

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ ИОНА Tb³⁺ В YAl₃(VO₃)₄ ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

*Фомичева Л.А.¹, доц., Дунина Е.Б.², доц., Корниенко А.А.², проф.,
Ткачев А.С.², маг.*

¹*Белорусский государственный университет информатики и радиотехники,
г. Минск, Республика Беларусь*

²*Витебский государственный технологический университет,
г. Витебск, Республика Беларусь*

Реферат. Выполнено описание штарковской структуры мультиплетов системы YAl₃(VO₃)₄:Tb³⁺ с помощью стандартной теории кристаллического поля и теории кристаллического поля в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия. Установлено, что корректный учет влияния возбужденных конфигураций не только улучшает точность описания штарковской структуры мультиплетов, но и существенно расширяет возможности оптической спектроскопии по определению электронной структуры примесных центров, позволяя определять из экспериментальных результатов приведенные параметры кристаллического поля нечетной симметрии и параметры пространственного распределения электронной плотности.

Ключевые слова: ион тербия, YAl₃(VO₃)₄, аномально сильное конфигурационное взаимодействие, параметры ковалентности.

В настоящее время достаточно много свидетельств сильного влияния возбужденных конфигураций противоположной четности 4fN-15d и конфигураций с переносом заряда на интенсивностные характеристики поглощения и излучения и на штарковское расщепление мультиплетов редкоземельных ионов в лазерных материалах. Влияние возбужденных конфигураций с переносом заряда описывается с помощью параметров ковалентности, которые зависят от специфики пространственного распределения электронной плотности 4fN-состояний. Энергии штарковских компонент мультиплетов обычно измеряют в низкотемпературных экспериментах по оптическому поглощению и люминесценции. Таким образом, существует принципиальная возможность определения параметров ковалентности из экспериментов по оптической спектроскопии. Обычно параметры ковалентности определяют из результатов экспериментов по двойному электронно-ядерному резонансу. Цель данной работы определить параметры пространственного распределения электронной плотности для системы YAl₃(VO₃)₄:Tb³⁺ на основе результатов по оптической спектроскопии.

Штарковское расщепление мультиплетов можно вычислить с помощью гамильтониана:

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

где B_q^k – параметры кристаллического поля, C_q^k – сферические тензоры.

Если гамильтониан (1) рассматривать как эффективный оператор, действующий в базисе из волновых функций 4fN-состояний, то параметры B_q^k будут содержать вклады от возбужденных конфигураций противоположной четности и от конфигураций с переносом заряда. Однако вклады от всех взаимодействий в параметры гамильтониана (1) имеют одинаковую операторную зависимость, что затрудняет выделение вклада от возбужденных конфигураций с переносом заряда.

Гамильтониан кристаллического поля (1) получен в приближении слабого влияния возбужденных конфигураций. Как показано в работах [1,2] при более детальном учете влияния возбужденных конфигураций гамильтониан кристаллического поля имеет более сложную операторную форму:

$$H_{cf} = \sum_{k=2,4,6} \sum_{q=-k}^k \left\{ B_q^k + \left(\frac{\Delta_d^2}{\Delta_d - E_J} + \frac{\Delta_d^2}{\Delta_d - E_{J'}} \right) \tilde{G}_q^k(d) + \sum_i \left(\frac{\Delta_{ci}^2}{\Delta_{ci} - E_J} + \frac{\Delta_{ci}^2}{\Delta_{ci} - E_{J'}} \right) \tilde{G}_q^k(c) \right\} C_q^k. \quad (2)$$

Здесь параметры B_q^k и операторы C_q^k имеют такой же смысл, как и в гамильтониане (1), Δ_d и Δ_{ci} – соответственно энергии возбужденных конфигураций противоположной четности и конфигураций с переносом заряда, $E_J, E_{J'}$ – энергии мультиплетов, $\tilde{G}_q^k(d)$ – сложным образом зависят от параметров кристаллического поля нечетной симметрии и задают амплитуду вкладов от возбужденных конфигураций противоположной четности, $\tilde{G}_q^k(c)$ – задают амплитуду вкладов от возбужденных конфигураций с переносом заряда и зависят от параметров ковалентности следующим образом:

$$\tilde{G}_q^k(c) = \sum_b \tilde{J}^k(b) C_q^{k*}(\Theta_b, \Phi_b) \quad (3)$$

где

$$\tilde{J}^2(b) \approx \frac{5}{28} [2\gamma_{cf}^2 + 3\gamma_{ff}^2] \quad \tilde{J}^4(b) \approx \frac{3}{14} [3\gamma_{cf}^2 + \gamma_{ff}^2] \quad \tilde{J}^6(b) \approx \frac{13}{28} [2\gamma_{cf}^2 - 3\gamma_{ff}^2] \quad (4)$$

γ_{cf}, γ_{ff} – искомые параметры ковалентности.

Из формулы (2) видно, что множителями при $B_q^k, \tilde{G}_q^k(d), \tilde{G}_q^k(c)$ выступают выражения с различной функциональной зависимостью от энергии возбужденных конфигураций. Именно это обстоятельство позволяет в процессе регрессионного анализа экспериментальных данных по штарковскому расщеплению выделить вклады от конфигураций с переносом заряда и по формулам (3,4) определить параметры ковалентности.

Для примера выполнен анализ экспериментальных данных из работы [3] для системы $YAl_3(BO_3)_4:Tb^{3+}$. Ионы Eu^{3+} и Tb^{3+} имеют энергетический спектр одинаковой структуры – низко расположенные мультиплеты 7F0, 7F1, 7F2, 7F3, 7F4, 7F5, 7F6 и высоко расположенный метастабильный мультиплет 5D0(5D4), переходы с которого на 7FJ мультиплеты и представляют интерес для конструирования оптических устройств. Несмотря на то, что у ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} мультиплеты 7FJ (J=0,1,2,3,4,5,6) имеют большой энергетический зазор до возбужденных конфигураций их влияние на штарковскую структуру достаточно существенно. Этот вывод подтверждают и результаты наших расчетов – среднеквадратичное отклонение при описании с помощью гамильтониана (1) равно 29.9 см⁻¹, а при учете конфигурационного взаимодействия по формуле (2) уменьшается до 19.0 см⁻¹ или на 36 %.

С точки зрения теории возмущений неудивительно, что для мультиплета 5D4 среднеквадратичное отклонение уменьшилось от 20.7 см⁻¹ (1) до 7.2 см⁻¹ (2). Этот мультиплет имеет энергию 20700 см⁻¹ и соответственно маленький энергетический зазор до возбужденных конфигураций, что обуславливает их сильное влияние. Однако даже для мультиплета 7F5 с энергией 2200 см⁻¹ и большим энергетическим зазором при учете конфигурационного взаимодействия среднеквадратичное отклонение уменьшается от 30.0 см⁻¹ (1) до 8.4 см⁻¹.

Вместе с тем есть мультиплеты описание, штарковского расщепления которых не улучшилось при учете конфигурационного взаимодействия. Например, для среднеквадратичного отклонения штарковских компонент мультиплета 7F3 с энергией 4500 см⁻¹ уменьшения не получилось – 9.1 см⁻¹ (1) и 10.1 см⁻¹ (2).

Применение гамильтониана кристаллического поля в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия (2) оправдано не только тем, что улучшается описание штарковской структуры мультиплетов, но и тем, что его использование позволяет определить из оптических спектров параметры кристаллического поля нечетной симметрии

и параметры пространственного распределения электронной плотности. Оптические центры в системе $YAl_3(BO_3)_4:Tb^{3+}$ имеют локальную симметрию D_3 . Для этой симметрии количество варьируемых параметров в гамильтониане (1) равно шести и их оптимальные значения следующие: $B_0^2 = 565.0$, $B_0^4 = -1083.9$, $B_3^4 = -662.3$, $B_0^6 = 137.0$, $B_3^6 = -9.6$, $B_6^6 = 128.3$ все в см⁻¹.

При учете конфигурационного взаимодействия с помощью гамильтониана (2) количество варьируемых параметров увеличивается. В качестве свободно варьируемых выступают параметры кристаллического поля четной симметрии. Их оптимальные значения следующие $B_0^2 = 583.1$, $B_0^4 = -1118.7$, $B_3^4 = -683.6$, $B_0^6 = 141.4$, $B_3^6 = -9.9$, $B_6^6 = 132.5$. По величине они мало отличаются от соответствующих параметров гамильтониана (1). Это свидетельствует о том, что дополнительные слагаемые гамильтониана (2) учитывают новые эффекты по сравнению с гамильтонианом (1).

В качестве дополнительных варьируемых параметров в гамильтониане (2) выступают приведенные параметры кристаллического поля нечетной симметрии, параметры ковалентности и энергии возбужденных конфигураций. Их оптимальные значения следующие: $S_3^3 = 0.070$, $S_3^5 = 0.156$, $\gamma_{of} = -0.039$, $\gamma_{pf} = 0.018$ (все безразмерные) и $\Delta_d = 38000$, $\Delta_{c1} = 2311$, $\Delta_{c2} = 5260$ (все в см⁻¹). Следует отметить, что полученные оптимальные значения параметров ковалентности по порядку величины хорошо согласуются с соответствующими значениями параметров определяемых из экспериментов по двойному электронно ядерному резонансу. Что касается приведенных параметров кристаллического поля нечетной симметрии, то применение гамильтониана (2) впервые позволяет определять эти параметры из экспериментальных данных.

Таким образом, учет конфигурационного взаимодействия с помощью гамильтониана (2) не только улучшает точность описания шарковской структуры мультиплетов системы $YAl_3(BO_3)_4:Tb^{3+}$, но и существенно расширяет возможности оптической спектроскопии по определению электронной структуры примесных центров, позволяя определять из экспериментальных результатов приведенные параметры кристаллического поля нечетной симметрии и параметры пространственного распределения электронной плотности.

Список использованных источников

1. Dunina, E. B. Modified theory of f-f transition intensities and crystal field for systems with anomalously strong configuration interaction / E. B. Dunina, A. A. Kornienko, L. A. Fomicheva // Cent. Eur. J. Phys. – 2008. – Vol. 6, № 3. – P. 407–414.
2. Корниенко, А. А. Определение параметров кристаллического поля нечетной симметрии из оптических спектров / А. А. Корниенко, Е. Б. Дунина, Л. А. Фомичева // Оптика и спектроскопия. – 2014. – Т. 116, № 5. – С. 739-746.
3. Ben Amar, N. Optical spectroscopy and crystalfield calculation of Tb³⁺ doped in YAl₃(BO₃)₄ single crystal / N. Ben Amar, M.A. Hassairi, M. Dammak // J. Lumin. – 2016. – Vol. 173. – P. 223-230.