

01;05;07

Анализ кристаллического расщепления мультиплетов иона Pr^{3+} в YPO_4 с учетом влияния межконфигурационного взаимодействия

© Л.А. Фомичева, Е.Б. Дунина, А.А. Корниенко

Витебский государственный технологический университет,
210035 Витебск, Беларусь
e-mail: Fomicheva_L_A@mail.ru, L.Dun@mail.ru, A_A_Kornienko@mail.ru

(Поступило в Редакцию 9 марта 2011 г.)

Выполнен анализ кристаллического расщепления мультиплетов иона Pr^{3+} в YPO_4 с учетом влияния возбужденных конфигураций противоположной четности $4f^{(N-1)}5d$ и конфигурации с переносом заряда. Такой подход позволяет улучшить описание штарковской структуры мультиплетов на 39% по сравнению с приближением слабого конфигурационного взаимодействия, а также дает возможность на основе экспериментальных данных по штарковской структуре определить параметры ковалентности и параметры кристаллического поля нечетной симметрии. Параметры ковалентности, определенные таким способом, по порядку величины совпадают с соответствующими параметрами, вычисленными для других лигандов с помощью микроскопических моделей.

Введение

Развитие теории кристаллического поля для f -элементов по-прежнему остается актуальной задачей теории оптических спектров, поскольку существующие теории часто не в состоянии обеспечить непротиворечивое описание экспериментальных результатов.

В ряде работ [1–6] показано, что существенное влияние на спектроскопические характеристики лантаноидов оказывают возбужденные конфигурации. Однако единого мнения о наиболее оптимальном гамильтониане кристаллического поля нет. Так, например, в работе [3] предлагается использовать гамильтониан спин-коррелированного кристаллического поля, а в работах [5,7] предлагают вести расчеты с учетом влияния возбужденной $4f6p$ -конфигурации. Существенным недостатком в упомянутых методах является то, что в них игнорируется вклад в кристаллическое расщепление мультиплетов от возбужденных конфигураций противоположной четности и от ковалентных эффектов, тогда как именно эти возбужденные конфигурации дают определяющий вклад в интенсивности межмультиплетных переходов.

Для улучшения описания штарковской структуры нами предлагается использовать модифицированную теорию кристаллического поля [8,9]. В этой теории учитывается влияние возбужденных конфигураций противоположной четности и эффектов ковалентности. Модифицированная теория уже была успешно применена для описания штарковских уровней иона U^{4+} в ZnSiO_4 [9], иона Pr^{3+} в GaN [10], $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [11], $\text{Cs}_2\text{NaPrCl}_6$ [8] и иона Tm^{3+} в $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$: Tm^{3+} , $\text{Cs}_2\text{NaTmF}_6$ и Rb_2NaTmF [12]. Применение модифицированной теории позволяет на основе анализа экспериментальных данных по кристаллическому расщеплению мультиплетов получить информацию о параметрах кристаллического поля нечет-

ной симметрии (ранее считалось, что эти параметры недоступны для экспериментального определения) и о параметрах ковалентности, которые обычно определялись только методами двойного электронно-ядерного резонанса.

В настоящей работе модифицированная теория кристаллического поля применена для описания штарковского расщепления мультиплетов иона Pr^{3+} в монокристалле YPO_4 . Показано, что, учитывая влияние возбужденных конфигураций противоположной четности и эффектов ковалентности, можно и для этой системы получить описание экспериментальных результатов с удовлетворительной точностью.

Теоретические основы

Для описания штарковской структуры мультиплетов в приближении слабого конфигурационного взаимодействия обычно используют гамильтониан [13]

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

Здесь B_q^k — параметры кристаллического поля, C_q^k — сферические тензоры, действующие на угловые переменные f -электронов.

Для учета влияния возбужденных конфигураций на штарковскую структуру кристаллических систем, активированных f -элементами, расчеты можно выполнять в приближении промежуточного и сильного конфигурационных взаимодействий [14]. Однако для некоторых оксидных систем, например [8–12], влияние возбужденных конфигураций настолько сильное, что для его учета необходимо использовать гамильтониан, полученный в приближении аномально сильного конфигурационного

взаимодействия [8,9]

$$H_{cf} = \sum_{k,q} \left\{ B_q^k + \left(\frac{\Delta_d^2}{\Delta_d - E_J} + \frac{\Delta_d^2}{\Delta_d - E_{J'}} \right) \tilde{G}_q^k(d) + \sum_i \left(\frac{\Delta_{ci}^2}{\Delta_{ci} - E_J} + \frac{\Delta_{ci}^2}{\Delta_{ci} - E_{J'}} \right) \tilde{G}_q^k(c) \right\} C_q^k. \quad (2)$$

Здесь Δ_d и Δ_{ci} — энергии возбужденной конфигурации противоположной четности типа $4f^{N-1}5d$ и конфигурации с переносом заряда соответственно; $\tilde{G}_q^k(d)$, $\tilde{G}_q^k(c)$ — параметры, задающие величину вкладов соответствующих возбужденных конфигураций.

Величину вкладов возбужденной конфигурации противоположной четности $4f^{N-1}5d$ в \tilde{G}_q^k можно оценить по формуле [15]

$$\tilde{G}_q^k(d) = -\frac{2k+1}{2\langle f \| C^k \| f \rangle} \sum_{p',p''} \sum_{t',t''} (-1)^q \begin{pmatrix} p' & p'' & k \\ t' & t'' & -q \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} p' & p'' & k \\ f & f & d \end{pmatrix} \langle f \| C^{p'} \| d \rangle \times \langle d \| C^{p''} \| f \rangle \frac{B_{t'}^{p'}(d) B_{t''}^{p''}(d)}{\Delta_d \Delta_d}, \quad (3)$$

где $\langle f \| C^k \| f \rangle$, $\langle f \| C^p \| d \rangle$ — приведенные матричные элементы сферических тензоров,

$$\begin{pmatrix} p' & p'' & k \\ t' & t'' & -q \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} p' & p'' & k \\ f & f & d \end{pmatrix},$$

$3j$ и $6j$ — коэффициенты векторного сложения углового момента, $B_{t'}^{p'}(d)$, $B_{t''}^{p''}(d)$ — параметры кристаллического поля нечетной симметрии.

Величина вкладов в \tilde{G}_q^k от процессов с переносом заряда задается выражением [4]

$$\tilde{G}_q^k(c) = \sum_b \tilde{J}^k(b) C_q^{k*}(\Theta_b, \Phi_b). \quad (4)$$

Здесь суммирование осуществляется по лигандам ближайшего окружения, Θ_b , Φ_b — сферические углы, фиксирующие направление на лиганд b .

Для расчета параметров $\tilde{J}^k(b)$ удобно использовать приближенные выражения [6]

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

где γ_{if} ($i = \sigma, \pi$) — параметры ковалентности, соответствующие перескоку электрона из i -оболочки лиганда в f -оболочку лантаноида.

Результаты и их обсуждение

При нормальных условиях YPO_4 имеет пространственную группу симметрии $D_{4h}^{19}(14_1/amd)$ ($a_0 = b_0 = 6.882 \text{ \AA}$, $c_0 = 6.018 \text{ \AA}$) [16]. Ион празеодима замещает ион иттрия, который в ближайшем окружении имеет восемь ионов кислорода — локальная симметрия D_{2d} . Для локальной симметрии D_{2d} при расчетах в приближении слабого конфигурационного взаимодействия гамильтониан (1) имеет пять параметров кристаллического поля B_0^2 , B_0^4 , B_4^4 , B_0^6 и B_4^6 . При расчетах в приближении anomalно сильного конфигурационного взаимодействия (2) дополнительно появляются параметры нечетного кристаллического поля B_2^3 и B_2^5 , параметры Δ_{ci} , соответствующие энергии конфигурации с переносом заряда, параметр Δ_d , соответствующий конфигурации противоположной четности, а также параметры ковалентности $\gamma_{\sigma f}$ и $\gamma_{\pi f}$. Всего варьируется тринадцать параметров, в то время как для монокристалла YPO_4 известны пятьдесят экспериментальных уровней из семидесяти [7].

Расчеты в приближении слабого, промежуточного и сильного конфигурационных взаимодействий не позволили получить хорошего согласия теории с экспериментом. Поэтому были выполнены расчеты в приближении anomalно сильного конфигурационного взаимодействия (2). С помощью гамильтониана (2) удается уменьшить среднеквадратичное отклонение на 39% по сравнению с приближением слабого конфигурационного взаимодействия (табл. 1).

Значения параметров кристаллического поля четной симметрии, определенные из процедуры минимизации, в приближении слабого конфигурационного взаимодействия незначительно отличаются от соответствующих параметров, определенных в приближении anomalно сильного конфигурационного взаимодействия (табл. 2). Это говорит о том, что новые операторные формы гамильтониана (2) описывают эффекты, которые не представлены в гамильтониане (1).

Ранее было замечено, что значительное улучшение шарковской структуры некоторых мультиплетов достигается, если значения параметров Δ_{ci} выбираются близкими к энергиям тех мультиплетов, описание которых в приближении слабого конфигурационного взаимодействия не было удовлетворительным [10–12]. В данном случае плохое согласие теории с экспериментом наблюдается для мультиплетов 3F_4 , 1G_4 и 2D_2 (табл. 1). В результате применения гамильтониана (2) были получены значения параметров Δ_{ci} (табл. 3), близкие к энергиям мультиплетов 3F_4 , 1G_4 и 1D_2 , что не противоречит ранее сделанным выводам [10–12].

Значение параметра Δ_d , соответствующего конфигурации противоположной четности (табл. 3), получилось небольшим. Аналогичный результат получен для кристаллической системы $ZrSiO_4 : U^{4+}$.

Важной особенностью предположенной теории является то, что при расчетах в качестве варьируемых параметров

Таблица 1. Сравнение экспериментальных [7] и вычисленных уровней энергии в приближении слабого (1) и аномально сильного (2) конфигурационных взаимодействий для кристаллической системы $YPO_4 : Pr^{3+}$. Все величины даны в cm^{-1}

SLJ	E_{expt} [7]	E_{calc1} (1)	E_{calc2} (2)	$E_{\text{exp}} - E_{\text{calc1}}$	$E_{\text{expt}} - E_{\text{calc2}}$
3H_4	0.0	-12.2	-6.3	12.2	6.3
	101.0	96.1	97.8	4.9	3.2
	139.0	126.3	140.0	12.7	-1.0
	150.0	162.2	156.3	-12.2	-6.3
	-	(289.5)	(305.1)	-	-
	-	(377.2)	(392.6)	-	-
	-	(425.2)	(440.0)	-	-
3H_5	2203.0	2206.2	2203.7	-3.2	-0.7
	2208.0	2218.8	2210.4	-10.8	-2.4
	2256.0	2283.3	2267.6	-27.3	-11.6
	2280.0	2297.0	2294.6	-17.0	-14.6
	-	(2411.0)	(2413.4)	-	-
	2417.0	2431.7	2427.0	-14.7	-10.0
	2469.0	2465.8	2468.3	3.2	0.7
-	(2550.7)	(2551.6)	-	-	
3H_6	4273.0	4274.0	4270.4	-1.0	2.6
	4309.0	4317.9	4313.3	-8.9	-4.3
	-	(4376.4)	(4356.3)	-	-
	4364.0	4403.9	4381.8	-39.9	-17.8
	4390.0	4412.1	4409.5	-22.1	-19.5
	4523.0	4553.4	4549.7	-30.4	-26.7
	4586.0	4591.6	4598.8	-5.6	-12.8
	-	(4623.3)	(4631.1)	-	-
	4729.0	4729.1	4740.5	-0.1	-11.5
	4761.0	4760.0	4763.6	1.0	-2.6
3F_2	5017.0	5044.5	5041.8	-27.5	-24.8
	5073.0	5075.8	5070.0	-2.8	3.0
	5096.0	5088.0	5083.3	8.0	12.7
	5141.0	5113.5	5116.2	27.5	24.8
3F_3	6349.0	6342.8	6339.4	6.2	9.6
	6387.0	6388.1	6384.2	-1.1	2.8
	6442.0	6436.2	6436.9	5.8	5.1
	6459.0	6445.3	6448.8	13.7	10.2
	6503.0	6509.2	6512.6	-6.2	-9.6
3F_4	6779.0	6755.2	6778.8	23.8	0.2
	6828.0	6801.8	6822.8	26.2	5.2
	6864.0	6846.3	6867.9	17.7	-3.9
	6888.0	6881.2	6892.6	6.8	-4.6
	6942.0	6958.7	6949.7	-16.7	-7.7
	6978.0	6984.5	6963.9	-6.5	14.1
	7028.0	7051.8	7028.2	-23.8	-0.2
	1G_4	9643.0	9607.3	9639.6	35.7
9684.0		9663.8	9703.2	20.2	-19.2
9850.0		9871.3	9874.1	-21.3	-24.1
-		(9888.1)	(9910.0)	-	-
9934.0		9944.6	9921.7	-10.6	12.3
1D_2	9950.0	9985.7	9953.4	-35.7	-3.4
	-	(10267.5)	(10182.7)	-	-
	16461.0	16504.0	16457.4	-43.0	3.6
	16745.0	16705.4	16743.9	39.6	1.1
	16794.0	16758.8	16777.5	35.2	16.5
3P_0	17008.0	16965.0	17011.6	43.0	-3.6
	20481.0	20481.0	20481.0	0.0	0.0

Таблица 1 (продолжение)

SLJ	E_{expt} [7]	E_{calc1} (1)	E_{calc2} (2)	$E_{\text{exp}} - E_{\text{calc1}}$	$E_{\text{expt}} - E_{\text{calc2}}$
3P_1	21070.0	21062.9	21067.5	7.1	2.5
	21084.0	21091.1	21086.5	-7.1	-2.5
1I_6	21148.0	21153.4	21146.5	-5.4	1.5
	21167.0	21161.6	21168.5	5.4	-1.5
	-	(21248.1)	(21242.5)	-	-
	-	(21340.2)	(21262.5)	-	-
	-	(12373.7)	(21579.4)	-	-
	-	(21427.7)	(21599.2)	-	-
	-	(21473.7)	(21637.5)	-	-
3P_2	-	(21679.4)	(22043.4)	-	-
	-	(21696.9)	(22101.1)	-	-
	-	(21727.1)	(22112.2)	-	-
	22233.0	22230.0	22220.7	3.0	12.3
	-	(22239.3)	(22248.3)	-	-
1S_0	22238.0	22241.0	22250.3	-3.0	-12.3
	-	(22330.6)	(22429.7)	-	-
	-	(46162.0)	(46170.5)	-	-
σ^*	-	-	20.9	12.8	

Примечание. $\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [E_{\text{expt}}(i) - E_{\text{calc}}(i)]^2}{(N - N_p)}}$ — среднеквадратичное отклонение вычисленных значений энергии от экспериментальных данных, где N — количество экспериментальных данных, N_p — число подгоночных параметров. $SLJ = (2S + 1)LJ$ — мультиплет.

выступают параметры ковалентности. Параметры ковалентности, полученные таким образом для $YPO_4 \cdot Pr^{3+}$ (табл. 3), удовлетворительно согласуются с параметрами, приведенными для хлоридов [17]: $\gamma_{\sigma f} = -0.0222$ и $\gamma_{\pi f} = 0.0092$. Таким образом, по экспериментальным данным оптической спектроскопии можно определять параметры ковалентности, которые обычно получают в экспериментах по двойному электронно-ядерному резонансу или рассчитываются с помощью микроскопических моделей.

Таблица 2. Параметры кристаллического поля, определенные в приближении слабого (1) и аномально сильного (2) конфигурационных взаимодействий

$B_q^k \text{ cm}^{-1}$	B_0^2	B_0^4	B_4^4	B_0^6	B_4^6
(1)	81	298	1069	-1290	-34
(2)	134	302	1052	-1330	-10
$B_i^p / \Delta_d, 10^{-4}$	$B_{2/2}^3 / \Delta_d$	$B_{2/2}^5 / \Delta_d$			
(2)	223	216			

Таблица 3. Параметры гамильтониана кристаллического поля (2)

$\gamma_{\sigma f}$	$\gamma_{\pi f}$	$\Delta_{c1}, \text{ cm}^{-1}$	$\Delta_{c2}, \text{ cm}^{-1}$	$\Delta_{c3}, \text{ cm}^{-1}$	$\Delta_d, \text{ cm}^{-1}$
-0.0136	0.0115	6739	9669	17576	21534

Заключение

Установлено, что наилучшее описание штарковского расщепления мультиплетов иона Pr^{3+} в монокристалле YPO_4 достигается с помощью модифицированного гамильтониана кристаллического поля, полученного в приближении сильного конфигурационного взаимодействия. В этом гамильтониане учитывается, что возбужденные конфигурации $4f^{N-1}5d$ и конфигурации с переносом заряда имеют существенно разные энергии. Полученные результаты позволяют утверждать, что необходимо учитывать как влияние конфигураций противоположной четности, так и влияние конфигураций с переносом заряда.

В результате описания кристаллического расщепления мультиплетов иона празеодима также получены параметры четного и нечетного кристаллических полей и параметры ковалентности.

Список литературы

- [1] Kornienko A.A., Kaminskii A.A., Dunina E.B. // Phys. Stat. Sol. (b). 1990. Vol. 157. N 1.P. 267.
- [2] Корниенко А.А., Дунина Е.Б., Янкевич В.Л. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. С. 27.
- [3] Thorne J.R.G., Jones M., McCaw C.S., Murdoch K.M., Denning R.G., Khaidukov N.M. // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. Vol. 11. P. 7851.
- [4] Корниенко А.А., Каминский А.А., Дунина Е.Б. // ЖЭТФ. 1999. Т. 116. Вып. 6. С. 2087.
- [5] Faucher M.D., Tanner P.A., Mak C.S.K. // J. Phys. Chem. 2004. Vol. 108. P. 5278.
- [6] Корниенко А.А., Дунина Е.Б. // Опт. и спектр. 2004. Т. 97. № 1. С. 75.
- [7] Moune O.K., Faucher M.D., Edelstein N. // J. Lumin. 2002. Vol. 96. P. 51.
- [8] Dunina E.B., Kornienko A.A., Fomicheva L.A. // Cent. Eur. J. Phys. 2008. Vol. 6. N 3. P. 407.
- [9] Фомичева Л.А., Корниенко А.А., Дунина Е.Б. // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 10. С. 6.
- [10] Фомичева Л.А., Корниенко А.А., Дунина Е.Б. // Молодежь в науке — 2007: Приложение к журналу „Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі“. Сер. физ.-мат. наук; Сер. физ.-техн. наук; Сер. хим. наук. Минск: Белорусская наука, 2008. Ч. 3. С. 60.
- [11] Фомичева Л.А., Корниенко А.А., Дунина Е.Б. // Опт. и спектр. 2008. Т. 3. № 105. С. 364.
- [12] Фомичева Л.А., Корниенко А.А., Дунина Е.Б. // ЖПС. 2010. Т. 77. № 2. С. 173.
- [13] *Wybourne B.G. Spectroscopic Properties of Rare Earths.* NY., London, Sydney: John Wiley and Sons, Inc., 1965. 236 p.
- [14] Корниенко А.А. Теория спектров редкоземельных ионов в кристаллах. Курс лекций. Витебск. Изд-во УО ВГУ им. П.М. Машерова, 2003. 128 с.
- [15] Корниенко А.А., Дунина Е.Б. // Письма в ЖЭТФ. 1994. Т. 59. № 6. С. 385.
- [16] Milligan W.O., Mullica D.F., Beall G.W., Boatner L.A. // Inorg. Chim. Acta. 1982. Vol. 60. P. 39.
- [17] Newman D.J., Curtis M.M. // J. Phys. Chem. Solids. 1969. Vol. 30. P. 2731.