
**XV МЕЖДУНАРОДНЫЙ
ФЕОФИЛОВСКИЙ СИМПОЗИУМ**

УДК 548.0, 535.37

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ НЕЧЕТНОЙ СИММЕТРИИ ИЗ ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ

© 2014 г. А. А. Корниенко*, Е. Б. Дунина*, Л. А. Фомичева**

* Витебский государственный технологический университет, 210035 Витебск, Беларусь

** Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 220013 Минск, Беларусь

E-mail: a_a_kornienko@mail.ru

Поступила в редакцию 18.11.2013 г.

Получены аналитические выражения для эффективных параметров кристаллического поля, действующего на спин-орбитальные мультиплеты конфигураций $4f^N$, с учетом примешивания к ним возбужденных состояний $4f^{N-1}5d$ и состояний с переносом заряда лиганд-металл. В качестве примера анализируются расщепления основных и возбужденных мультиплетов Pr^{3+} и Tm^{2+} в некоторых кристаллах без центра инверсии. Наиболее сильно эффект перемешивания состояний различных конфигураций выражен у возбужденных мультиплетов 1G_4 и 1D_2 . Межконфигурационный вклад в расщепления различен для разных мультиплетов. Это обстоятельство позволяет оценить значения параметров нечетного кристаллического поля, вызывающего перемешивание состояний $4f^N$ и $4f^{N-1}5d$ и параметры ковалентности связей редкоземельный ион-лиганд.

DOI: 10.7868/S0030403414050122

ВВЕДЕНИЕ

Основы теории расщеплений мультиплетов редкоземельных ионов кристаллическим полем рассмотрены в ряде монографий [1–3]. Вместе с тем все возрастающая информация об особенностях расщеплений термов редкоземельных ионов требует совершенствований в существующей теории кристаллического поля.

В тенденциях развития теории кристаллического поля можно выделить два направления. Первое связано с совершенствованием микроскопической модели для установления взаимосвязей между различными параметрами кристаллического поля. В этом плане выделяются модель обменных зарядов [4–6] и модель суперпозиции [7, 8]. Во втором – совершенствуется вид эффективного оператора кристаллического поля. Рассматривается возможность уточнения описания расщеплений термов за счет включения операторов двухчастичного типа [9, 10], спин-коррелированных членов [11], поправок, обусловленных ковалентностью [12] и релятивистскими эффектами [13].

В настоящей работе мы исследуем эффекты смешивания состояний основной конфигурации $4f^N$ с возбужденными состояниями типа $4f^{N-1}5d$ и влияние виртуальных переносов заряда от ближайших лигандов в $4f$ -оболочку редкоземельного иона. В качестве конкретных примеров проанализирована картина расщеплений основных и возбужденных термов ионов Pr^{3+} и Tm^{3+} , находящихся в ряде кристаллов с локальной симметрией

без центра инверсии и с достаточно богатой информацией о расщеплениях как основных, так и возбужденных мультиплетов.

СХЕМА ВЫВОДА ЭФФЕКТИВНОГО ОПЕРАТОРА

При феноменологическом описании расщеплений мультиплетов кристаллическим полем обычно используют оператор вида

$$H_{\text{CF}} = \sum_k \sum_{q=-k}^k B_q^k C_q^k, \quad (1)$$

где $C_q^k = \sum_{i=1}^N c_q^k(i)$ – сферический тензорный оператор. Параметры кристаллического поля B_q^k обычно определяются по экспериментальным данным оптической спектроскопии, магнитному резонансу и т.д. Первоначально предполагалось, что параметры кристаллического поля B_q^k примерно одинаковы как для основных, так и для возбужденных термов данного редкоземельного иона. Однако по мере пополнения информации о расщеплениях выяснилось, что это не так. В ряде случаев расщепления возбужденных термов, рассчитанные с параметрами B_q^k , определенными по расщеплениям и g -факторам основного мультиплета, в несколько раз отличаются от тех, которые экспериментально наблюдаются методами оптической спектроскопии.

В работах [14, 15] для объяснения этого эффекта предложено с помощью гамильтониана (1) учесть перемешивание состояний конфигурации $4f^N$ с возбужденной $4f^{N-1}6p$ и конфигурации $4f^{12}np^6$ с возбужденными конфигурациями $4f^{13}np^5$ ($n = 3, 5$). Вместе с тем в ряде работ [16–19] установлено, что низжайшей возбужденной конфигурацией редкоземельных ионов в кристаллах являются конфигурации $4f^{N-1}5d$.

В кристаллах с центрально симметричными оптическими центрами перемешивание состояний конфигураций $4f^N$ и $4f^{N-1}5d$ не происходит, но оно возможно в кристаллах без центра инверсии. Примесь возбужденных конфигураций противоположной четности дает определяющий вклад в интенсивности электрических дипольных переходов $f-f$ [20]. В работах [21, 22] на основе результатов расчетов с помощью гамильтониана (1) в расширенном базисе было высказано предположение о существенном влиянии примеси состояний этих конфигураций на штарковское расщепление мультиплетов редкоземельных ионов. Однако проблема влияния возбужденных конфигураций $4f^{N-1}5d$ на штарковское расщепление, насколько нам известно, все еще остается практически не исследованной.

Для решения этой проблемы вместо диагонализации матрицы гамильтониана (1) в расширенном базисе из волновых функций основной и возбужденных конфигураций можно использовать эффективный гамильтониан кристаллического поля, действующий на волновые функции конфигурации f^N . При выводе эффективного оператора использовалась операторная форма теории возмущений с учетом членов третьего порядка по

энергии возбуждения между основной и возбужденной конфигурациями, т.е. по схеме

$$\langle \gamma JM | V_{\text{EFF}} | \gamma' J' M' \rangle \approx \langle \gamma [LS] JM | V | \gamma' [L'S'] J' M' \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\psi} \left[\frac{\langle \gamma [LS] JM | V | \psi \rangle \langle \psi | V | \gamma' [L'S'] J' M' \rangle}{E_{\gamma' J'} - E_{\psi}} + \frac{\langle \gamma [LS] JM | V | \psi \rangle \langle \psi | V | \gamma' [L'S'] J' M' \rangle}{E_{\gamma J} - E_{\psi}} \right]. \quad (2)$$

Здесь V_{EFF} – эффективный оператор, $|\gamma' [L'S'] J' M'\rangle$, $\langle \gamma [LS] JM |$ – волновые функции в приближении свободного иона, ψ – волновые функции, соответствующие конфигурации противоположной четности $4f^{N-1}5d$ и конфигурации с переносом заряда, $E_{\gamma J}$, $E_{\gamma' J'}$ – энергии мультиплетов, E_{ψ} – средняя энергия возбужденной конфигурации.

Эффекты перемешивания состояний различных конфигураций сосредоточены во втором члене (2). Самый простой вариант расчета – вынести энергетические знаменатели за знак суммы (приближение одинакового энергетического знаменателя), что будет эквивалентно стандартному варианту второго порядка теории возмущений. Ниже мы покажем, что можно “свернуть” этот ряд теории возмущений, не используя приближения одинакового энергетического знаменателя. С точки зрения обычной теории возмущений, это означает, что уже на этом этапе вычисления мы учтем ряд эффектов третьего порядка теории возмущений по энергии виртуальных межконфигурационных переходов.

Тензорная форма уравнения (2) достаточно сложная. Она содержит как одно-, так и двухчастичные операторы. Некоторые подробности достаточно громоздких преобразований приведены в [23]. Не останавливаясь на их деталях, обсудим полученный нами вид эффективного оператора:

$$H_{\text{CF}} = E_{\gamma J} \delta_{\gamma JM, \gamma' J' M'} + \underbrace{\sum_k \sum_{q=-k}^k \left\{ B_q^k + \left(\frac{\Delta_d^2}{\Delta_d - E_{\gamma J}} + \frac{\Delta_d^2}{\Delta_d - E_{\gamma' J'}} \right) \tilde{G}_q^k(d) + \left(\frac{\Delta_c^2}{\Delta_c - E_{\gamma J}} + \frac{\Delta_c^2}{\Delta_c - E_{\gamma' J'}} \right) \tilde{G}_q^k(c) \right\} C_q^k}_{B_q^k(\text{Total})}. \quad (3)$$

Здесь Δ_d – энергия возбужденной конфигурации противоположной четности типа $4f^{N-1}5d$ или $5f^{N-1}6d$, Δ_c – энергия конфигураций с переносом заряда. Параметры $\tilde{G}_q^k(d)$ и $\tilde{G}_q^k(c)$ обусловлены соответственно влиянием смешивания состояний с возбужденной конфигурацией противоположной четности и конфигураций с переносом заряда. В рамках выбранного приближения (энергия всех состояний возбужденных конфигураций считается одинаковой) $\tilde{G}_q^k(d)$ имеют вид [24]

$$\tilde{G}_q^k(d) = -\frac{2k+1}{2 \langle f \| c^k \| f \rangle} \sum_{p', p''} \sum_{t', t''} (-1)^q \begin{pmatrix} p' & p'' & k \\ t' & t'' & -q \end{pmatrix} \times \langle f \| c^p \| d \rangle \langle d \| c^{p''} \| f \rangle \frac{B_t^{p'}(d) B_t^{p''}(d)}{\Delta_d \Delta_d}, \quad (4)$$

где f и d – орбитальные квантовые числа электронов, выражения в круглых и фигурных скобках – соответственно $3j$ - и $6j$ -символы, $\langle f \| c^k \| f \rangle$, $\langle f \| c^{p'} \| d \rangle$, $\langle d \| c^{p''} \| f \rangle$ – приведенные матричные эле-

менты одноэлектронного сферического тензора, не равные нулю только при четных $f + k + f, f + p' + l, l + p'' + f$. Эти матричные элементы определяются следующим образом [25]:

$$\langle l \| c^k \| l' \rangle = (-1)^l \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Величина $\tilde{G}_q^k(c)$, связанная с виртуальными переносами электрона от лигандов в $4f$ -оболочку, определяется [26] выражением

$$\tilde{G}_q^k(c) = \sum_b \tilde{J}^k(b) C_q^{k*}(\Theta_b, \Phi_b), \quad (5)$$

где $C_q^k(\Theta_b, \Phi_b)$ – сферическая гармоника, зависящая от углов Θ_b, Φ_b , фиксирующих направление на лиганд b . Для величин $\tilde{J}^k(b)$ нами получены следующие приближенные выражения:

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

Здесь, как и в работах [27, 28], через $\gamma_{\sigma f}$ и $\gamma_{\pi f}$ обозначены параметры ковалентности в расчете на одну пару металл-лиганд.

Выражение в фигурных скобках в (3) имеет смысл эффективных параметров кристаллического поля $B_q^k(\text{Total})$, действующего в пределах состояний мультиплетов конфигурации f^N . Входящие в (3) величины $\tilde{G}_q^k(d)$ и $\tilde{G}_q^k(c)$ одинаковы для всех мультиплетов. Зависимость $B_q^k(\text{Total})$ от мультиплета сосредоточена в энергетических факторах, которые, как видно из (3), имеют довольно простой вид. Это обстоятельство позволяет достаточно однозначно определять параметры B_q^k , параметры нечетного кристаллического поля $B_q^p(d)$, смешивающего состояния $4f$ - и $5d$ -электронов и параметры ковалентности связей редкоземельный ион-лиганд $\gamma_{\sigma f}, \gamma_{\pi f}$ по энергетической схеме уровней мультиплетов. Перечисленные параметры образуют минимальный набор свободно варьируемых параметров, а $\tilde{G}_q^k(d)$ и $\tilde{G}_q^k(c)$ вычисляются по формулам (4)–(6).

Можно надеяться, что предложенная процедура расширит возможности оптической спектроскопии по определению параметров, характеризующих микроскопические свойства оптических центров.

Для систем, в которых энергии возбужденных конфигураций близки $\Delta_d \approx \Delta_c$ или существенно

влияние возбужденных конфигураций только одного типа, выражение (3) упрощается [29]:

$$H_{CF} = E_{\gamma J} \delta_{\gamma JM, \gamma' J' M'} + \sum_k \sum_{q=-k}^k \left\{ B_q^k + \left(\frac{\Delta^2}{\Delta - E_{\gamma J}} + \frac{\Delta^2}{\Delta - E_{\gamma' J'}} \right) \tilde{G}_q^k \right\} C_q^k. \quad (7)$$

Здесь Δ – энергия возбужденной конфигурации.

При $E_{\gamma J}, E_{\gamma' J'} \ll \Delta$, после разложения соответствующих дробей в ряд, формула (7) принимает [26] вид

$$H_{CF} = E_{\gamma J} \delta_{\gamma JM, \gamma' J' M'} + \sum_k \sum_{q=-k}^k \left\{ B_q^k + (E_{\gamma J} + E_{\gamma' J'}) G_q^k \right\} C_q^k. \quad (8)$$

$B_q^k(\text{Total})$

В этом приближении обобщенные параметры кристаллического поля $B_q^k(\text{Total})$ зависят от энергии мультиплетов по линейному закону.

Некоторые мультиплеты редкоземельных ионов испытывают более сильное штарковское расщепление, чем предсказывает обычная теория кристаллического поля (1). Для объяснения такого аномального расщепления мультиплетов в работах [14, 15] была выдвинута гипотеза о сильном влиянии возбужденных p -оболочек, а в работе [11] аномальное расщепление мультиплетов 1D_2 и 1G_4 иона Pr^{3+} было объяснено эффектами спинкоррелированного кристаллического поля. Вместе с тем можно предположить, что из-за специфического пространственного распределения электронной плотности в мультиплетах типа 1D_2 и 1G_4 иона Pr^{3+} перекрывание электронных облаков редкоземельного иона и ближайших лигандов существенно больше, чем для других мультиплетов. Тогда для таких мультиплетов эффекты ковалентности в штарковском расщеплении тоже будут существенно больше. Такое аномальное взаимодействие мультиплетов с возбужденными конфигурациями с переносом заряда хорошо моделируется [23] с помощью модифицированного гамильтониана (3):

$$H_{CF} = E_{\gamma J} \delta_{\gamma JM, \gamma' J' M'} + \sum_k \sum_{q=-k}^k \left\{ B_q^k + \left(\frac{\Delta_d^2}{\Delta_d - E_{\gamma J}} + \frac{\Delta_d^2}{\Delta_d - E_{\gamma' J'}} \right) \tilde{G}_q^k(d) + \right. \quad (9)$$

$$\left. + \sum_i \left(\frac{\Delta_{ci}^2}{\Delta_{ci} - E_{\gamma J}} + \frac{\Delta_{ci}^2}{\Delta_{ci} - E_{\gamma' J'}} \right) \tilde{G}_q^k(c) \right\} C_q^k.$$

Здесь Δ_i – энергия возбужденных конфигураций с переносом заряда.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Система $YAl_3(BO_3)_4 : Tm^{3+}$

Одной из проблемных с точки зрения теории кристаллического поля в приближении слабого конфигурационного взаимодействия является система $YAl_3(BO_3)_4 : Tm^{3+}$. Алюмобораты обладают хорошими люминесцентными и выраженными нелинейно-оптическими свойствами, что позволяет рассматривать их в качестве перспективного материала для лазерных сред. Согласно рентгеноструктурным исследованиям [30, 31], рассматриваемый алюмоборат относится к пространственной группе $R32$ со следующими параметрами кристаллической решетки: $a_0 = b_0 = 9.293 \text{ \AA}$, $c_0 = 7.245 \text{ \AA}$. Ионы Tm^{3+} занимают позиции с локальной симметрией D_3 . В работе [32] приведено 35 экспериментальных уровней энергии из 91 возможного уровня для конфигурации $4f^{12}$.

Гамильтониан кристаллического поля в приближении (1) имеет для этой симметрии следующие независимые параметры: $B_0^2, B_0^4, B_3^4, B_0^6, B_3^6, B_6^6$, а в приближении (9) добавляются параметры, задающие амплитуду влияния возбужденных конфигураций: $S_3^3 = B_3^3/\Delta_d, S_3^5 = B_3^5/\Delta_d, \gamma_\pi, \gamma_\sigma, \Delta_d, \Delta_{c1}, \Delta_{c2}$. Результаты описания штарковской структуры кристалла $YAl_3(BO_3)_4 : Tm^{3+}$ в приближениях (1) и (2) представлены в табл. 1. Описание в приближениях (7) и (8) не обеспечило лучшей точности в сравнении с приближением слабого конфигурационного взаимодействия (1).

Как видно из табл. 1, учет влияния возбужденных конфигураций в приближении (9) позволяет значительно улучшить описание штарковской структуры мультиплетов, понижая среднее квадратичное отклонение от 16.4 до 11.7 см^{-1} или на 28%. Особенно заметно улучшилось описание мультиплетов 3F_2 и 1G_4 .

Применение приближения (9), учитывающего влияние возбужденных конфигураций, полезно еще и тем, что позволяет по оптическим спектрам определять параметры нечетного кристаллического поля и параметры ковалентности. До этого параметры кристаллического поля нечетной симметрии вообще невозможно было определить из экспериментальных данных, а параметры ковалентности определялись из экспериментальных спектров двойного электронно-ядерного резонанса [27, 28]. Оптимальные параметры гамильтонианов кристаллического поля (1) и (9) приведены в табл. 2. Таким образом, применение предложенной схемы анализа расщеплений основных и возбужденных мультиплетов существенно расширяет возможности методов оптической спектроскопии.

Ионы Pr^{3+} в кристаллах с локальной тригональной симметрией

Ионы Pr^{3+} имеют незаполненную оболочку $4f^2$, состояния которой распределены по тринадцати мультиплетам (табл. 3). Характер расщепления мультиплетов и количество штарковских компонент зависят от симметрии поля. В кристаллах GaN, La_2O_3 и Pr_2O_3 ионы Pr^{3+} занимают позиции с локальной симметрией C_{3v} .

Расчеты в приближениях (7) и (8) не позволили получить удовлетворительное описание штарковской структуры мультиплетов иона Pr^{3+} в кристаллах GaN, La_2O_3 и Pr_2O_3 . Наилучшего описания штарковской структуры удается достичь с помощью гамильтониана (9). Результаты приведены в табл. 3 и для сравнения там же приведены результаты описания штарковской структуры в приближении (1). Среднеквадратичное отклонение σ в случае (9) составляет 23.3 см^{-1} для GaN , 12.23 см^{-1} для $La_2O_3 : Pr^{3+}$ и 9.6 см^{-1} для Pr_2O_3 , т.е. соответственно на 62, 49 и 57% меньше соответствующего среднеквадратичного отклонения, полученного в приближении (1).

Для уменьшения числа независимых варьируемых параметров соотношение между параметрами B_q^k одного ранга k выбиралось таким же, как соотношение соответствующих параметров, вычисленных в модели обменных зарядов [4–6].

Оптимальные значения параметров гамильтонианов (1) и (9), полученные по методу наименьших квадратов из описания штарковской структуры мультиплетов, представлены в табл. 4.

Обычные параметры кристаллического поля B_q^k при переходе от приближения (1) к (9) изменяются, как правило, незначительно. Это свидетельствует о том, что новые слагаемые в гамильтониане (9) действительно описывают эффекты, которые не были включены в приближение (1). В приближении (9) значительно улучшилось описание мультиплетов $^3F_2, ^3F_4, ^1G_4$ и 1D_2 . Это улучшение достигалось, когда учитывалось влияние возбужденных конфигураций с переносом заряда. В связи с этим указанные результаты можно рассматривать как косвенное подтверждение предположения о том, что некоторые мультиплеты из-за специфического пространственного распределения электронной плотности аномально сильно взаимодействуют с возбужденными конфигурациями с переносом заряда. Энергия возбужденной конфигурации противоположной четности Δ_d , полученная из описания оптического спектра, находится в интервале 33000–47000 см^{-1} , что с учетом расщепления $5d$ -состояний не противоречит литературным данным [35].

В табл. 4 представлены параметры кристаллического поля нечетной симметрии и параметры

Таблица 1. Экспериментальные [32] и вычисленные в приближениях (1) и (9) уровни энергии кристалла $YAl_3(BO_3)_4 : Tm^{3+}$ (в $см^{-1}$)

E_{exp} [32]	$E_{exp} - E_{calc}$ (1)	$E_{exp} - E_{calc}$ (9)	E_{exp} [32]	$E_{exp} - E_{calc}$ (1)	$E_{exp} - E_{calc}$ (9)
3H_6			12587.0	-7.7	-14.1
0.0	10.3	6.5	12672.0	-32.5	-29.8
29.0	4.3	3.8	12776.0	6.6	17.3
105.0	-10.3	-2.6	—	(12771.2)	(12758.7)
177.0	-17.4	-6.7	12833.0	7.7	14.1
219.0	-17.3	-12.2	3F_3		
325.0	-4.3	-3.8	14468.0	-2.2	-0.1
—	(348.6)	(343.7)	14497.0	-0.7	2.3
—	(378.8)	(355.8)	14523.0	-4.0	6.1
—	(425.9)	(405.0)	14535.0	-7.7	-6.9
3F_4			14550.0	2.2	0.1
—	(5657.1)	(5670.4)	3F_2		
—	(5669.9)	(5681.1)	15038.0	21.2	1.2
5819.0	9.1	-3.3	15119.0	15.6	0.6
5893.0	16.1	15.8	15177.0	-21.2	-1.2
5924.0	-9.1	3.3	1G_4		
—	(5948.5)	(5945.9)	21000.0	-4.0	3.0
3H_5			21070.0	18.7	-2.7
8200.0	-5.5	-3.5	21343.0	58.1	15.5
8230.0	-11.2	-8.9	21365.0	32.9	5.3
8351.0	14.2	28.8	21457.0	4.0	-3.0
8466.0	-4.1	-5.5	—	(21462.1)	(21489.7)
—	(8505.9)	(8493.9)	1D_2		
8514.0	5.5	3.5	27813.0	-1.2	-0.7
8579.0	4.0	-2.3	—	(27946.3)	(27931.9)
3H_4			27955.0	1.2	0.7
12569.0	14.4	7.6	σ	16.4	11.7

$\sigma = \sqrt{\left(\sum_{i=1}^N [E_{exp}(i) - E_{calc}(i)]^2 \right) / (N - N_p)}$ – среднеквадратичное отклонение вычисленных значений энергии от экспериментальных, где N_p – число подгоночных параметров, N – число экспериментальных уровней.

Таблица 2. Оптимальные параметры гамильтонианов кристаллических полей (1) и (9) для кристалла $YAl_3(BO_3)_4 : Tm^{3+}$ (параметры B_q^k , Δ_d , Δ_{c1} , Δ_{c2} в $см^{-1}$, параметры $S_t^p = B_t^p / \Delta_d$, γ_{cf} , $\gamma_{\pi f}$ – безразмерные)

Гамильтониан	B_0^2	B_0^4	B_3^4	B_0^6	B_3^6	B_6^6
(1)	532	-1019	-623	129	-9	121
(9)	528	-1013	-619	128	-9	120
	S_3^3	S_3^5	γ_{cf}	$\gamma_{\pi f}$		
(9)	0.0499	0.0825	-0.0295	0.0201		
	Δ_d	Δ_{c1}	Δ_{c2}			
(9)	36065	15036	21500			

Таблица 3. Экспериментальные и вычисленные в приближениях (1) и (9) уровни энергии систем $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{Pr}^{3+}$, Pr_2O_3 и $\text{GaN} : \text{Pr}^{3+}$ (в см^{-1})

$\text{La}_2\text{O}_3 : \text{Pr}^{3+}$			Pr_2O_3			$\text{GaN} : \text{Pr}^{3+}$		
E_{exp} [33]	$E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}}$ (1)	$E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}}$ (9)	E_{exp} [33]	$E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}}$ (1)	$E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}}$ (9)	E_{exp} [34]	$E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}}$ (1)	$E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}}$ (9)
3H_4			3H_4			3H_4		
0	-23	-5	0	3	3	0	-83.4	-24.4
110	-23	-18	117	-3	-3	117	31.3	-24.0
472	51	7	—	(417)	(412)	227	-0.8	-31.9
573	26	2	—	(553)	(556)	—	(314.5)	(397.0)
644	33	1	—	(606)	(595)	—	(510.3)	(399.1)
707	23	5	—	(799)	(741)	618	83.4	24.4
3H_5			3H_5			3H_5		
2215	10	14	—	(1858)	(1878)	2076	54.8	44.1
2247	-7	-3	—	(1912)	(1917)	—	(2039.0)	(2068.5)
2353	-35	-27	—	(2060)	(2056)	2170	78.5	9.4
2551	8	7	—	(2226)	(2238)	2220	48.4	-11.9
2635	32	18	—	(2275)	(2248)	2270	-24.4	-13.0
2676	-10	-14	—	(2398)	(2393)	—	(2377.1)	(2412.8)
—	(2754)	(2749)	—	(2561)	(2493)	2380	-54.8	-44.1
3H_6			3H_6			3H_6		
4292	-9	-1	—	(4253)	(4288)	4002	-41.1	5.1
4343	-19	-19	—	(4318)	(4344)	4060	-26.1	-13.3
4460	-25	-6	4427	-18	-5	—	(4144.0)	(4217.3)
—	(4650)	(4631)	—	(4639)	(4576)	4277	121.5	51.3
4644	-22	-6	—	(4642)	(4698)	—	(4310.1)	(4234.9)
—	(4844)	(4857)	—	(4824)	(4821)	4400	-26.5	50.6
4916	9	1	4946	18	5	—	(4524.4)	(4483.1)
—	(4968)	(4973)	—	(5103)	(4964)	4596	41.1	-5.1
—	(4978)	(5007)	—	(5109)	(5077)	—	(4597.9)	(4617.7)
3F_2			3F_2			3F_2		
5165	10	9	5193	34	1	5440	25.6	-11.4
—	(5276)	(5268)	—	(5321)	(5271)	5485	-65.6	16.0
5269	-10	-9	5302	-34	-1	5543	-25.6	11.4
3F_3			3F_3			3F_3		
6479	-16	2	6483	-15	4	6444	-24.7	-15.0
6526	-53	4	6536	-29	4	6486	-87.5	-28.1
6612	16	-2	6639	15	-4	6550	-25.5	-30.2
—	(6644)	(6635)	—	(6668)	(6669)	6613	-17.3	4.8
—	(6706)	(6732)	—	(6762)	(6746)	6646	-24.7	15.0
3F_4			3F_4			3F_4		
6949	24	-2	—	(6934)	(6958)	6945	-45.3	13.7
6949	-1	-10	6971	8	-2	6985	-29.2	2.3
7047	-27	-9	7065	-13	-26	7044	-15.8	-21.5
—	(7144)	(7148)	—	(7142)	(7147)	—	(7095.6)	(7079.9)
7179	-5	-2	7214	14	10	—	(7155.2)	(7266.0)
7243	-24	2	7279	-8	2	7259	45.3	-13.7
1G_4			1G_4			1G_4		
9771	32	12	9768	11	2	9734	-54.3	1.2
9771	3	-4	9768	-4	-1	9873	42.9	11.0
9906	-45	-7	9901	-20	2	9961	49.2	6.9
—	(10101)	(10094)	—	(10105)	(10033)	10056	120.3	-2.3
10184	2	3	10198	22	-1	10332	196.9	5.2
10364	-32	-12	10419	-11	-2	10392	54.3	-1.2
1D_2			1D_2			1D_2		
16370	3	8	16342	17	1	16945	0.0	0.0
16829	-4	-8	16824	-27	-5	—	(17181.1)	(17472.8)
16930	-3	-8	16951	-17	-1	—	(17348.2)	(17484.9)
3P_0			3P_0			3P_0		
20274	0	0	20252	0	0	20820	0.0	0.0
σ	23.8	12.2	σ	23.4	9.6	σ	60.9	23.3

Таблица 4. Параметры гамилтонианов кристаллических полей (1) и (9) для кристаллов $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{Pr}^{3+}$, Pr_2O_3 и $\text{GaN} : \text{Pr}^{3+}$ (параметры B_i^k , Δ_d , Δ_{ci} , $i = 1, 2, 3$, в см^{-1} , параметры $S_i^p = B_i^p / \Delta_d$, γ_{cf} , $\gamma_{\pi f}$ – безразмерные)

Кристалл	Гамильтониан	B_0^2	B_0^4	B_3^4	B_0^6	B_3^6	B_6^6
$\text{La}_2\text{O}_3 : \text{Pr}^{3+}$	(1)	-850	693	1446	489	-102	250
	(9)	-682	1209	1979	1007	-428	364
Pr_2O_3	(1)	-1173	527	1455	687	-237	219
	(9)	-1063	638	1469	596	-287	605
$\text{GaN} : \text{Pr}^{3+}$	(1)	-785	564	-631	354	686	796
	(9)	-527	378	-423	238	460	534
		S_0^1	S_0^3	S_3^3	S_0^5	S_3^5	
$\text{La}_2\text{O}_3 : \text{Pr}^{3+}$	(9)	0.0362	0.0703	0.0833	0.1363	-0.0546	
Pr_2O_3	(9)	0.0183	-0.0145	0.0210	0.0538	-0.0138	
$\text{GaN} : \text{Pr}^{3+}$	(9)	-0.0365	0.2870	0.2929	-0.1805	-0.1114	
		γ_{cf}	$\gamma_{\pi f}$	Δ_d	Δ_{c1}	Δ_{c2}	Δ_{c3}
$\text{La}_2\text{O}_3 : \text{Pr}^{3+}$	(9)	-0.0100	0.0141	44942	6626	7137	10244
Pr_2O_3	(9)	-0.0099	0.0149	46803	5471	6514	20970
$\text{GaN} : \text{Pr}^{3+}$	(9)	-0.0223	0.0248	33091	7086	10098	—

ковалентности для кристаллов $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{Pr}^{3+}$, Pr_2O_3 и $\text{GaN} : \text{Pr}^{3+}$, впервые определенные из оптических спектров. Сведения об экспериментальных значениях параметров ковалентности для пары $\text{Pr}^{3+} - \text{O}^-$ отсутствуют. Однако параметры ковалентности из табл. 4 имеют такой же порядок величины, как и соответствующие параметры, определенные для других редкоземельных ионов [27].

ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Получены аналитические выражения для эффективных операторов кристаллического поля, позволяющие учесть эффекты смешивания состояний конфигураций $4f^N$ с возбужденными $4f^{N-1}5d$ и состояниями с переносом заряда. Рассмотрены варианты расчета, соответствующие как второму, так и третьему порядкам теории возмущений по энергии виртуальных возбуждений. Выявлена зависимость эффективных параметров кристаллического поля от энергии мультиплетов. Это обстоятельство позволяет достаточно однозначно определять параметры кристаллического поля нечетной симметрии и параметры ковалентности из оптических спектров.

С учетом влияния возбужденных конфигураций противоположной четности и конфигураций с переносом заряда выполнено описание штарковского расщепления мультиплетов ионов Tm^{3+} и Pr^{3+} в оксидных системах с тригональной локальной симметрией. Несмотря на появление но-

вых подгоночных параметров в схеме расчета, среднеквадратичное отклонение в описании всей совокупности расщеплений уменьшилось на 28–62%. Впервые из оптических спектров определены параметры кристаллического поля нечетной симметрии и параметры ковалентности. Найдено, что особенно сильно эффект смешивания состояний выражен в расщеплении мультиплетов 3F_2 , 3F_4 , 1G_4 и 1D_2 .

Авторы признательны проф. М.В. Еремину за обсуждение настоящей работы и полезные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dieke G.H. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals. N.Y.: J. Wiley and Sons Inc, 1968. 401 p.
2. Judd B.R. Operator Techniques in Atomic Spectroscopy. N.Y.: McGraw-Hill, 1963. 242 p.
3. Wybourne B.G. Spectroscopic Properties of Rare Earths. N.Y.: J. Wiley and Sons Inc, 1965. 236 p.
4. Малкин Б.З., Иваненко З.И., Айзенберг И.В. // ФТТ. 1970. Т. 12. С. 1874.
5. Малкин Б.З. Квантовая теория парамагнетизма. Казань: Казанский государственный университет, 2006. 83 с.
6. Malta O.L. // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 87. № 1. P. 27.
7. Eremin M.V., Kornienko A.A. // Phys. Stat. Sol. (b) 1977. V. 79. № 2. P. 775.

8. *Newman D.J., Ng B.* The Superposition Model of Crystal Field. Hong Kong: University of Hong Kong, 1990. 147 p.
9. *Bishton S.S., Newman D.J.* // J. Phys. C. 1970. V. 3. № 8. P. 1753.
10. *Еремин М.В., Корниенко А.А.* // ФТТ. 1975. Т. 17. В. 1. С. 333.
11. *Judd B.R.* // Phys. Rev. Lett. 1977. V. 39. № 4. P. 242.
12. *Judd B.R.* // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. № 7. P. 3163.
13. *Wybourne B.G., Smentek L.* // J. Alloys and Compounds. 2002. V. 341. P. 71.
14. *Faucher M.D., Moune O.K.* // Phys. Rev. A. 1997. V. 55. № 6. P. 4150.
15. *Faucher M.D., Tanner P.A., Mak C.S.K.* // J. Phys. Chem. 2004. V. 108. P. 5278.
16. *Феофилов П.П., Каплянский А.А.* // Опт. и спектр. 1962. Т. 12. В. 4. С. 493.
17. *Каплянский А.А., Феофилов П.П.* // Опт. и спектр. 1962. Т. 13. № 2. С. 235.
18. *Еремин М.В.* // Опт. и спектр. 1969. Т. 26. № 4. С. 578.
19. *Еремин М.В.* // Опт. и спектр. 1970. Т. 29. № 1. С. 100.
20. *Judd B.R.* // Phys. Rev. 1962. V. 127. № 3. P. 750.
21. *Faucher M.D., Кооу H.J.* // Sol. St. Commun. 1997. V. 102. № 9. P. 663.
22. *Moune O.K., Faucher M.D., Edelstein N.* // J. Alloys and Compounds. 2001. V. 323–324. P. 783.
23. *Dunina E.B., Kornienko A.A., Fomicheva L.A.* // Cent. Eur. J. Phys. 2008. V. 6. № 3. P. 407.
24. *Корниенко А.А., Дунина Е.Б.* // Письма в ЖЭТФ. 1994. Т. 59. № 6. С. 385.
25. *Собельман И.И.* Введение в теорию атомных спектров. М.: Физматгиз, 1963. 640 с.
26. *Корниенко А.А., Каминский А.А., Дунина Е.Б.* // ЖЭТФ. 1999. Т. 116. № 6. С. 2087.
27. *Anikeenok O.A., Eremin M.V., Falin M.L., Meiklyar V.P.* // J. Phys. C. 1982. V. 15. P. 1557.
28. *Anikeenok O.A., Eremin M.V., Falin M.L., Konkin A.L., Meiklyar V.P.* // J. Phys. C. 1984. V. 17. P. 2813.
29. *Корниенко А.А., Дунина Е.Б., Янкевич В.Л.* // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. № 9. С. 27.
30. *Belokoneva E.V., Azizov A.V., Leonyuk N.I., Simonov M.A., Belov N.V.* // J. Struct. Chem. 1981. V. 22. № 3. P. 476.
31. *Pujol M.C., Guell F., Mateos X., Gavalda Jna., Sole R., Massons J., Aguilo M., Diaz F., Boulon G., Brenier A.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. № 14. P. 144304.
32. *Kebali I., Dammak M., Cavalli E., Bettinelli M.* // J. Luminesc. 2011. V. 131. № 9. P. 2010.
33. *Moune O.K., Faucher M.D., Jayasankar C.K., Lejus A.M.* // J. Luminesc. 1999. V. 85. № 1–3. P. 59.
34. *Gruber J.B., Zandi B., Lozykowski H.J., Jadwisienczak W.M., Brown I.* // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. № 12. P. 7973.
35. *Wang Dawei, Huang Shihua, You Fangtian, Qi Shiqun, Peng Hongshang* // Phys. B: Cond. Mat. 2007. V. 387. № 1–2. P. 86.