

УДК 539.184

РАСЩЕПЛЕНИЕ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ХРОМА В КРИСТАЛЛЕ НИОБАТА ЛИТИЯ

Тумаев Е. Н.¹, Авадов К. С.²

SPLITTING OF THE ENERGY LEVEL OF TRIVALENT CHROMIUM IONS IN A CRYSTAL OF LITHIUM NIOBATE

Tumaev E. N., Avadov K. S.

The equations of the crystal field theory for impurity ions in low-symmetric position of crystal lattice are offered. Energy levels of Cr^{3+} impurity ion for the lithium position of lithium niobate in approximation are calculated, taking into account the Coulomb interaction between electrons. The advantage of the proposed method is the small quantity of semi-empirical parameters.

Keywords: transition-metal ions, crystal field theory, low-symmetric position, energy level splitting, Coulomb interaction, lithium niobate.

В последнее время интенсивно изучаются кристаллы ниобата лития с примесными ионами Cr^{3+} [1–4]. Чаще всего для объяснения спектроскопических свойств используется модель точечных зарядов в теории кристаллического поля [5]. Большинство методов расчета спектров ориентировано на высокосимметричные позиции, обладающие октаэдрическим или тетраэдрическим окружением лигандов [6–8]. Однако в действительности оккупированные ионом хрома позиции кристаллической решетки ниобата лития имеют низкосимметричное локальное окружение. В данной работе проведен расчет уровней энергии оптических электронов примесного иона хрома в кристалле LiNbO_3 стехиометрического состава, при этом уравнения теории кристаллического поля переформулированы для тригональной симметрии.

Примесные ионы хрома в стехиометрическом ниобате лития входят преимущественно в литиевую позицию, поэтому расчеты проводятся для нее. Координаты лигандов (ионов O^{2-}), окружающих позицию лития, в сферической системе координат приведены в табл. 1 [4]. Локальное окружение иона хрома имеет точечную группу симметрии [9], координационное число равно шести. Оптические электроны иона Cr^{3+} образуют вырожден-

ную $3d^3$ -конфигурацию. В электростатическом поле лигандов (кристаллическом поле) в пренебрежении кулоновским взаимодействием электронов, эта конфигурация расщепляется на уровни энергии, количество и кратность вырождения которых зависят от точечной группы симметрии кристаллического поля лигандов. Следовательно, значения уровней энергии системы электронов без учета кулоновского взаимодействия можно рассчитать, используя одноэлектронное приближение.

Уравнение Шредингера для волновой функции $\varphi(\mathbf{r})$ одного электрона, движущегося одновременно в центрально-симметричном поле примесного иона (поле, создаваемое атомным остовом иона Cr^{3+}) $U(\mathbf{r})$ и в поле лигандов,

$$V_e(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^6 \frac{Ze^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|},$$

($\mathbf{R}_i$ — радиус-векторы лигандов относительно узла, содержащего примесный ион, Ze — заряд лиганда, выраженный через элементарный заряд e , т. к. лиганды представляют

¹Тумаев Евгений Николаевич, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры экспериментальной физики Кубанского государственного университета; e-mail: tumayev@phys.kubsu.ru.

²Авадов Константин Сергеевич, аспирант кафедры экспериментальной физики Кубанского государственного университета; e-mail: avadov@mail.ru.

Таблица 1. Координаты ионов O^{2-} , окружающих позицию лития, в сферической системе координат (расстояния выражены в ангстремах, углы — в градусах)

Позиция	R, Å	θ , град	φ , град
Li	—	—	—
O1	2,259	44,28	–113,88
O2	2,259	44,28	126,10
O3	2,259	44,28	6,10
O4	2,055	109,66	58,68
O5	2,055	109,66	–61,29
O6	2,055	109,66	178,71

собой ионы кислорода, то $Z = 2$) имеет вид

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) + V_e(\mathbf{r}) \right] \varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где $\hbar$ — постоянная Планка, m — масса электрона,

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

— оператор Лапласа в сферических координатах (r, θ, φ) радиус-вектора электрона $\mathbf{r}$, E — энергия электрона.

Разложим стандартным образом [5] кристаллический потенциал $V_e(\mathbf{r})$ по сферическим гармоникам $Y_{kp}(\theta, \varphi)$, образующим ортонормированную систему базисных функций на сфере [10]

$$V_e(\mathbf{r}) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{p=-k}^k r^k q_{kp} Y_{kp}(\theta, \varphi), \quad (2)$$

где величины q_{kp} равны

$$q_{kp} = \frac{4\pi Z e^2}{2k+1} \sum_{i=1}^6 \frac{Y_{kp}^*(\theta_i, \varphi_i)}{R_i^{k+1}}.$$

Здесь Y_{kp}^* — комплексно-сопряженные сферические функции, зависящие от угловых координат θ_i, φ_i радиус-векторов $\mathbf{R}_i$ лигандов, R_i — модуль вектора $\mathbf{R}_i$.

Для определения величины поправки ΔE к энергии электрона за счет взаимодействия с лигандами рассматриваем кристаллическое поле $V_e(r)$ как возмущение [5]. В этом случае уравнение (1) становится инвариантным относительно группы трехмерных вращений

$SO(3)$. Волновые функции $\varphi_{nlm}(\mathbf{r})$, являющиеся его решением, характеризуются главным квантовым числом n , орбитальным числом l , описывающим величину орбитального момента, и числом $m = l_z$ — проекцией орбитального момента на ось Oz . Для одноэлектронной конфигурации $3d^1$ значения квантовых чисел равны: $n = 3$, $l = 2$ и m принимает значения от -2 до 2 с интервалом, равным единице, всего пять значений. Явный вид волновых функций следующий:

$$\varphi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

где $R_{nl}(r)$ — радиальная часть функции, точный вид которой определяется видом потенциала $U(\mathbf{r})$. Для водородоподобных волновых функций, отвечающих кулоновскому потенциалу (ридберговских орбиталей), $R_{nl}(r)$ выражается через присоединенные полиномы Лагерра. Если же в качестве $U(\mathbf{r})$ выбирается потенциал атомного остова — $R_{nl}(r)$, обычно задаются численно. Для примесных $3d$ -ионов приближение ридберговских орбиталей оказывается достаточно точным.

Поправки ΔE к энергиям вырожденных состояний $3d^1$ -электрона, обусловленные его взаимодействием $V_e(r)$ с кристаллическим полем, рассчитываются как собственные значения матрицы следующего вида:

$$V_{mm'} = \langle \varphi_{nlm} | V_e | \varphi_{nl'm'} \rangle, \quad (3)$$

где $l = l' = 2$, m, m' , как отмечено ранее, пробегает значения от -2 до 2 . Символом $\langle \varphi_{nlm} | V_e | \varphi_{nl'm'} \rangle$ здесь и ниже обозначены матричные элементы

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{nlm} | V_e | \varphi_{nl'm'} \rangle = & \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \varphi_{nlm}^*(r, \theta, \varphi) V_e(\mathbf{r}) \varphi_{nl'm'}(r, \theta, \varphi) \times \\ & \times r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi. \end{aligned}$$

Подставляя сюда разложение (2) с учетом приведенного выше явного вида волновых функций, получаем

$$V_{mm'} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{p=-k}^k q_{kp} \langle nl | r^k | nl' \rangle \int_0^{2\pi} \times \\ \times \int_0^{\pi} Y_{lm}^* (\theta, \varphi) Y_{kp} (\theta, \varphi) Y_{l'm'} (\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi,$$

где

$$\langle nl | r^k | nl' \rangle = \int_0^{\infty} r^k R_{nl}(r) R_{nl'}(r) r^2 dr.$$

Угловая часть матричных элементов (3) выражается через коэффициенты Клебша-Гордана $C_{j_1 m_1; j_2 m_2}^{j m}$, значения которых в работе выбираются в соответствии с [10]

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_{lm}^* (\theta, \varphi) Y_{kp} (\theta, \varphi) \times \\ \times Y_{l'm'} (\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = \\ = (-1)^{m'} \sqrt{\frac{(2l+1)(2l'+1)}{4\pi(2k+1)}} \times \\ \times C_{l0; l'0}^{k0} C_{lm; l', -m'}^{kp}. \quad (4)$$

Выражение (4) не равно нулю, только если $k + l + l' - \text{четное}$, $|l - l'| \leq k \leq l + l'$, $p = m - m'$. Следовательно

$$V_{mm'} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{p=-k}^k q_{kp} \langle nl | r^k | nl' \rangle (-1)^m \times \\ \times \sqrt{\frac{(2l+1)(2l'+1)}{4\pi(2k+1)}} C_{l0; l'0}^{k0} C_{lm; l', -m'}^{kp}.$$

Как отмечено выше, для 3d-состояний электронов $n = 3$, $l = l' = 2$, тогда

$$V_{mm'} = \frac{5}{\sqrt{4\pi}} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{p=-k}^k q_{kp} \langle r^k \rangle \times \\ \times \frac{(-1)^{m'}}{\sqrt{(2k+1)}} C_{20;20}^{k0} C_{2m;2,-m'}^{kp}$$

$$V_{mm'} = \frac{5}{\sqrt{4\pi}} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{p=-k}^k B_p^k \times \\ \times \frac{(-1)^{m'}}{\sqrt{(2k+1)}} C_{20;20}^{k0} C_{2m;2,-m'}^{kp}, \quad (5)$$

где через B_p^k обозначены параметры кристаллического поля

$$B_p^k = \frac{4\pi Ze^2}{2k+1} \langle r^k \rangle \sum_{i=1}^6 \frac{Y_{kp}^* (\theta_i, \varphi_i)}{R_i^{k+1}}. \quad (6)$$

Согласно приведенным выше неравенствам, матричные элементы $V_{mm'}$ отличны от нуля только при $k = 0, 2, 4$. Представим матричные элементы (5) в виде суммы трех слагаемых, отвечающих перечисленным значениям k

$$V_{mm'} = V_{mm'}^{(0)} + V_{mm'}^{(2)} + V_{mm'}^{(4)}.$$

Слагаемое с $k = 0$ представляет собой аддитивную константу, которая при расчете может быть опущена, так как она не описывает снятие вырождения и расщепление уровней энергии, обусловленное кристаллическим полем. Действительно, если $k = 0$, то p принимает единственное значение, равное нулю, и сферическая функция $Y_{00}(\theta_i, \varphi_i) = 1/\sqrt{4\pi}$ представляет собой константу. Тогда

$$C_{2m;2,-m'}^{00} = (-1)^{2-m} \frac{\delta_{mm'}}{\sqrt{5}},$$

где $\delta_{mm'}$ — δ -символ Кронекера, равный единице при $m = m'$, и равный нулю при $m \neq m'$. Следовательно,

$$q_{00} = \sqrt{4\pi} Ze^2 \sum_{i=1}^6 \frac{1}{R_i}$$

и матричные элементы $V_{mm'}^{(0)}$ равны

$$V_{mm'}^{(0)} = \delta_{mm'} \sum_{i=1}^6 \frac{Ze^2}{R_i}.$$

Таким образом, слагаемое $V_{mm'}^{(0)}$ описывает поправку к энергии, обусловленную взаимодействием неподвижного электрона, находящегося в начале координат, с лигандами.

Найдем матричные элементы $V_{mm'}^{(2)}$. Значения $\langle r^2 \rangle$ и $\langle r^4 \rangle$, вычисленные с помощью ридберговских орбиталей, приведены в [11]

$$\langle r^2 \rangle = \frac{n^2 a_B^2}{2Z_{ion}^2} [5n^2 + 1 - 3l(l+1)],$$

$$\langle r^4 \rangle = \frac{n^4 a_B^4}{8 Z_{ion}^4} [63n^4 - 35n^2 (2l^2 + 2l - 3) + 5l(l+1)(3l^2 + 3l - 10) + 12],$$

где $a_B = 0,529 \text{ \AA}$ — Боровский радиус и Z_{ion} — эффективный заряд атомного остова примесного иона, который является подгоночным параметром. При $n = 3$, $l = 2$ получаем

$$\langle r^2 \rangle = 126 \frac{a_B^2}{Z_{ion}^2}, \quad \langle r^4 \rangle = \frac{25515 a_B^4}{Z_{ion}^4}. \quad (7)$$

Подставляя (7) в (6), приходим к следующему выражению для параметров кристаллического поля B_p^2

$$B_p^2 = \frac{504\pi Z e^2 a_B^2}{5 Z_{ion}^2} \sum_{i=1}^6 \frac{Y_{2p}^*(\theta_i, \varphi_i)}{R_i^3}.$$

Матричные элементы $V_{mm'}^{(2)}$ выражаются через параметры кристаллического поля B_p^2 следующим образом:

$$V_{mm'}^{(2)} = (-1)^{m'+1} \sqrt{\frac{5}{14\pi}} \sum_{p=-2}^2 B_p^2 C_{2m;2-m'}^{2p}.$$

Так как коэффициент Клебша-Гордана $C_{2m;2-m'}^{2p}$ не равен нулю только при выполнении условия $p = m - m'$, то ненулевые матричные элементы $V_{mm'}^{(2)}$ равны

$$V_{mm'}^{(2)} = (-1)^{m'+1} \sqrt{\frac{5}{14\pi}} B_{m,-m'}^2 C_{2m;2-m'}^{2,m-m'}.$$

Дальнейшее вычисление матричных элементов (3) связано с вычислением величин $V_{mm'}^{(4)}$. Подстановка (7) в (6) позволяет получить выражение для параметров кристаллического поля B_p^4

$$B_p^4 = \frac{11340\pi Z e^2 a_B^4}{Z_{ion}^4} \sum_{i=1}^6 \frac{Y_{4p}^*(\theta_i, \varphi_i)}{R_i^5}.$$

Выделив в сумме (5) слагаемое, отвечающее значению $k = 4$, получаем следующее выражение для матричных элементов $V_{mm'}^{(4)}$.

Применяя полученные формулы к пятикратно вырожденной одноэлектронной конфигурации $3d^1$, координатные волновые функции которой образуют базис неприводимого представления $D^{(2)}$ группы трехмерных вращений $SO(3)$, приходим к выводу, что

$3d$ -конфигурация под влиянием кристаллического поля расщепляется на двукратно вырожденный основной уровень E , невырожденный уровень A_1 и двукратно вырожденный уровень E' , лежащий выше первых двух (через A_1 , E , E' обозначены неприводимые представления точечной группы симметрии кристаллического поля лигандов C_{3v} [9])

$$SO(3)|_{C_{3v}} = A_1 + E + E'.$$

Волновая функция уровня A_1 имеет вид $e_1 = \varphi_{320}$, уровню E отвечают функции $u_1 = -b\varphi_{32-1} + a\varphi_{322}$ и $v_1 = a\varphi_{32-2} + b\varphi_{321}$, и уровню E' — функции $u_2 = a\varphi_{32-1} + b\varphi_{322}$ и $v_2 = b\varphi_{32-2} - a\varphi_{321}$, где a и b — константы, определяемые условиями ортогональности и нормировки волновых функций, явный вид функций φ_{nlm} приведен выше.

До сих пор все рассуждения и вычисления базировались на координатной части волновой функции электрона. Наличие у электрона спина требует введения спинной волновой функции, преобразующейся по представлению $D^{1/2}$ группы $SU(2)$. Эта функция отвечает спину $s = 1/2$ и вводит новое квантовое число s_2 — проекцию спина на ось Oz , которая принимает два значения: $s_z = \pm 1/2$, что отвечает двукратному вырождению состояний по спину. Спинная волновая функция в данном случае просто умножается на координатные волновые функции, приведенные выше.

Перейдем теперь от одноэлектронной конфигурации $3d^1$ к трехэлектронной конфигурации $3d^3$ в два этапа: сначала построим волновые функции для системы двух электронов $3d^2$, а затем присоединим к этой конфигурации оставшийся электрон. При расчете поправок к уровням энергии, полученным при помощи диагонализации матрицы (3), теперь необходимо учитывать кулоновское взаимодействие между электронами, поэтому гамильтониан двухэлектронной конфигурации $3d^2$ имеет вид

$$H = H_e + H_{ee},$$

где H_e — гамильтониан системы двух электронов в одночастичном приближении, учитывающем взаимодействие с полем лигандов

$$H_e = -\frac{1}{2m} \nabla_1^2 + V_e(\mathbf{r}_1) - \frac{1}{2m} \nabla_2^2 + V_e(\mathbf{r}_2).$$

Гамильтониан H_{ee} описывает кулоновское взаимодействие между электронами

$$H_{ee} = e^2/r_{12},$$

где $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ — расстояние между взаимодействующими электронами. Гамильтониан H содержит координаты двух электронов, поэтому двухэлектронные волновые функции конфигурации $3d^2$ также будут зависеть от двух координат электронов $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$. Для того, чтобы выполнялся принцип Паули, двухэлектронная волновая функция должна менять знак при перестановке координат электронов $\mathbf{r}_1 \leftrightarrow \mathbf{r}_2$, а это значит, что для ее построения необходимо антисимметризовать произведение одноэлектронных волновых функций $\varphi(\Gamma_k \gamma_k s_k m_k)$ с учетом спиновой части

$$\begin{aligned} \varphi(\Gamma_0 \gamma_0 S_0 m_0) &= \\ &= \sum_{\substack{m_1, m_2, \\ \gamma_1, \gamma_2}} |\varphi(\Gamma_1 \gamma_1 s_1 m_1) \varphi(\Gamma_2 \gamma_2 s_2 m_2)| \times \\ &\times \langle s_1 m_1 s_2 m_2 | S_0 M_0 \rangle \langle \Gamma_1 \gamma_1 \Gamma_2 \gamma_2 | \Gamma_0 \gamma_0 \rangle. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь Γ_1, Γ_2 — перечисленные выше неприводимые представления (A_1, E или E'), по которым преобразуются одноэлектронные волновые функции каждого из электронов, γ_1, γ_2 нумеруют базисные функции этих представлений в том случае, когда их размерность больше единицы (так называемые строки представлений), Γ_0 — неприводимое представление, по которому преобразуется двухэлектронная волновая функция, γ — строка этого представления, $s_1 = 1/2, s_2 = 1/2, m_1 = s_{z1}, m_2 = s_{z2}$ — значения спина и его проекции на ось Oz для первого и второго электрона соответственно. Символом $|\varphi(\Gamma_1 \gamma_1 s_1 m_1) \varphi(\Gamma_2 \gamma_2 s_2 m_2)|$ обозначен детерминант Слэтера [5], т.е. антисимметричная комбинация одноэлектронных волновых функций вида

$$\begin{aligned} &|\varphi(\Gamma_1 \gamma_1 s_1 m_1) \varphi(\Gamma_2 \gamma_2 s_2 m_2)| = \\ &= \begin{vmatrix} \varphi(\Gamma_1 \gamma_1 s_1 m_1 | \mathbf{r}_1) & \varphi(\Gamma_1 \gamma_1 s_1 m_1 | \mathbf{r}_2) \\ \varphi(\Gamma_2 \gamma_2 s_2 m_2 | \mathbf{r}_1) & \varphi(\Gamma_2 \gamma_2 s_2 m_2 | \mathbf{r}_2) \end{vmatrix}, \end{aligned}$$

в которых явно указана зависимость волновых функций от координат $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ электронов. Для конкретных расчетов в качестве одноэлектронных волновых функций $\varphi(\Gamma_k \gamma_k s_k m_k)$ выбираются вычисленные ранее волновые функции $e, e', u_1, u_2, v_1, v_2$. Коэффициенты $\langle s_1 m_1 s_2 m_2 | S_0 M_0 \rangle$ представляют собой коэффициенты Клебша–Гордана для группы $SU(2)$ и называются коэффициентами Вигнера для спина, их явный вид приведен в [10]. Коэффициенты $\langle \Gamma_1 \gamma_1 \Gamma_2 \gamma_2 | \Gamma_0 \gamma_0 \rangle$ являются коэффициентами Клебша–Гордана для группы C_{3v} [5].

Через S_0 обозначено суммарное значение спина двухэлектронной конфигурации, а через M_0 — проекция спина S_0 на ось Oz , принимающая значения от $-S_0$ до S_0 с шагом, равным единице.

Значения S_0 определяются правилами сложения моментов [10], которые отражают тот факт, что векторные компоненты оператора спина являются генератором алгебры Ли группы $SU(2)$. Следовательно, волновая функция одноэлектронных состояний с определенными значениями спина s_1 и s_2 преобразуется по представлениям $D^{(s_1)}$ и $D^{(s_2)}$ группы $SU(2)$, а двухэлектронная волновая функция — по представлению $D^{(s_1)} \times D^{(s_2)}$ этой же группы. Но представление $D^{(s_1)} \times D^{(s_2)}$ приводимо, поэтому не отвечает состояниям с определенными значениями суммарного спина. Из теории представлений известно [12], что

$$\begin{aligned} D^{(s_1)} \times D^{(s_2)} &= D^{(|s_1 - s_2|)} + D^{(|s_1 - s_2| + 1)} + \dots \\ &\dots + D^{(s_1 + s_2 - 1)} + D^{(s_1 + s_2)}. \end{aligned} \quad (9)$$

С точки зрения квантовой механики [10, 13, 14] это означает, что при сложении спиновых моментов

$$\mathbf{S}_0 = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$$

величина суммарного спина S_0 пробегает значения от $|s_1 - s_2|$ до $s_1 + s_2$ с интервалом, равным единице. Аналогичный факт имеет место и для орбитальных моментов в системах со сферической симметрией.

В нашем случае двухэлектронной конфигурации $s_1 = 1/2, s_2 = 1/2$, и величина суммарного спина равна $S_0 = 0$ (синглет), и $S_0 = 1$ (триплет). Базис представления $D^{(S_0)}$ строится из комбинаций произведений базисных функций представлений $D^{(s_1)}$ и $D^{(s_2)}$, коэффициенты которых выбираются из условий ортогональности и нормировки. Эти коэффициенты в формуле (9) обозначены через $\langle s_1 m_1 s_2 m_2 | S_0 M_0 \rangle$ для спиновой части и $\langle \Gamma_1 \gamma_1 \Gamma_2 \gamma_2 | \Gamma_0 \gamma_0 \rangle$ — для координатной.

Для координатной части волновой функции аналогичный теоретико-групповой анализ показывает, что имеют место следующие разложения прямого произведения представлений $\Gamma_1 \times \Gamma_2$, по которому преобразуются произведения одноэлектронных волновых функций $\varphi(\Gamma_1 \gamma_1 s_1 m_1) \varphi(\Gamma_2 \gamma_2 s_2 m_2)$:

$$\begin{aligned} A_1 \times A_1 &= A_1, \quad A_1 \times E = E, \\ E \times E &= A_1 + A_2 + E \end{aligned}$$

(представление A_1 единичное, представления E и E' изоморфны, отличаются только значениями энергии 3d-конфигурации и расщепленной в кристаллическом поле).

Трехэлектронные собственные функции H_{ee} находятся при помощи добавления одного электрона к приведенным выше двухэлектронным волновым функциям с последующей антисимметризацией и нормировкой выражений вида

$$\sum_{M_0, m_3, \gamma_0, \gamma_3} \Psi(\Gamma_0 \gamma_0 S_0 M_0) \varphi(\Gamma_3 \gamma_3 s_3 m_3) \times \\ \times \langle S_0 m_0 s_3 m_3 | SM \rangle \langle \Gamma_0 \gamma_0 \Gamma_3 \gamma_3 | \Gamma \gamma \rangle,$$

где, как указано выше, представление $\Gamma = A_1, A_2$ или E и S при $S_0 = 0$ может быть только 1/2, что отвечает дублету, а при $S_0 = 1$ величина S принимает два значения: 1/2 и 3/2, отвечающие второму дублету и квадруплету. Диапазон значений M также указан ранее, всего квантовое число M принимает $2S+1$ значений, это число и является кратностью вырождения состояния по спину.

Обозначим трехэлектронные волновые функции символом $\Psi(\Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma_3 | 2S+1 \Gamma \gamma)$. Величина $2S+1$ является мультиплетностью термина $2S+1 \Gamma$. Если размерность представления Γ превышает единицу, под $\Psi(\Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma_3 | 2S+1 \Gamma \gamma)$ понимается набор волновых функций для разных строк представления. Представления Γ_k одноэлектронных конфигураций обозначим малыми буквами a_1, e, e' , чтобы отличить их от представления Γ , отвечающего трехэлектронной конфигурации, для обозначения которого оставим прописные буквы. В принятых обозначениях явный вид волновых функций конфигурации 3d³ в виде линейных комбинаций детерминантов Слэтера, составленных из трех одноэлектронных волновых функций, приведен ниже

$$\begin{aligned} \Psi_1(a_1 e^2 |^4 A_2) &= |e_1 u_1 v_1|, \\ \Psi_2(a_1 e^2 |^2 A_1) &= \sqrt{1/2} (|e_1 \bar{u}_1 v_1| + |e_1 \bar{v}_1 u_1|), \\ \Psi_3(a_1 e^2 |^2 A_2) &= \\ &= \sqrt{1/6} (2|\bar{e}_1 u_1 v_1| - |e_1 \bar{u}_1 v_1| + |e_1 \bar{v}_1 u_1|), \\ \Psi_4(a_1 e^2 |^2 E u) &= |e_1 \bar{v}_1 v_1|, \\ \Psi_5(e'^2(^3 A_2) e' |^4 E u) &= |u_1 v_1 u_2|, \\ \Psi_6(a_1 e(^3 E) e' |^4 A_1) &= \\ &= \sqrt{1/2} (|e_1 u_1 v_2| + |e_1 v_1 u_2|), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Psi_7(a_1 e(^3 E) e' |^4 A_2) &= \\ &= \sqrt{1/2} (|e_1 u_1 v_2| - |e_1 v_1 u_2|) \end{aligned}$$

$$\Psi_8(a_1 e(^3 E) e' |^4 E u) = |e_1 v_1 v_2|,$$

$$\Psi_9(e'^2(^3 A_2) e' |^4 E u) = |u_2 v_2 u_1|.$$

Черта над волновой функцией обозначает комплексное сопряжение. Символами $^3 A_2, ^3 E$ обозначены термы $2S_0+1 \Gamma_0$ для промежуточной двухэлектронной конфигурации.

Ненулевые значения матричных элементов оператора кулоновского взаимодействия $1/r_{12}$, входящего в гамильтониан H_{ee} , вычисленные с помощью явного вида трехэлектронных волновых функций, имеют следующий вид:

А) диагональные элементы

$$\begin{aligned} \langle \Psi_1 | r_{12}^{-1} | \Psi_1 \rangle &= 3A + B(-3 - 27a^2 b^2 - 9a^2), \\ \langle \Psi_2 | r_{12}^{-1} | \Psi_2 \rangle &= 3A + B(10 + 12a^2 b^2 - 18a^2) + 5C, \\ \langle \Psi_3 | r_{12}^{-1} | \Psi_3 \rangle &= 3A + B(-27a^2 b^2) + 3C, \\ \langle \Psi_4 | r_{12}^{-1} | \Psi_4 \rangle &= 3A + B(-2 - 9a^2 b^2 - 6a^2) + 3C, \\ \langle \Psi_5 | r_{12}^{-1} | \Psi_5 \rangle &= 3A + B(-6 - 9b^2), \\ \langle \Psi_6 | r_{12}^{-1} | \Psi_6 \rangle &= 3A - 15B, \\ \langle \Psi_7 | r_{12}^{-1} | \Psi_7 \rangle &= 3A + B(-15 + 54a^2 b^2), \\ \langle \Psi_8 | r_{12}^{-1} | \Psi_8 \rangle &= 3A - 9B, \\ \langle \Psi_9 | r_{12}^{-1} | \Psi_9 \rangle &= 3A + B(-15a^4 - 21a^2 b^2 - 6b^4); \end{aligned}$$

Б) недиагональные элементы

$$\begin{aligned} \langle \Psi_5 | r_{12}^{-1} | \Psi_8 \rangle &= B(-3\sqrt{6}a), \\ \langle \Psi_5 | r_{12}^{-1} | \Psi_9 \rangle &= B(-9ab), \\ \langle \Psi_9 | r_{12}^{-1} | \Psi_8 \rangle &= B(3\sqrt{6}b), \\ \langle \Psi_7 | r_{12}^{-1} | \Psi'_1 \rangle &= B\sqrt{2}(-9ab - 9a^3 b + 18ab^3), \\ \langle \Psi_1 | r_{12}^{-1} | \Psi_7 \rangle &= B\sqrt{2}(-9ab - 9ab^3 + 18a^3 b), \\ \langle \Psi_1 | r_{12}^{-1} | \Psi'_1 \rangle &= B(-6 + 27a^2 b^2), \end{aligned}$$

где $\Psi'_1 = \Psi_1(a_1 e'^2 |^4 A_2)$ — функция, аналогичная Ψ_1 , но составленная с помощью одноэлектронных состояний e' вместо e .

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные (при $Z_{ion} = 5.36$, $B = 341$, $C = 3238$) уровни энергии иона Cr^{3+} в $LiNbO_3$ (в cm^{-1})

Уровень	Теория	Эксперимент
$a_1e^2 ^4A_2$	0	0
$a_1e^2 ^2A_1$	22698	20200
$a_1e^2 ^2A_2$	12143	14630
$a_1e^2 ^2E$	12099	13800
$e^2(^3A_2)e' ^4E$	16414	15330
$a_1e(^3E)e' ^4A_1$	16383	15300
$a_1e(^3E)e' ^4A_2$	20960	21390
$a_1e(^3E)e' ^4E$	19353	20850

Матричные элементы оператора H_e в базисе Ψ_k диагональны, процедура из вычисления описана в начале статьи, их значения добавляются к значениям матричных элементов оператора H_{ee} . Значения уровней энергии получаются диагонализацией матрицы гамильтониана $H = H_e + H_{ee}$ и выражаются через три полуэмпирических параметра: эффективный заряд примесного иона Z_{ion} , и коэффициенты Рака B и C , представляющие собой матричные элементы оператора кулоновского взаимодействия между электронами. Численные значения уровней энергии, наилучшим образом соответствующие эксперименту, отвечают значениям параметров $Z_{ion} = 5.36$, $B = 341$ cm^{-1} , $C = 3238$ cm^{-1} . Эти значения приведены в табл. 2.

Сопоставление расчетных и экспериментальных результатов показывает, что данные расчета с хорошей точностью описывают наблюдаемый спектр хрома в ниобате лития. При этом применявшийся метод расчета является менее трудоемким, чем традиционное приближение кубической симметрии. Преимуществом предложенного метода является и то, что он содержит лишь три варьируемых параметра, тогда как в работах по данной теме содержится значительно большее число параметров. Неполное соответствие теоретических результатов экспериментальным объясняется тем, что задача решалась в первом приближении теории возмущений, без учета спин-орбитального взаимодействия, не было учтено также возможное смешение конфигураций. Учет этих факторов, особенно спин-орбитального взаимодействия, не изменит существенно результаты, поскольку его гамильтониан H_{so} мал ($H_{so} \ll H_{ee}$). Наконец, количество подгоночных параметров может быть уменьшено, если вместо ридберговских орбиталей φ_{nlm} использовать таблицы численных значений волновых функций,

в этом случае подгоночным параметром будет только эффективный заряд.

Литература

1. Леушин А. М., Ириняков Е. Н. Об интерпретации оптического и ЭПР-спектров иона Cr^{3+} в кристалле ниобата лития // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. № 10. С. 1788—1790.
2. Yang Z.-Y., Rudowicz C., Qin J. The effect of disorder in the local lattice distortions on the EPR and optical spectroscopy for a new Cr^{3+} defect center in $Cr^{3+}:Mg^{2+}:LiNbO_3$ // Physica B. 2002. Vol. 318. No. 2–3. P. 188–197.
3. Kamińska A., Suchocki A., Kobyakov S., Arizmendi L., Potemski M., Teran F.J. High-pressure and magneto-optical studies of Cr-related defects in the lithium-rich $LiNbO_3:Cr,Mg$ crystal // Physical Review B. 2007. Vol. 76. P. 144117.
4. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. М.: Наука. 1987. 264 с.
5. Sugano S., Tanabe Y., Kamimura H. Multiples of Transition-Metal Ions in Crystals. New York and London: Academic Press, 1970. 331 p.
6. Han T. P. J., Jaque F. Optical stability of the Cr^{3+} centres in codoped stoichiometric and congruent $LiNbO_3:Cr:Mg$ // Optical Materials. 2007. Vol. 29. No. 8. P. 1041–1043.
7. Harpek U., Salley G. M. Photoionizations energies of Cr^{3+} -doped $LiNbO_3$ // Journal of Luminescence. 2007. Vol. 125. No. 1–2. P. 104–107.
8. Rajeev Bhatt, Kar S., Bartwal K. S., Wadhawan V. K. The effect of Cr doping on optical and photoluminescence properties of $LiNbO_3$ crystals // Solid State Communications. 2003. Vol. 127. No. 6. P. 457–462.
9. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М.: Наука. 1974. 752 с.
10. Варшавович Д. А., Москалев А. Н., Херсонский В. К. Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975. 439 с.

11. *Кондон Е., Шортли Г.* Теория атомных спектров. М.: Иностранная литература, 1949. 440 с.
12. *Желобенко Д. П.* Компактные группы Ли и их представления. М.: Наука, 1970. 664 с.
13. *Биденхарн Л., Лаук Дж.* Угловой момент в квантовой физике. Т. 1, 2. М.: Мир, 1984. 648 с.
14. *Devanathan V.* Angular Momentum Techniques in Quantum Mechanics. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Academic publishers, 2002. 257 p.

Ключевые слова: ионы переходных металлов, теория кристаллического поля, низкосимметричная позиция, расщепление уровней энергии, кулоновское взаимодействие, ниобат лития.

Статья поступила 25 марта 2009 г.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

© Тумаев Е. Н., Авадов К. С., 2009