

ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ СИСТЕМЫ  
KGD(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Tm<sup>3+</sup> В ПРИБЛИЖЕНИИ АНОМАЛЬНО СИЛЬНОГО  
КОНФИГУРАЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

А. А. Корниенко<sup>1</sup>, Л. А. Фомичева<sup>2</sup>, Е. Б. Дунина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Витебский государственный технологический университет, Витебск  
E-mail: A\_A\_Kornienko@mail.ru

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет информатики и  
радиоэлектроники, Минск  
E-mail: Famichova@mail.ru

В приближении слабого и аномально сильного конфигурационного взаимодействия выполнен анализ штарковской структуры мультиплетов иона Tm<sup>3+</sup> в KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. На основе анализа штарковской структуры получены параметры кристаллического поля четной и нечетной симметрии, а также параметры ковалентности.

Для описания штарковской структуры мультиплетов в приближении слабого конфигурационного взаимодействия обычно используют гамильтониан [1]:

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

Для учета влияния возбужденных конфигураций на штарковскую структуру кристаллических систем, активированных f-элементами, расчеты выполняются в приближении промежуточного [2]:

$$H_{cf} = \sum_{k,q} \underbrace{[B_q^k + (E_J + E_{J'} - 2E_f^0)G_q^k]}_{\tilde{B}_q^k} C_q^k \quad (2)$$

и сильного конфигурационного взаимодействия [2]:

$$H_{cf} = \sum_{k,q} \underbrace{\left[ B_q^k + \left( \frac{\Delta^2}{\Delta - E_J} + \frac{\Delta^2}{\Delta - E_{J'}} \right) \tilde{G}_q^k \right]}_{\bar{B}_q^k} C_q^k. \quad (3)$$

Если возбужденные конфигурации имеют существенно разные энергии, то эффективный гамильтониан имеет более сложный вид [3]:

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

Здесь  $\Delta_d$  – энергия возбужденной конфигурации  $4f^{N-1}5d$ ;  $\Delta_{ci}$  – энергия конфигурации с переносом заряда.

Величину вкладов возбужденной конфигурации противоположной четности  $4f^{N-1}5d$  в  $\tilde{G}_q^k$  можно оценить по формуле [2]:

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

$$\times \begin{pmatrix} p' & p'' & k \\ f & f & d \end{pmatrix} \langle f\|C^{p'}\|d\rangle \langle d\|C^{p''}\|f\rangle \frac{B_{t'}^{p'}(d)}{\Delta_d} \frac{B_{t''}^{p''}(d)}{\Delta_d}. \quad (5)$$

Величина вкладов в  $\tilde{G}_q^k$  от процессов с переносом заряда задается выражением [2]:

$$\tilde{G}_q^k(c) = \sum_b \tilde{J}^k(b) C_q^{k*}(\Theta_b, \Phi_b). \quad (6)$$

Для расчета параметров  $\tilde{J}^k(b)$  удобно использовать приближенные выражения [2]:

$$\tilde{J}^2(b) \approx \frac{5}{28} [2\gamma_{\sigma f}^2 + 3\gamma_{\pi f}^2]; \quad \tilde{J}^4(b) \approx \frac{3}{14} [3\gamma_{\sigma f}^2 + \gamma_{\pi f}^2]; \quad \tilde{J}^6(b) \approx \frac{13}{28} [2\gamma_{\sigma f}^2 - 3\gamma_{\pi f}^2], \quad (7)$$

где  $\gamma_{if}$  ( $i = \sigma, \pi$ ) – параметры ковалентности.

При нормальных условиях  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}^{3+}$  имеет пространственную группу симметрии  $C2/c$  ( $a=10.652 \text{ \AA}$ ,  $b=10.374 \text{ \AA}$ ,  $c=7.582 \text{ \AA}$ ,  $\beta=130.800$  [4]). В ближайшем окружении иона  $\text{Tm}^{3+}$  находятся восемь атомов кислорода. С помощью структурных данных были вычислены суммы сферических тензоров четных и нечетных рангов по ближайшему окружению иона  $\text{Tm}^{3+}$ , необходимые для выполнения расчетов по формуле (6).

Для кристаллической системы  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}^{3+}$  было выполнено описание экспериментальных штарковских уровней [5] в различных приближениях (1)–(4). Наилучшее согласие теории с экспериментом достигается при выполнении расчетов в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия (4), что подтверждает необходимость учета влияния конфигураций противоположной четности и эффектов ковалентности. Кроме того, расчет в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия позволяет получить нечетные параметры кристаллического поля, а также параметры ковалентности.

1. *Wybourne B. G.* Spectroscopic Properties of Rare Earths. N.Y., London, Sydney: John Wiley and Sons, Inc., 1965. 236 p.
2. *Корниенко А. А.* Теория спектров редкоземельных ионов в кристаллах. ВГУ, Витебск, 2003. 128 с.
3. *Dunina E. B., Kornienko A. A., Fomicheva L. A.* Cent. Eur. J. Phys. 2008. Vol. 6, № 3. P.407-414.
4. *Sole R., Nikolov V., Ruiz X. et al.* J. Cryst. Growth. 1996. Vol. 169, № 3. P. 600-603
5. *Pujol M. C., Cascales C., Aguilo M., Diaz F. J.* Phys.:Condens. Matter. 2008. Vol. 20, P. 345219 (9p.)