

УДК 539.194

ВЛИЯНИЕ КОНФИГУРАЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ОПТИЧЕСКИЙ СПЕКТР МОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСА TmF_6^{3-}

Н.Н. Ларионова, А.А. Корниенко, Л.А. Фомичева

Большой интерес при создании лазерных сред имеют материалы, активированные f-элементами. Однозначного мнения о методах расчетов не существует. Поэтому развитие теорий и методик, позволяющих с помощью теоретических расчетов определять спектроскопические свойства лазерных материалов, остается актуальной задачей. Важной частью подобных исследований является развитие теории кристаллического поля. В связи с этим в данной работе приведены результаты исследований, выполненных с помощью модифицированной теории кристаллического поля, для кристаллических систем $\text{Cs}_2\text{NaTmF}_6$ и $\text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$ и сделаны выводы об эффективности применения данной теории.

Описание штарковской структуры мультиплетов обычно выполняют с помощью гамильтониана кристаллического поля, полученного в приближение слабого конфигурационного взаимодействия [1]:

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

Для f-элементов условие слабого конфигурационного взаимодействия не выполняется. Применение гамильтониана, полученного в приближении промежуточного и сильного конфигурационного взаимодействия, также не всегда позволяет получить хорошее согласие теории с экспериментом. В данной работе предлагается использовать гамильтониан кристаллического поля, полученный в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия [2]:

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

Величину вкладов в $\tilde{G}_q^k$ от процессов с переносом заряда можно рассчитать по формулам [3]:

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

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

При описании энергетического спектра в приближении слабого конфигурационного взаимодействия в качестве варьируемых выступают два параметра кристал-

лического поля B_0^4 и B_0^6 . Значения $B_0^4 = 2649\text{см}^{-1}$, $B_0^6 = 276\text{см}^{-1}$ и $B_0^4 = 2511\text{см}^{-1}$, $B_0^6 = 267\text{см}^{-1}$ для $\text{Cs}_2\text{NaTmF}_6$ и $\text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$ соответственно однозначно определяются по методу наименьших квадратов из сравнения вычисленных и экспериментальных значений энергии. Но для мультиплетов $^3\text{F}_4$, $^3\text{H}_5$ и $^1\text{G}_4$ применение существующих теорий не позволило получить хорошего согласия теории с экспериментом.

Описание штарковской структуры в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия (2) позволило уменьшить среднеквадратичное отклонение для $\text{Cs}_2\text{NaTmF}_6$ и $\text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$ на 33% и 65% соответственно по сравнению с приближением слабого взаимодействия. Оптимальное описание достигается при следующих значениях параметров (см. таблицу 1):

Таблица 1

	$B_0^4, \text{см}^{-1}$	$B_0^6, \text{см}^{-1}$	$\gamma_{\sigma f}$	$\gamma_{\pi f}$	$\Delta_{c1}, \text{см}^{-1}$	$\Delta_{c2}, \text{см}^{-1}$
$\text{Cs}_2\text{NaTmF}_6$	2511	269	-0.020	0.013	7863	23139
$\text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$	2549	257	-0.021	0.012	23384	38036

При значениях параметров Δ_{c1} и Δ_{c2} , приведенных в таблице, удается достичь хорошей точности описания штарковского расщепления мультиплетов $^3\text{F}_4$, $^3\text{H}_5$ и $^1\text{G}_4$. Полученные значения энергии соответствуют аномально сильному взаимодействию мультиплетов $^3\text{F}_4$, $^3\text{H}_5$ и $^1\text{G}_4$ с возбужденными конфигурациями, соответствующими переносу заряда.

Параметры ковалентности: $\gamma_{\sigma f}$ и $\gamma_{\pi f}$ удовлетворительно согласуются со значениями параметров, приведенных в [4]: $\gamma_{\sigma f} = -0.020$ и $\gamma_{\pi f} = 0.015$. Удовлетворительное согласие между значениями параметров ковалентности, полученными с помощью нового гамильтониана (2) из описания штарковской структуры мультиплетов, и значениями параметров ковалентности, полученными другими методами [4], свидетельствует о работоспособности гамильтониана кристаллического поля (2).

Список использованных источников

1. Wybourne B.G. Spectroscopic Properties of Rare Earths. – New York, 1965.
2. Dunina E. B., Kornienko A. A., Fomicheva L.A. Modified theory of f-f transition intensities and crystal field for systems with anomalously strong configuration interaction/ Cent. Eur. J. Phys. – Vol. 6, №3, 2008.
3. Корниенко, А. А. Определение параметров интенсивности по тонким деталям штарковской структуры энергетического спектра иона Tm^{3+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ / А. А. Корниенко, Е. Б. Дунина // Опт. и спектр. – Т.97. – №1. – 2004.
4. Anikeenok O. A. et al. ENDOR and transferred spin densities of the $4f^{11}$ ions in fluorides/ J. Phys. C: Solid state Phys. – Vol. 17, № 15, 1984.