

01;05;07

## Анализ кристаллического расщепления мультиплетов иона $\text{Pr}^{3+}$ в $\text{YPO}_4$ 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  $\text{Pr}^{3+}$  в  $\text{YPO}_4$  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  $\text{U}^{4+}$  в  $\text{ZnSiO}_4$  [9], иона  $\text{Pr}^{3+}$  в  $\text{GaN}$  [10],  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  [11],  $\text{Cs}_2\text{NaPrCl}_6$  [8] и иона  $\text{Tm}^{3+}$  в  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ :  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Cs}_2\text{NaTmF}_6$  и  $\text{Rb}_2\text{NaTmF}$  [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  $\text{Pr}^{3+}$  в монокристалле  $\text{YPO}_4$ . 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  $\Delta_d$  и  $\Delta_{ci}$  — 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]

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

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

## Результаты и их обсуждение

При нормальных условиях  $\text{YPO}_4$  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 аномально сильного конфигурационного взаимодействия (2) дополнительно появляются параметры нечетного кристаллического поля  $B_2^3$  и  $B_2^5$ , параметры  $\Delta_{ci}$ , соответствующие энергии конфигурации с переносом заряда, параметр  $\Delta_d$ , 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  $\text{YPO}_4$  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 аномально 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 аномально 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  $\Delta_{ci}$  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  $\Delta_{ci}$  (табл. 3), близкие к энергиям мультиплетов  $^3F_4$ ,  $^1G_4$  и  $^1D_2$ , что не противоречит ранее сделанным выводам [10–12].

Значение параметра  $\Delta_d$ , соответствующего конфигурации противоположной четности (табл. 3), получилось небольшим. Аналогичный результат получен для кристаллической системы  $\text{ZrSiO}_4 : \text{U}^{4+}$ .

Важной особенностью предюжной 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	$E_{\text{expt}}$ [7]	$E_{\text{calc1}}$ (1)	$E_{\text{calc2}}$ (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	
$^3F_4$	6503.0	6509.2	6512.6	-6.2	-9.6	
	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	3.4
		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	$E_{\text{expt}}$ [7]	$E_{\text{calc1}}$ (1)	$E_{\text{calc2}}$ (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)	-	-
$^3P_2$	22233.0	22230.0	22220.7	3.0	12.3
	-	(22239.3)	(22248.3)	-	-
	22238.0	22241.0	22250.3	-3.0	-12.3
	-	(22330.6)	(22429.7)	-	-
	$^1S_0$	-	(46162.0)	(46170.5)	-
$\sigma^*$	-	-	-	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  $\text{Pr}^{3+}$  в монокристалле  $\text{YPO}_4$  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.