легко перейти к записи через сферические тензоры C^k_q, используя какой-либо метод, например изложенный в работах [9,10]. При этом основную трудность будет представлять корректный выбор гамильтониана нулевого приближения, от которого существенным образом зависит трактовка матричных элементов типа $< n|\hat{W}|n'' >$. Мы обратили внимание на тот факт, что обычным приближением в такого рода преобразованиях (см., например, [11]) является предположение о независимости энергетических разностей Δ_{nb} от проекций спина и орбиты электронов. Это возможно, если все состояния конфигурации обладают одинаковой энергией, то есть конфигурация полностью вырождена, что свидетельствует о приближении центрально-симметричного поля. Таким образом, оператор возмущения $\hat{W} = \hat{H} - \hat{H}_0$ должен содержать все нецентрально-симметричные взаимодействия: а) нецентральную часть внутриатомного кулоновского взаимодействия электронов и спин-орбитальное взаимодействие, дающих основной вклад в энергию мультиплетов; б) кулоновское взаимодействие электронов иона активатора с электронами окружающих ионов и их ядрами. Эти взаимодействия ответственны за создание штарковской структуры. С этой точки зрения кажется разумным предположить, что

$$< n|\hat{W}|n' >= (E_J - E^0_f)\delta_{nn'} + < n|\sum_{k=2}^{6}\sum_{q=-k}^{k} F^k_q C^k_q|n' >, \qquad (3)$$

где E_J – энергия состояния $|n>$, E_f^0 – энергия центра тяжести основной конфигурации, F_q^k – параметры КП, обусловленные в основном взаимодействиями, упомянутыми в пункте б, и эффектами перекрывания волновых функций. После подстановки (3) в (2) и выполнения несложных преобразований получим следующее выражение для эффективного гамильтониана КП:

$$
\begin{aligned}
< n|\hat{H}_{eff}|n' > = (E_f^0 + E_J)\delta_{nn'} + < n|\sum_{k=2}^{6}\sum_{q=-k}^{k} I_q^k C_q^k|n' > + \\
+\sum_{n''} < n|\sum_{k=2}^{6}\sum_{q=-k}^{k} F_q^k C_q^k|n'' >< n''|\sum_{k=2}^{6}\sum_{q=-k}^{k} G_q^k C_q^k|n' > + \\
+\sum_{n''} < n|\sum_{k=2}^{6}\sum_{q=-k}^{k} G_q^k C_q^k|n'' >< n''|\sum_{k=2}^{6}\sum_{q=-k}^{k} F_q^k C_q^k|n' > + \ldots,
\end{aligned}
\tag{4}
$$

где

$$
I_q^k = B_q^k + (E_J + E_{J'} - 2E_f^0)G_q^k. \tag{5}
$$

Здесь параметры B_q^k, как и в обычной теории КП (1), в основном определяются взаимодействиями, названными в пункте б, эффектами ковалентности и примесью возбужденных конфигураций иона активатора; параметры G_q^k определяются только эффектами ковалентности и смешивания конфигураций иона активатора.

3. Выражение (4) и (5) отличаются от гамильтониана (1) наличием явной зависимости от энергии мультиплетов и "квадратичным КП" (последние две строки в (4)). "Квадратичное КП" исследовано в [12] и здесь его роль обсуждаться не будет. В работе [1] при исследовании штарковской структуры спектра иона Pr^{3+} в $LiYF_4$ с помощью гамильтониана (1) был сделан вывод, что оптимальные наборы параметров $(B_q^k)_{opt}$, 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 $B_0^2 = 489$, $B_0^4 = -1043$, $B_4^4 = 1242$, $B_0^6 = -42$, $\mathrm{Re}B_4^6 = 1213$, $\mathrm{Im}B_4^6 = 22$, все в см^{-1}). Применение выражений (4) и (5) позволяет уменьшить среднеквадратичное отклонение до $\sigma = 24,8\,\text{см}^{-1}$ при $B_0^2 = 430$, $B_0^4 = 198$, $B_4^4 = 1199$, $B_0^6 = 118$, $B_4^6 = 674$, $G_0^2 = -47 \cdot 10^{-4}$, $G_0^4 = 690 \cdot 10^{-4}$, $G_4^4 = 238 \cdot 10^{-4}$, $G_0^6 = 65 \cdot 10^{-4}$, $G_4^6 = -413 \cdot 10^{-4}$, где B_q^k приведены в см^{-1}, G_q^k – безразмерные. Параметры I_q^k, вычисленные при этих B_q^k и G_q^k, в основном согласуются с $(B_q^k)_{opt}$ (см. таблицу).

Значения $(B_q^k)_{opt}$, определенные отдельно для каждого мультиплета с помощью гамильтониана (1) и I_q^k, вычисленные по формуле (5) (все величины приведены в см^{-1})

$S\ L\ J$ энергия	$(B_0^2)_{opt}$ I_0^2	$(B_0^4)_{opt}$ I_0^4	$(B_4^4)_{opt}$ I_4^4	$(B_0^6)_{opt}$ I_0^6	$(B_4^6)_{opt}$ I_4^6
$^3H_5$ 2382	374 502	–861 –861	616 834	–201 18	1308 1308
$^3H_6$ 4573	518 481	–559 –558	938 938	46 46	1127 1127
$^3F_4$ 7055	476 458	–216 –216	1056 1056	79 78	940 922
$^1G_4$ 10018	394 430	156 193	1197 1197	63 118	659 678
$^1D_2$ 17008	– 364	– 1157	– 1530		

4. Зависящий от энергии мультиплетов вклад в штарковскую структуру определяется второй и третьей строками выражения (2). Следовательно, он обратно пропорционален квадрату энергетической разности между основной и возбужденными конфигурациями. Поэтому определяющий вклад в G_q^k будет давать примесь возбужденной конфигурации с наименьшей энергией, в случае f-систем это, как правило, $nf^{N-1}(n+1)d$. В таком приближении для G_q^k легко получить аналитическое выражение через nj-символы и параметры B_q^k нечетного КП:

$$G_q^k = -\frac{2k+1}{2\Delta_{fd}^2 < f \| C^k \| f >} \sum_{k_1, q_1} \sum_{k_2, q_2} (-1)^q \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k \\ q_1 & q_2 & -q \end{pmatrix} \times$$

$$\times \begin{Bmatrix} k_1 & k_2 & k \\ f & f & d \end{Bmatrix} < f \| C^{k_1} \| d >< d \| C^{k_2} \| f > B_{q_1}^{k_1} B_{q_2}^{k_2}, \qquad (6)$$

где k_1, k_2 – нечетные, $< f \| C^k \| d >$ – приведенные матричные элементы сферического тензора C^k. С помощью выражения (6) легко получить, что приведенным выше значениям G_q^k соответствуют значения B_q^{2k+1} в интервале 10000...29000 см$^{-1}$, что находится в разумном согласии с интервалом 1300...13000 см$^{-1}$, вычисленным в [13] другим методом.

1. L.Esterowitz, F.J.Bartoli, R.E.Allen et al. Phys. Rev. B19, 6442 (1979).
2. B.P.Singh, K.K.Sharma, and I.S.Minhas, J. Phys. C: Solid State Phys. 19, 6655 (1986).
3. J.B.Gruber, M.E.Hills, R.M.Macfarlane et al. Phys. Rev. B40, 9464 (1980).
4. D.Hua, Z.Song, S.Wang, and Z.Rong, J. Chem. Phys. 89, 5398 (1988).
5. B.R.Judd, Phys. Rev. Lett. 39, 242 (1977).
6. B.Ng and D.J.Newman, J. Chem. Phys. 87, 7110 (1984).
7. C.L.Li and M.F.Reid, Phys. Rev. B42, 1903 (1990).
8. A.A.Kornienko, A.A.Kaminskii, and E.B.Dunina, Phys. Stat. Sol. (b) 157, 261 (1990).
9. A.A.Kaminskii, A.A.Kornienko, and M.I.Chertanov, Phys. Stat. Sol. (b) 134, 717 (1986).
10. A.A.Kornienko, A.A.Kaminskii, and E.B.Dunina, Phys. Stat. Sol. (b) 157, 267 (1990).
11. B.R.Judd, Phys. Rev. 127, 750 (1962).
12. A.A.Kornienko, A.A.Kaminskii, and E.B.Dunina, Phys. Stat. Sol. (b), 178, 385 (1993).
13. Л.К.Аминов, А.А.Каминский, Б.З.Малкин. В кн.: Спектроскопия кристаллов. Л.: Наука, 36 (1983).