

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский)
федеральный университет»

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ
КАФЕДРА ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ
Специальность (направление): 03.03.02 - физика
ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(бакалаврская работа)

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОЛЕ И g -ФАКТОРЫ В КРИСТАЛЛЕ $LiYF_4:Ce^{3+}$

Работа завершена:

“19” июня 2017 г.  (А.С. Дудалов)

Работа допущена к защите:

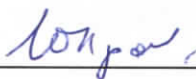
Научный руководитель

к. ф-м. н., доцент,

“19” июня 2017 г.  (О.В. Соловьёв)

Заведующий кафедрой

д. ф-м. н., профессор

“19” июля 2017 г.  (Ю.Н. Прошин)

Казань 2017

Оглавление

Введение.....	3
Глава 1. Кристалл $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$. Обзор литературы: уровни энергии 4f электрона и g-факторы основного дублета иона Ce^{3+}	5
1.1 Структура кристалла LiYF_4	5
1.2 Уровни энергии 4f электрона и g-факторы основного дублета иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4	7
1.3 Несоответствие экспериментальных и рассчитанных в литературе g-факторов основного дублета иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4	12
Глава 2. Модель расчета уровней энергии 4f электрона и g-факторов основного дублета иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4	14
2.1 Модель гамильтониана примесного иона Ce^{3+}	14
2.2 Спин-орбитальное взаимодействие.....	14
2.3 Кристаллическое поле.....	15
2.4 Уровни энергии 4f электрона иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4	17
2.5 g-факторы основного дублета иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4	22
Глава 3. Вычисление уровней энергии 4f электрона и g-факторов иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 и сравнение с экспериментом.....	26
Заключение.....	30
Список литературы.....	31

Введение

Многие диэлектрические кристаллы, допированные ионами редкоземельных элементов, являются рабочими элементами твердотельных лазеров и широко применяются в технике. Например, кристалл LiYF_4 , допированный ионами редкоземельных элементов, находит применения в датчиках, ультрафиолетовых (УФ) лазерах и быстрых сцинтилляторах. Поэтому исследование спектров редкоземельных ионов в данных кристаллах представляет собой большой интерес. При описании спектров часто используется приближение кристаллического поля. Параметры кристаллического поля в некоторых случаях получают с помощью подгонки вычисляемых уровней энергии ионов под экспериментальные данные.

Постановка проблемы:

В настоящее время в литературе отсутствуют достоверные значения параметров кристаллического поля для 4f электрона иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 , что связано в первую очередь с отсутствием надежных измерений значений 4f уровней энергии иона Ce^{3+} . Однако значения g-факторов для основного уровня иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 были измерены в [1] и [2].

В работе [3] были впервые получены аналитические выражения для g-факторов для основного уровня иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 с учетом смешивания мультиплетов $^2F_{5/2}$ и $^2F_{7/2}$ иона Ce^{3+} . Однако удовлетворительного согласия со значениями, измеренными в [1] и [2], добиться не удалось.

Цель работы: Определить параметры кристаллического поля для иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 из сравнения с известными из литературы экспериментальными данными вычисленных 4f уровней энергии иона Ce^{3+} и g-факторов для основного уровня энергии иона Ce^{3+} , вычисленных с учетом

смешивания мультиплетов ${}^2F_{5/2}$ и ${}^2F_{7/2}$ и редуцирования орбитального момента 4f электрона в энергии Зеемана вследствие эффектов ковалентности.

Таким образом, перед проведением расчетов для данного кристалла необходимо получить аналитические выражения для g-факторов основного дублета иона Ce^{3+} в кристаллическом поле тетрагональной S_4 симметрии с учетом смешивания мультиплетов ${}^2F_{5/2}$ и ${}^2F_{7/2}$ и эффекта редукции орбитального момента 4f электрона в энергии Зеемана.

Работа состоит из трех глав. В первой главе производится анализ литературных значений уровней энергии 4f электрона и g-факторов основного дублета иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 . Во второй главе рассматривается влияние кристаллического поля на уровни энергии иона Ce^{3+} . Также выводятся аналитические выражения для g-факторов основного дублета иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 с учетом смешивания мультиплетов ${}^2F_{5/2}$ и ${}^2F_{7/2}$ и редуцирования орбитального момента вследствие эффектов ковалентности. В третьей главе производится варьирование параметров кристаллического поля для получения согласия с литературными экспериментальными данными.

Глава 1. Кристалл $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$. Обзор литературы: уровни энергии 4f электрона и g-факторы основного дублета иона Ce^{3+}

1.1 Структура кристалла LiYF_4

В физике моделью реального твердого тела служит кристаллическая решетка. Она представляет собой бесконечную совокупность узлов в трехмерном пространстве, в каждом из которых находится атом (ион, молекула) вещества. Основным свойством кристаллической решетки является пространственная периодичность, т.е. смещение на вектор

$$\mathbf{R}_{mnk} = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2 + k\mathbf{a}_3, \quad (1.1)$$

(где m, n, k – любые целые числа, $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ – некопланарные базисные вектора) приводит к совмещению решетки с собой.

Для описания решетки удобно ввести понятие элементарной ячейки – параллелепипеда, построенного на векторах $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$. Теперь всю кристаллическую решетку можно построить из элементарной ячейки, путем смещения элементарной ячейки на вектор (1.1). Все элементарные ячейки абсолютно одинаковы, поэтому, описав свойства одной ячейки, мы будем знать свойства всего кристалла. Необходимо отметить, что выбор векторов $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, и, следовательно, элементарной ячейки неоднозначен.

Перейдем к рассмотрению конкретного кристалла – литиево-иттриевого фторида LiYF_4 . Данный кристалл обладает структурой кристалла шеелита с общей формулой ABO_4 , он имеет пространственную группу симметрии $C_{4h}^6 (I4_1/a)$.

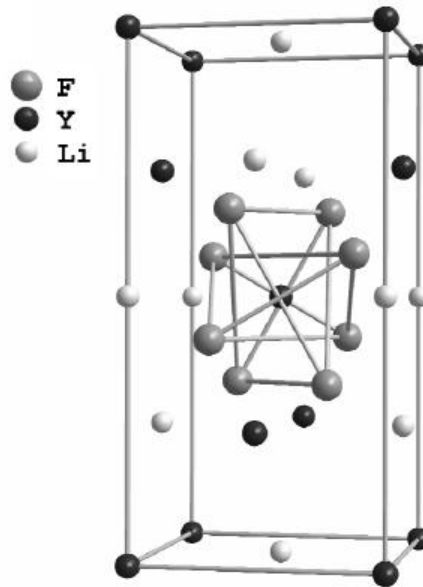


Рис. 1. Тетрагональная ячейка кристалла LiYF_4 . Иттриевые и литиевые узлы расположены в вершинах, на ребрах и на гранях ячейки, один иттриевый узел расположен в центре ячейки, показаны две его координационные сферы – 8 ионов фтора, расположенные в вершинах двух деформированных тетраэдров

Векторы трансляции тетрагональной объемно-центрированной решетки равны $\mathbf{a}_1(a/2, a/2, -c/2)$, $\mathbf{a}_2(a/2, -a/2, c/2)$, $\mathbf{a}_3(-a/2, a/2, c/2)$. Постоянные решетки равны $a = 5.168 \text{ \AA}$, $c = 10.731 \text{ \AA}$. Ионы Y^{3+} находятся в узлах с симметрией S_4 . Ближайшие соседи иона Y^{3+} – четыре иона фтора, образующих деформированный тетраэдр (см. рис.1). Их координаты в кристаллографической системе координат с началом отсчета на ионе Y^{3+} равны $(x \ y \ z)$, $(-x \ -y \ z)$, $(y \ -x \ -z)$, $(-y \ x \ -z)$, где $x=(t-1/2)a$, $y=(1/2-p)a$, $z=-qc$, $p=0.2821$, $t=0.1642$, $q=0.0815$. Межионное расстояние $\text{Y}^{3+} - \text{F}$ составляет $R_1=2.246 \text{ \AA}$. Вторая координационная сфера из ионов фтора с радиусом $R_2=2.293 \text{ \AA}$ также представляет собой деформированный тетраэдр с параметрами $x=ta$, $y=(1/2-p)a$, $z=(q-1/4)c$. Один из тетраэдров вытянут, а второй сжат вдоль оси c кристалла. Каждый ион Li^+ расположен в центре тетраэдра ионов F^- . Ионы Y^{3+} замещаются ионами Ce^{3+} . Электронная конфигурация Ce : $(1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6, 5s^2, 4d^{10}, 5p^6, 6s^2, 4f^1, 5d^1)$. Он содержит 58 электронов. При замещении иона Y^{3+} атом Ce отдает три электрона трем фторам и становится ионом Ce^{3+} с электронной конфигурацией $4f^1$. Ион Ce^{3+} в этом

низкоэнергетическом состоянии имеет один 4f электрон вне замкнутых оболочек. Орбитальный момент 4f электрона $l=3$.

1.2 Уровни энергии 4f электрона и g-факторы основного дублета иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4

В работе [4] авторы сообщают спектры люминесценции высокого разрешения для различных ионов лантаноидов в LiYF_4 и YPO_4 . В частности, измерялся спектр люминесценции $5d \rightarrow 4f$ высокого разрешения кристалла $\text{LiYF}_4: \text{Ce}^{3+}$ 1% при 10К (см. рис. 2).

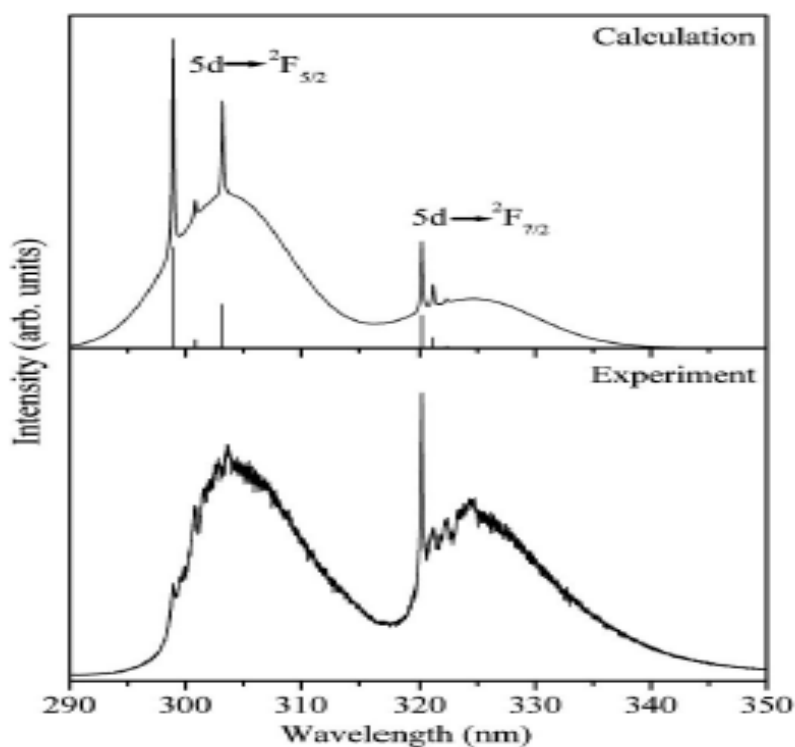


Рис.2. Рассчитанный и измеренный спектры люминесценции $\text{LiYF}_4: \text{Ce}^{3+}$ при 10К. В верхнем спектре полоса даёт информацию о позициях и интенсивностях, рассчитанных для бесфононных линий

В спектре наблюдаются две широкие полосы излучения с наибольшей энергией бесфононных линий на 298.94 и 320.20 нм, что соответствует переходам от 5d уровня к низшим по энергии компонентам состояний ${}^2F_{5/2}$ и ${}^2F_{7/2}$.

Из спектра люминесценции $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$ было определено 4 из 6 возбужденных уровней энергии 4f электрона:

$$[0, 216, \{547\}, 2221, 2316, 2430, \text{ и } \{3160\}]\text{см}^{-1}, \quad (1.2)$$

где прогнозируемые энергии двух ненаблюдаемых уровней указаны в фигурных скобках.

В работе также была выполнена подгонка параметров 4f конфигурации. Получены значения: $\xi = 628\text{см}^{-1}$, $B_0^2 = 316\text{см}^{-1}$, $B_0^4 = [-1150]\text{см}^{-1}$, $B_4^4 = -1264\text{см}^{-1}$, $B_0^6 = [-89]\text{см}^{-1}$, $B_4^6 = -821\text{см}^{-1}$. Параметры, которые были зафиксированы в процессе подгонки, указаны в скобках.

Рис.2 также показывает смоделированный спектр люминесценции $5d \rightarrow 4f$ для $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$. Помимо бесфонных линий спектр также показывает некоторые слабые колебательные линии. Низкая интенсивность высокоэнергичной бесфонной линии в экспериментальном спектре обусловлена резонансной реабсорбцией этих переходов.

В работе [5] измерялся инфракрасный спектр поглощения кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$ 0.5% при 10К.

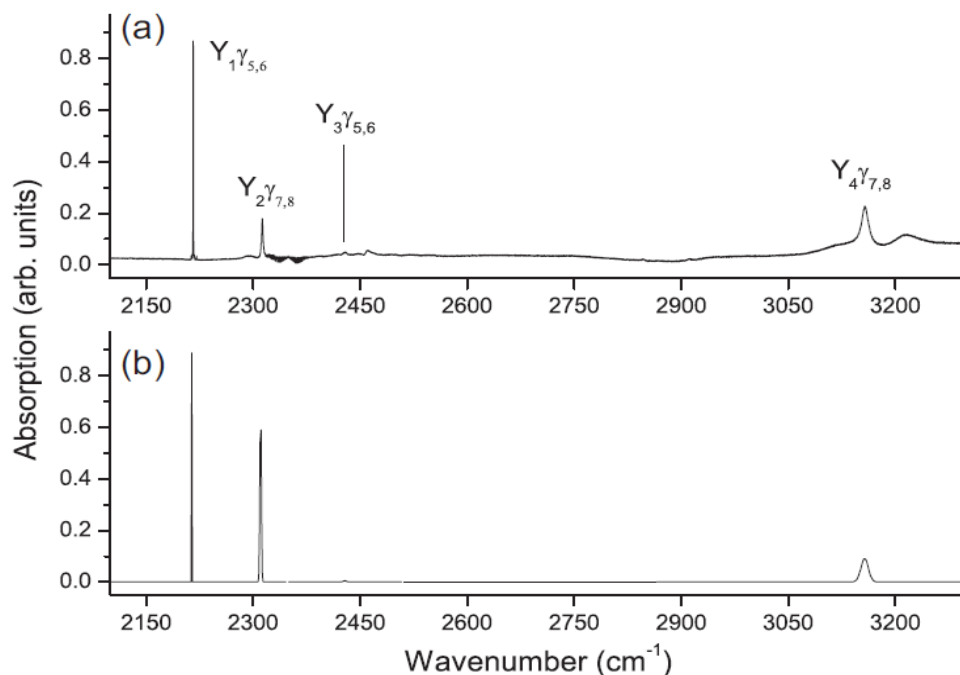


Рис. 3. Измеренный(а) и рассчитанный(б) спектр поглощения кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$

Инфракрасная спектроскопия была использована для определения уровней возбужденного мультиплета ${}^2F_{7/2}$. Как известно, под действием кристаллического поля точечной S_4 группы симметрии мультиплет $J=7/2$ распадется на два состояния (Y_1 и Y_3) симметрии $Y_{5,6}$ и еще два состояния (Y_2 и Y_4) симметрии $Y_{7,8}$. Все четыре ожидаемых перехода отчетливо наблюдаются на рис. 3:

$$[0, \{\text{неизвестный}\}, \{\text{неизвестный}\}, 2216.1, 2312.8, 2428.8, 3157.8] \text{см}^{-1}. \quad (1.3)$$

После авторы через метод наименьших квадратов находят уровни энергии, исходя из уровней энергии $[0, 216, \{\text{неизвестный}\}, 2216.1, 2312.8, 2428.8, 3157.8] \text{см}^{-1}$, где уровень энергии 216см^{-1} взят как известный из [4], и g -факторов из [1]. В итоге получается:

$$[1.5, 213.8, 414.4, 2215.5, 2312.1, 2430.1, 3158.8] \text{см}^{-1}, \quad (1.4)$$

$$g_{\parallel} = 2.751, g_{\perp} = 1.514. \quad (1.5)$$

На наш взгляд, в работе [5] метод наименьших квадратов применялся некорректно, поскольку основной уровень энергии должен иметь фиксированный нулевой уровень.

В работе [1] измерялся электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) иона Ce^{3+} в LiYF_4 на частоте 9.328ГГц . при низких температурах (4.2К). На основе измерения спектра ЭПР были получены следующие значения g -факторов основного дублета конфигурации $4f$ иона Ce^{3+} (1%) в кристалле LiYF_4 :

$$g_{\parallel} = 2.765 \text{ и } g_{\perp} = 1.473. \quad (1.6)$$

Также авторы получили аналитические выражения для g -факторов основного дублета иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 . При их выводе гамильтониан кристаллического поля для тетрагональной симметрии (S_4) представлялся в виде:

$$\hat{H}_{cry} = B_2^0 \hat{O}_2^0 + B_4^0 \hat{O}_4^0 + B_4^4 \hat{O}_4^4 + B_6^0 \hat{O}_6^0 + B_6^4 \hat{O}_6^4 + B_6^6 \hat{O}_6^6,$$

где \hat{O}_n^m – спиновые операторы, B_n^m - константы. Стоит отметить, что в данной работе совершена ошибка: в данной симметрии, на самом деле, отсутствует

проекция с $m=6$, то есть в гамильтониане должно отсутствовать слагаемое $B_6^6 \hat{O}_6^6$.

В итоге g -факторы основного дублета иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 без учета смешивания мультиплетов ${}^2F_{5/2}$ и ${}^2F_{7/2}$ имеют вид:

$$g_{\parallel} = g_L(8\cos^2\theta - 3),$$

$$g_{\perp} = g_L|2\sqrt{5}\cos\theta\sin\theta|,$$

где $g_L=6/7$ – фактор Ланде для $J=5/2$. Лучший результат получается при $\theta=28^\circ$:

$$g_{\parallel} = 2.774, g_{\perp} = 1.590. \quad (1.7)$$

Авторы предполагают, что причина отклонения от эксперимента в возможной примеси состояния $|7/2, \pm 7/2\rangle$ через оператор \hat{O}_6^6 , но, как мы отметили выше, такого быть не может.

В работе [2] измерялся электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) иона Ce^{3+} в LiYF_4 на частоте 9.3ГГц. при температурах 5-25К. На основе измерения спектра ЭПР были получены следующие значения g -факторов основного уровня конфигурации $4f$ иона Ce^{3+} (0.1%) в кристалле LiYF_4 :

$$g_{\parallel} = 2.737 \text{ и } g_{\perp} = 1.475. \quad (1.8)$$

В работе [3] производился расчет g -факторов основного Крамерсового дублета иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 с учетом смешивания мультиплетом ${}^2F_{5/2}$ и ${}^2F_{7/2}$. Конечные формулы для g -факторов имеют вид:

$$g_{\parallel} = \frac{2}{7N^2} \left(15 - 9|\alpha|^2 + 20|\beta|^2 - 12|\gamma|^2 - \sqrt{6}(\beta + \beta^*) - \sqrt{10}(\alpha^*\gamma + \alpha\gamma^*) \right),$$

$$g_{\perp} = \frac{2}{7N^2} |6\sqrt{5}\alpha + \sqrt{30}\alpha\beta + \sqrt{2}\gamma - 16\sqrt{3}\beta\gamma|.$$

Наилучший результат, который дают данные формулы:

$$g_{\parallel} = 2.846 \text{ и } g_{\perp} = 1.552. \quad (1.9)$$

Результат получен при следующих параметрах кристаллического поля: $B_0^2 = 360, B_0^4 = -1400, B_0^6 = -67.2, B_4^4 = -1240 + i \cdot 751, B_4^6 = -1095 + i \cdot 458$.

Автор считает, что расхождение с экспериментом, возможно, связано с эффектами ковалентности иона Ce^{3+} .

В работе [6] вычисляются низкотемпературные спектры поглощения иона Ce^{3+} в LiYF_4 и сравниваются с результатами экспериментальных данных. В итоге авторы получают уровни энергий 4f электрона и g-факторы основного состояния:

$$[0, 242, 514, 2222, 2320, 2432, 3121]\text{см}^{-1}, \quad (1.10)$$

$$g_{\parallel} = 2.846 \text{ и } g_{\perp} = 1.552.$$

В работе [7] производится микроскопическое моделирование колебательной структуры в спектре люминесценции $5d \rightarrow 4f$ в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$. Автор определяет 3 из 6 возбужденных уровня энергии:

$$[0, \text{неизвестный}, 514, 2222, 2320, \text{неизвестный}, \text{неизвестный}]\text{см}^{-1}. \quad (1.11)$$

Отмечается, что в экспериментальном спектре люминесценции полоса, отвечающая переходам на подуровни основного терма ${}^2F_{5/2}$ конфигурации 4f иона Ce^{3+} , не обладает различимой тонкой структурой, поэтому невозможно подтвердить наличие 4f уровня с энергией 514 см^{-1} .

Также автор показывает, что два значения 4f уровней энергии, представленных в [4], 216 см^{-1} и 2430 см^{-1} , не верны: соответствующие пики в измеренном спектре должны быть отнесены к колебательным максимумам, а не к бесфононным линиям. Автор считает, что даже если 2-й и 6-й 4f уровни кристаллического поля случайно имеют энергии близкие к значениям, приведенным выше, то это не противоречиво, так как соответствующие электронно-дипольные переходы от нижнего состояния 5d иона Ce^{3+} имеют слишком малые относительные интенсивности, выявленные в спектре 5d-4f люминесценции в $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$.

Автором рассчитываются g-фактора для основного дублета 4f состояния иона Ce^{3+} :

$$g_{\parallel} = 2.846 \text{ и } g_{\perp} = 1.552.$$

Автор приходит к выводу, что ни один разумный набор 4f параметров кристаллического поля не может точно соответствовать двум значениям g-факторов, приведенным выше.

1.3. Несоответствие экспериментальных и рассчитанных в литературе g-факторов основного дублета иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4

Подведем итог обзора литературы из предыдущего параграфа и сравним измеренные и рассчитанные в различных работах g-факторы основного дублета иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4

Табл. 1. g-факторы основного дублета иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 , взятые из литературы

g-факторы	g_{\parallel}	g_{\perp}
Эксперимент [2] (1.8)	2.737	1.475
Эксперимент [1] (1.6)	2.765	1.473
Расчет [5] (1.5)	2.751	1.514
Расчет [1] (1.7) (без учёта смешивания мультиплетов)	2.774	1.590
Расчет [3] (1.9) (с учётом смешивания мультиплетов)	2.846	1.552

Напомним, что результат работы [5] не вполне корректен из-за ошибки в применении метода наименьших квадратов при варьировании параметров кристаллического поля. Кроме того, в работе [5] в результате подгонки под эксперимент были получены слишком большие значения параметров кристаллического поля B_4^6 и B_{-4}^6 (по модулю порядка 2000 см^{-1}), что не представляется разумным (см. также обсуждение в [3]). Видно, что в работах

[1] и [3] с результатами (1.7) и (1.9) существует проблема в том, что удается неплохо сделать подгонку для одного g -фактора, однако второй g -фактор уже не сходится с экспериментом.

Рассчитаем для каждой работы выражение, которое покажет отклонение от эксперимента:

$$U = |g_{\parallel}^{exp} - g_{\parallel}^{theor}| + |g_{\perp}^{exp} - g_{\perp}^{theor}|.$$

Рассчитанные значения g -факторов	U, эксперимент из [1] (1.6)	U, эксперимент из [2] (1.8)
(1.7) из [1]	0.126	0.153
(1.9) из [3]	0.158	0.186

В итоге мы видим, что в литературе существует существенное расхождение между экспериментальными и рассчитанными g -факторами основного дублета иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 .

Глава 2. Модель расчета уровней энергии и g-факторов иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4

2.1 Модель гамильтониана примесного иона Ce^{3+}

Гамильтониан иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 запишем в виде:

$$\hat{H} = \hat{H}_{FI} + \hat{H}_{SO} + \hat{H}_{CF},$$

где часть гамильтониана свободного иона без спин-орбитального взаимодействия

$$\hat{H}_{FI} = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} = \hat{H}_0 + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{e-e}.$$

В рамках одноконфигурационного приближения \hat{H}_0 можно не рассматривать, так как \hat{H}_0 не может расщепить конфигурацию, а лишь смещает её. Кроме того, поскольку на незаполненной оболочке иона Ce^{3+} находится один электрон, можно также не рассматривать кулоновское взаимодействие электронов \hat{H}_{e-e} (для данной конфигурации существует всего один терм $-^2F$).

Таким образом, будем рассматривать эффективный гамильтониан иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 :

$$\hat{H}_{eff} = \hat{H}_{SO} + \hat{H}_{CF}. \quad (2.1)$$

2.2 Спин-орбитальное взаимодействие

Гамильтониан спин-орбитального взаимодействия представляется в виде:

$$\hat{H}_{SO} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \hat{\mathbf{s}}_i \hat{\mathbf{l}}_i = \xi \hat{\mathbf{s}} \hat{\mathbf{l}}, \quad (2.2)$$

где ξ – константа спин-орбитального взаимодействия, \mathbf{s} и \mathbf{l} – спиновый и орбитальный момент 4f электрона.

Покажем, как вычисляются матричные элементы гамильтониана спин-орбитального взаимодействия. Для этого удобнее представить гамильтониан в виде:

$$\hat{H}_{SO} = \frac{\xi}{2} (\hat{J}^2 - \hat{S}^2 - \hat{L}^2),$$

так как $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$.

Тогда матричные элементы гамильтониана спин-орбитального взаимодействия представляются в виде:

$$\langle J, J_z | \hat{H}_{SO} | J, J_z' \rangle = \delta_{J_z J_z'} \frac{\xi}{2} (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)). \quad (2.3)$$

2.3 Кристаллическое поле

Начиная с 1929 г. ряд авторов отмечает, что на парамагнитные свойства иона должны сильно влиять его электростатические взаимодействия с окружающей средой. Эти взаимодействия могут быть описаны введением потенциала электростатического поля, которое действует на электроны парамагнитного иона со стороны соседних атомов или ионов (лигандов). Ван Флек и Бете заложили основы количественного описания этих взаимодействий, развивая теорию, которая сейчас известна как теория кристаллического поля.

Гамильтониан кристаллического взаимодействия может быть записан в виде:

$$\hat{H}_{CF} = \sum_j e\varphi(r_j) = \sum_j e \frac{q_L j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|},$$

где $\varphi(r_j)$ – кулоновский потенциал от всех ионов кристаллической решетки, j – номер лиганда, q_L – заряд лиганда, $(\mathbf{R}, \Theta, \Phi)$ – координаты лиганда, (r, θ, φ) – координаты электрона (начало координат на ядре церия).

Если не происходит перекрывания электронных облаков с соседними ионами, то $\varphi(r_j)$ удовлетворяет уравнению Лапласа: $\Delta_j \varphi(r_j) = 0$ (если перекрывание происходит, то $\Delta_j \varphi(r_j) = 4\pi\rho$, где ρ – электронная плотность соседних ионов).

Тогда мы можем разложить потенциал в ряд по сферическим гармоникам, принимая во внимание, что $R > r$:

$$\hat{H}_{CF} = \sum_j e^2 q_{Lj} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k \frac{r^k}{R_j^{k+1}} \frac{4\pi}{(2k+1)} Y_{k,q}(\Theta_j, \Phi_j) Y_{k,q}^*(\theta, \varphi).$$

Фазу сферических функций определим так: $Y_{k,q}^* = (-1)^q Y_{k,-q}$. Перепишем гамильтониан, учитывая $C_q^k = \sqrt{\frac{4\pi}{(2k+1)}} Y_{k,q}$, в виде:

$$\hat{H}_{CF} = \sum_j e^2 q_{Lj} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k \frac{r^k}{R_j^{k+1}} \sqrt{\frac{4\pi}{(2k+1)}} C_q^k(\Theta_j, \Phi_j) Y_{k,q}^*(\theta, \varphi).$$

Позже нам понадобятся матричные элементы оператора H_{CF} на одноэлектронных функциях, поэтому рассчитаем их.

$$\begin{aligned} & \langle n, l, m, \sigma | \hat{H}_{CF} | n, l, m', \sigma' \rangle = \\ & = \delta_{\sigma, \sigma'} \sum_j e^2 q_{Lj} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k \sqrt{\frac{4\pi}{(2k+1)}} C_q^k(\Theta_j, \Phi_j) \frac{\langle r^k \rangle}{R_j^{k+1}} \int Y_{l,m}(\theta, \varphi) Y_{k,q}^*(\theta, \varphi) Y_{l,m}(\theta, \varphi) d\Omega, \end{aligned}$$

где $\langle r^k \rangle = \int r^{k+2} |R_{nl}(r)|^2 dr$.

Принимая во внимание, что

$$\begin{aligned} B_q^k &= e^2 \langle r^k \rangle \sum_j \frac{q_{Lj} C_q^k(\Theta_j, \Phi_j)}{R_j^{k+1}}, \\ \int Y_{l,m}(\theta, \varphi) Y_{k,q}^*(\theta, \varphi) Y_{l,m'}^*(\theta, \varphi) d\Omega &= \\ &= (-1)^m \sqrt{\frac{(2k+1)}{4\pi}} (2l+1) \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m & q & m' \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

получим:

$$\begin{aligned} & \langle n, l, m, \sigma | \hat{H}_{CF} | n, l, m', \sigma' \rangle \\ & = \delta_{\sigma, \sigma'} (-1)^m (2l+1) \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m & q & m' \end{pmatrix} B_q^k. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Здесь B_q^k – параметры кристаллического поля, которые, в силу соотношения $Y_{k,q}^* = (-1)^q Y_{k,-q}$, удовлетворяют соотношению $B_q^{k*} = (-1)^q B_{-q}^k$. Параметры

кристаллического поля находятся в настоящей работе путем подгонки к экспериментальным уровням энергии и g-факторам.

Мы рассматривает $4f^1$ конфигурацию, то есть орбитальный момент $l=3$. И поэтому тут не придётся вычислять бесконечную сумму по k , так как $3j$ -символы накладывают ограничение на значение k : $2l \geq k$. Следовательно, что $k \leq 6$.

Также из свойств $3j$ -символа следует, что $k + l + l$ должно быть четным, тогда получаем, что k – четное. Нас интересуют не абсолютные сдвиги уровней энергии, а лишь их расщепления в кристаллическом поле, поэтому можно опустить член с $k=0$ в разложении. В итоге k имеет всего три значения: 2, 4, 6. Сразу заметим, что существует еще одно ограничение, накладываемое $3j$ -символами: $m = m' + q$, иначе $3j$ -символ равен нулю.

2.4 Уровни энергии $4f$ электрона иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4

Выберем за базис собственные функции спин-орбитального взаимодействия $|J, J_z\rangle$. Тогда, если принять во внимание смешивание мультиплетом ${}^2F_{5/2}$ и ${}^2F_{7/2}$, то нам придется рассчитать матрицу 14×14 , так как у $J=5/2$ шесть проекций, а у $J=7/2$ – восемь.

Рассчитать матричные элементы спин-орбитального гамильтониана не составит труда, а для расчёта матричных элементов гамильтониана кристаллического взаимодействия лучше перейти от базиса спин-орбитального взаимодействия $|J, J_z\rangle$ к одноэлектронным волновым функциям $|m, \sigma\rangle$, где m и σ – магнитное и спиновое квантовое число $4f$ электрона.

Выполним данный переход. Переход возможно выполнить таким образом:

$$|j_1 j_2 j_3 m_3\rangle = \sum_{m_1, m_2} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j_3 m_3 \rangle |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle,$$

где $\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j_3 m_3 \rangle$ – коэффициенты Клебша-Гордона. Они могут быть выражены через $3j$ -символы:

$$\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j_3 m_3 \rangle = (-1)^{j_1 - j_2 + m_3} \sqrt{2j_3 + 1} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & -m_3 \end{pmatrix}.$$

Представим эти формулы для наших обозначений:

$$|L, S, J, J_z\rangle = \sum_{m_L, m_S} \langle L S m_L m_S | L S J J_z \rangle |L, S, m_L, m_S\rangle,$$

$$\langle L S m_L m_S | L S J J_z \rangle = (-1)^{L - S + J_z} \sqrt{2J + 1} \begin{pmatrix} L & S & J \\ m_L & m_S & -J_z \end{pmatrix}. \quad (2.5)$$

Из 3j-символа сразу следует ограничение на m_L и m_S : $m_L + m_S = J_z$.

Для начала разложим все волновые функции с $J=5/2$, то есть $|5/2, J_z\rangle$. J_z изменяется от $-5/2$ до $5/2$ через единицу. Также вспомним, что для 4f электрона $s=1/2$ и $l=3$. Здесь m_S имеет всего два значения: $1/2$ и $-1/2$, а m_L изменяется от -3 до 3 через единицу.

Покажем для $J_z = -5/2$. Из соотношения $m_L + m_S = -5/2$ сразу следует, что в сумме по m_L и m_S останется лишь два слагаемых: при $m_S = -1/2$ $m_L = -5/2 + 1/2 = -2$, а при $m_S = 1/2$ $m_L = -5/2 - 1/2 = -3$. Получим:

$$\left| 3, \frac{1}{2}, \frac{5}{2}, -\frac{5}{2} \right\rangle = a \left| 3, \frac{1}{2}, -3, \frac{1}{2} \right\rangle + b \left| 3, \frac{1}{2}, -2, -\frac{1}{2} \right\rangle,$$

где

$$a = \langle 3, \frac{1}{2}, -3, \frac{1}{2} | 3, \frac{1}{2}, \frac{5}{2}, -\frac{5}{2} \rangle = \sqrt{6} \begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & \frac{5}{2} \\ -3 & \frac{1}{2} & \frac{5}{2} \end{pmatrix} = -\sqrt{\frac{6}{7}},$$

$$b = \langle 3, \frac{1}{2}, -2, -\frac{1}{2} | 3, \frac{1}{2}, \frac{5}{2}, -\frac{5}{2} \rangle = \sqrt{6} \begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & \frac{5}{2} \\ -2 & -\frac{1}{2} & \frac{5}{2} \end{pmatrix} = \sqrt{\frac{1}{7}}.$$

В итоге получаем:

$$\left| 3, \frac{1}{2}, \frac{5}{2}, -\frac{5}{2} \right\rangle = -\sqrt{\frac{6}{7}} \left| 3, \frac{1}{2}, -3, \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{7}} \left| 3, \frac{1}{2}, -2, -\frac{1}{2} \right\rangle.$$

Далее мы немного сократим запись, убирая значения L и S и используя для m_S “+” или “-” вместо $1/2$ или $-1/2$, соответственно:

$$\left| \frac{5}{2}, -\frac{5}{2} \right\rangle = -\sqrt{\frac{6}{7}} \left| -3, + \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{7}} \left| -2, - \right\rangle.$$

Аналогичным образом вычисляются другие волновые функции. Здесь мы приведем лишь конечный результат:

$$\left| \frac{5}{2}, \pm \frac{5}{2} \right\rangle = \pm \sqrt{\frac{1}{7}} \left| \pm 2, \pm \right\rangle \mp \sqrt{\frac{6}{7}} \left| \pm 3, \mp \right\rangle,$$

$$\left| \frac{5}{2}, \pm \frac{3}{2} \right\rangle = \pm \sqrt{\frac{2}{7}} \left| \pm 1, \pm \right\rangle \mp \sqrt{\frac{5}{7}} \left| \pm 2, \mp \right\rangle,$$

$$\left| \frac{5}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle = \pm \sqrt{\frac{3}{7}} \left| 0, \pm \right\rangle \mp \sqrt{\frac{4}{7}} \left| \pm 1, \mp \right\rangle,$$

$$\left| \frac{7}{2}, \pm \frac{7}{2} \right\rangle = - \left| \pm 3, \pm \right\rangle,$$

$$\left| \frac{7}{2}, \pm \frac{5}{2} \right\rangle = -\sqrt{\frac{6}{7}} \left| \pm 2, \pm \right\rangle - \sqrt{\frac{1}{7}} \left| \pm 3, \mp \right\rangle,$$

$$\left| \frac{7}{2}, \pm \frac{3}{2} \right\rangle = -\sqrt{\frac{5}{7}} \left| \pm 1, \pm \right\rangle - \sqrt{\frac{2}{7}} \left| \pm 2, \mp \right\rangle,$$

$$\left| \frac{7}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle = -\sqrt{\frac{4}{7}} \left| 0, \pm \right\rangle - \sqrt{\frac{3}{7}} \left| \pm 1, \mp \right\rangle. \quad (2.6)$$

Чтобы найти все уровни иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 нам необходимо диагонализировать нашу матрицу 14×14 и её собственные значения и будут необходимыми нам уровни энергии. Все 196 элементов матрицы нет необходимости выписывать по двум причинам:

1. при расчете оказывается, что значительная часть матричных элементов оказывается равной нулю. Также заметим, что оказывается возможным разбить матрицу на четыре непересекающихся блока: 2 блока – две матрицы 4×4 и 2 блока – две матрицы 3×3 .
2. согласно теореме Крамера в системе с полуцелым спином и гамильтонианом, инвариантным к операции изменения направления времени,

любое энергетическое состояние является, по крайней мере, дважды вырожденным. Наша система удовлетворяет этим условиям, следовательно, после диагонализации мы получим не 14, а 7 уровней энергии. Обе матрицы 4x4 дают одинаковые наборы из 4-х уровней энергии, и обе матрицы 3x3 дают одинаковые наборы из 3-х уровней энергии. Поэтому нам достаточно привести тут матричные элементы одной из двух матриц 4x4 и одной из двух матриц 3x3. Покажем весь расчет одного из элементов матрицы. Из формул (2.3) и (2.6) получаем:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \left| \hat{H}_{eff} \right| \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \right\rangle &= \left\langle \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \left| \hat{H}_{So} \right| \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \right\rangle + \left\langle \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \left| \hat{H}_{CF} \right| \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \right\rangle = \\ &= \frac{\xi}{2} \left(\frac{5}{2} \left(\frac{5}{2} + 1 \right) - 3(3 + 1) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \right) + \frac{1}{7} \langle 2, + | \hat{H}_{CF} | 2, + \rangle \\ &\quad - \frac{\sqrt{6}}{7} \langle 2, + | \hat{H}_{CF} | 3, - \rangle - \frac{\sqrt{6}}{7} \langle 3, - | \hat{H}_{CF} | 2, + \rangle + \frac{6}{7} \langle 3, - | \hat{H}_{CF} | 3, - \rangle. \end{aligned}$$

Прежде чем считать далее, необходимо понять какие значения могут иметь q в формуле (2.4), а для этого удобнее вычислять матричные элементы по отдельности:

1. $\langle 2, + | \hat{H}_{CF} | 2, + \rangle$. Так как для данного матричного элемента $m=m'=2$, то $q=0$. Согласно формуле (2.4) получим:

$$\begin{aligned} \langle 2, + | \hat{H}_{CF} | 2, + \rangle &= (-1)^2 (2 \cdot 3 + 1) \sum_{k=2,4}^6 \begin{pmatrix} 3 & k & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3 & k & 3 \\ -2 & 0 & 2 \end{pmatrix} B_0^k = \\ &= 7 \left(0 \cdot B_0^2 - \frac{1}{33} B_0^4 + \frac{10}{1001} B_0^6 \right). \end{aligned}$$

2. $\langle 2, + | \hat{H}_{CF} | 3, - \rangle = 0, \langle 3, - | \hat{H}_{CF} | 2, + \rangle = 0$ из-за $\delta_{\sigma, \sigma'} = 0$.

3. $\langle 3, - | \hat{H}_{CF} | 3, - \rangle$. Для данного матричного элемента $m=m'=3$, то $q=0$. Согласно формуле (2.4) получим:

$$\begin{aligned}
& \langle 3, - | \hat{H}_{CF} | 3, - \rangle \\
&= (-1)^3 (2 \cdot 3 + 1) \sum_{k=2,4}^6 \begin{pmatrix} 3 & k & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3 & k & 3 \\ -3 & 0 & 3 \end{pmatrix} B_0^k = \\
&= -7 \left(\frac{1}{21} B_0^2 - \frac{1}{77} B_0^4 + \frac{10}{6006} B_0^6 \right).
\end{aligned}$$

Объединим:

$$\left\langle \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \middle| \hat{H}_{eff} \middle| \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \right\rangle = -2\xi - \frac{2}{7} B_0^2 + \frac{1}{21} B_0^4.$$

Теперь приведем конечные выражения для матричных элементов одной из матриц 4x4:

$$\begin{aligned}
\left\langle \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \middle| \hat{H} \middle| \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \right\rangle &= -2\xi - \frac{6}{21} B_0^2 + \frac{1}{21} B_0^4, \\
\left\langle \frac{5}{2}, -\frac{3}{2} \middle| \hat{H} \middle| \frac{5}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle &= -2\xi + \frac{2}{35} B_0^2 - \frac{1}{7} B_0^4, \\
\left\langle \frac{7}{2}, \frac{5}{2} \middle| \hat{H} \middle| \frac{7}{2}, \frac{5}{2} \right\rangle &= \frac{3}{2} \xi - \frac{1}{21} B_0^2 - \frac{13}{77} B_0^4 + \frac{25}{429} B_0^6, \\
\left\langle \frac{7}{2}, -\frac{3}{2} \middle| \hat{H} \middle| \frac{7}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle &= \frac{3}{2} \xi + \frac{1}{7} B_0^2 - \frac{3}{77} B_0^4, \\
\left\langle \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \middle| \hat{H} \middle| \frac{5}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle &= \frac{\sqrt{14}}{21} B_4^4, \\
\left\langle \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \middle| \hat{H} \middle| \frac{7}{2}, \frac{5}{2} \right\rangle &= -\frac{\sqrt{6}}{21} B_0^2 + \frac{10\sqrt{6}}{231} B_0^4 - \frac{5\sqrt{6}}{429} B_0^6, \\
\left\langle \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \middle| \hat{H} \middle| \frac{7}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle &= \frac{4\sqrt{35}}{231} B_4^4 - \frac{10\sqrt{7}}{143} B_4^6, \\
\left\langle \frac{5}{2}, -\frac{3}{2} \middle| \hat{H} \middle| \frac{7}{2}, \frac{5}{2} \right\rangle &= -\frac{8\sqrt{21}}{231} B_{-4}^4 - \frac{10\sqrt{105}}{429} B_{-4}^6, \\
\left\langle \frac{5}{2}, -\frac{3}{2} \middle| \hat{H} \middle| \frac{7}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle &= \frac{\sqrt{10}}{35} B_0^2 + \frac{8\sqrt{10}}{231} B_0^4 - \frac{5\sqrt{10}}{143} B_0^6, \\
\left\langle \frac{7}{2}, \frac{5}{2} \middle| \hat{H} \middle| \frac{7}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle &= \frac{\sqrt{210}}{77} B_4^4 + \frac{5\sqrt{42}}{429} B_4^6. \tag{2.7}
\end{aligned}$$

Матричные элементы матриц 3x3 вычисляются аналогично. Диагонализируя эти матрицы, мы получим 7 уровней энергии, каждый из которых вырожден

дважды согласно теореме Крамерса. К сожалению, мы не можем получить аналитические выражения для энергий, ввиду их сложности, поэтому мы вначале должны задать 4f параметры, а после получим численные значения для энергий 4f электрона. Все это мы делали с помощью программы, написанной в программе MATLAB. Расчет уровней энергии проводится в Главе 3.

2.5 g-факторы основного дублета иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4

Мы хотим определить аналитические выражения для g-факторов основного Крамерсова дублета иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 с учётом смешивания мультиплетов ${}^2F_{5/2}$ и ${}^2F_{7/2}$, принимая во внимание редуцирование орбитального момента в силу эффектов ковалентности. А так как наибольший вклад в волновые функции основного Крамерсова дублета вносят состояния $|\frac{5}{2}, \pm \frac{5}{2}\rangle$, то мы можем утверждать, что после диагонализации матрицы гамильтониана волновые функции основного Крамерсова дублета иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 получаются в виде разложений:

$$|\Psi_1\rangle = \frac{1}{N} \left\{ \left| \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \right\rangle + \alpha \left| \frac{5}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle + \beta \left| \frac{7}{2}, -\frac{5}{2} \right\rangle + \gamma \left| \frac{7}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle \right\},$$

$$|\Psi_2\rangle = \hat{\theta} |\Psi_1\rangle = \frac{1}{N} \left\{ \left| \frac{5}{2}, -\frac{5}{2} \right\rangle + \alpha^* \left| \frac{5}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle - \beta^* \left| \frac{7}{2}, -\frac{5}{2} \right\rangle - \gamma^* \left| \frac{7}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle \right\}.$$

где $N = \sqrt{1 + |\alpha|^2 + |\beta|^2 + |\gamma|^2}$ и $\hat{\theta}$ - оператор обращения времени.

Далее рассматриваем энергию Зеемана с учётом редуцирования орбитального момента вследствие ковалентности:

$$\hat{H}_{Ze} = \mu_B (2\hat{\mathbf{s}} + k\hat{\mathbf{l}})\mathbf{H}, \quad (2.8)$$

где $\mathbf{H}=(H_x, H_y, H_z)$ – магнитное поле, k – коэффициент редукции.

С другой стороны, для Крамерсова дублета энергия Зеемана может быть выражена через эффективные спиновые операторы:

$$\hat{H}_{Ze} = \mu_B g_{\parallel} \hat{S}_z^{eff} H_z + \mu_B g_{\perp} (\hat{S}_x^{eff} H_x + \hat{S}_y^{eff} H_y), \quad (2.9)$$

где g_{\parallel} и g_{\perp} - g-факторы, когда магнитное поле направлено параллельно и перпендикулярно тетрагональной оси z, соответственно.

Рассчитаем матричные элементы $\langle \Psi_1 | \hat{H}_{Ze} | \Psi_1 \rangle$ и $\langle \Psi_1 | \hat{H}_{Ze} | \Psi_2 \rangle$. Для этого представим волновые функции $|\Psi_1\rangle$ и $|\Psi_2\rangle$ с учетом формул (2.6), в виде:

$$|\Psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{7N}} \{ |2, +\rangle - \sqrt{6}|3, -\rangle + \alpha(-\sqrt{2}|-1, -\rangle + \sqrt{5}|-2, +\rangle) - \beta(\sqrt{6}|2, +\rangle + |+3, -\rangle) - \gamma(\sqrt{5}|-1, -\rangle + \sqrt{2}|-2, +\rangle) \},$$

$$|\Psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{7N}} \{ -|-2, -\rangle + \sqrt{6}|-3, +\rangle + \alpha^*(\sqrt{2}|1, +\rangle - \sqrt{5}|2, -\rangle) + \beta^*(\sqrt{6}|-2, -\rangle + |-3, +\rangle) + \gamma^*(\sqrt{5}|1, +\rangle + \sqrt{2}|+2, -\rangle) \}.$$

Сначала рассчитаем $\langle \Psi_1 | \hat{H}_{Ze} | \Psi_1 \rangle$:

$$\langle \Psi_1 | \hat{H}_{Ze} | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | \mu_B(2\mathbf{S} + k\mathbf{L})\mathbf{H} | \Psi_1 \rangle$$

и в тоже время

$$\langle \Psi_1 | \hat{H}_{Ze} | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | \mu_B g_{\parallel} S_z^{eff} H_z + \mu_B g_{\perp} (S_x^{eff} H_x + S_y^{eff} H_y) | \Psi_1 \rangle.$$

Чтобы получить g_{\parallel} , положим $H_x=H_y=0$, тогда

$$\langle \Psi_1 | \hat{H}_{Ze} | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | \mu_B(2\hat{S}_z + k\hat{L}_z)H_z | \Psi_1 \rangle \quad (2.10)$$

и

$$\langle \Psi_1 | \hat{H}_{Ze} | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | \mu_B g_{\parallel} \hat{S}_z^{eff} H_z | \Psi_1 \rangle. \quad (2.11)$$

Из (2.11), учитывая, что

$$\langle m^{\sigma} | \hat{S}_z | m'^{\sigma'} \rangle = \sigma' \delta_{mm'} \delta_{\sigma\sigma'},$$

$$\langle m^{\sigma} | \hat{L}_z | m'^{\sigma'} \rangle = m' \delta_{mm'} \delta_{\sigma\sigma'}$$

получим:

$$\langle \Psi_1 | \hat{H}_{Ze} | \Psi_1 \rangle = \frac{\mu_B H_z}{7N^2} \left\{ \sqrt{2} \left(\sqrt{3}(\beta + \beta^*) + \sqrt{5}(\alpha^* \gamma + \alpha \gamma^*) \right) (k - 2) + (5|\beta|^2 - 3|\gamma|^2)(1 + 3k) + (3|\alpha|^2 - 5)(1 - 4k) \right\}. \quad (2.12)$$

Из (2.12), учитывая, что

$$\hat{S}_z^{eff} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

то есть $\langle \Psi_1 | \hat{S}_z^{eff} | \Psi_1 \rangle = \frac{1}{2}$, получаем

$$\langle \Psi_1 | \mu_B g_{||} \hat{S}_z^{eff} H_z | \Psi_1 \rangle = \frac{\mu_B g_{||} H_z}{2}. \quad (2.13)$$

Соединяя (2.13) и (2.14), получим

$$g_{||} = \frac{2}{7N^2} \left\{ \sqrt{2} \left(\sqrt{3}(\beta + \beta^*) + \sqrt{5}(\alpha^* \gamma + \alpha \gamma^*) \right) (k - 2) + (5|\beta|^2 - 3|\gamma|^2)(1 + 3k) + (3|\alpha|^2 - 5)(1 - 4k) \right\}.$$

Теперь рассчитаем $\langle \Psi_1 | H_{Ze} | \Psi_2 \rangle$. Чтобы найти g_{\perp} , положим $H_z = 0$. Тогда гамильтониан зеэмановской энергии представляется в виде:

$$\hat{H}_{Ze} = \mu_B \{ (\hat{S}_x + k\hat{L}_x) H_x + (\hat{S}_y + k\hat{L}_y) H_y \}.$$

Также учитывая, что $\hat{S}_+ = \hat{S}_x + i\hat{S}_y$ и $\hat{S}_- = \hat{S}_x - i\hat{S}_y$, представим гамильтониан в виде:

$$\hat{H}_{Ze} = \frac{\mu_B}{2} \{ (\hat{S}_+ + k\hat{L}_+) (H_x - iH_y) + (\hat{S}_- + k\hat{L}_-) (H_x + iH_y) \}. \quad (2.14)$$

Принимая во внимание, что

$$\begin{aligned} \langle m^\sigma | \hat{S}_+ | m'^{\sigma'} \rangle &= \langle m^\sigma | \sqrt{s(s+1) - \sigma'(\sigma'+1)} | m'^{\sigma'+1} \rangle \\ &= \sqrt{s(s+1) - \sigma'(\sigma'+1)} \delta_{mm'} \delta_{\sigma, \sigma'+1}, \\ \langle m^\sigma | \hat{S}_- | m'^{\sigma'} \rangle &= \langle m^\sigma | \sqrt{s(s+1) - \sigma'(\sigma'-1)} | m'^{\sigma'-1} \rangle \\ &= \sqrt{s(s+1) - \sigma'(\sigma'-1)} \delta_{mm'} \delta_{\sigma, \sigma'-1}, \\ \langle m^\sigma | \hat{L}_+ | m'^{\sigma'} \rangle &= \langle m^\sigma | \sqrt{l(l+1) - m'(m'+1)} | (m'+1)^{\sigma'} \rangle \\ &= \sqrt{l(l+1) - m'(m'+1)} \delta_{m, m'+1} \delta_{\sigma \sigma'}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle m^\sigma | \hat{L}_- | m'^{\sigma'} \rangle &= \langle m^\sigma | \sqrt{l(l+1) - m'(m'-1)} | (m'-1)^{\sigma'} \rangle \\ &= \sqrt{l(l+1) - m'(m'-1)} \delta_{m, m'-1} \delta_{\sigma\sigma'},\end{aligned}$$

получим

$$\begin{aligned}\langle \Psi_1 | \hat{S}_+ | \Psi_2 \rangle &= \frac{2}{7N^2} \{-\sqrt{5}\alpha^* + \sqrt{30}\alpha^*\beta^* + \sqrt{2}\gamma^* - 2\sqrt{3}\beta^*\gamma^*\}, \\ \langle \Psi_1 | \hat{S}_- | \Psi_2 \rangle &= 0, \\ \langle \Psi_1 | \hat{L}_+ | \Psi_2 \rangle &= \frac{2}{7N^2} \{8\sqrt{5}\alpha^* - \sqrt{30}\alpha^*\beta^* - \sqrt{2}\gamma^* - 12\sqrt{3}\beta^*\gamma^*\}, \\ \langle \Psi_1 | \hat{L}_- | \Psi_2 \rangle &= 0.\end{aligned}$$

Учитывая (2.15) имеем:

$$\begin{aligned}\langle \Psi_1 | \hat{H}_{Ze} | \Psi_2 \rangle &= \frac{\mu_B(H_x - iH_y)}{7N^2} \{2\sqrt{5}\alpha^*(4k-1) + \sqrt{2}(\sqrt{15}\alpha^*\beta^* + \gamma^*)(2-k) - \\ &4\sqrt{3}\beta^*\gamma^*(1+3k)\}.\end{aligned}\quad (2.15)$$

С другой стороны, учитывая, что

$$\hat{S}_x^{eff} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_y^{eff} = \frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},$$

то есть $\langle \Psi_1 | \hat{S}_x^{eff} | \Psi_2 \rangle = \frac{1}{2}$, $\langle \Psi_1 | \hat{S}_y^{eff} | \Psi_2 \rangle = -\frac{i}{2}$, получаем, что

$$\langle \Psi_1 | \hat{H}_{Ze} | \Psi_2 \rangle = \frac{\mu_B g_\perp}{2} (H_x - iH_y). \quad (2.16)$$

Соединяя (2.16) и (2.17), получим

$$g_\perp = \frac{2}{7N^2} \{2\sqrt{5}\alpha^*(4k-1) + \sqrt{2}(\sqrt{15}\alpha^*\beta^* + \gamma^*)(2-k) - 4\sqrt{3}\beta^*\gamma^*(1+3k)\}.$$

Получили следующие аналитические выражения для g-факторов основного дублета иона Ce^{3+} :

$$\begin{aligned}g_\parallel &= \frac{2}{7N^2} [(1-4k)(3|\alpha|^2 - 5) + \sqrt{2}(k-2) (\sqrt{3}(\beta + \beta^*) + \sqrt{5}(\alpha\gamma^* + \gamma\alpha^*)) + \\ &(1+3k)(5|\beta|^2 - 3|\gamma|^2)],\end{aligned}\quad (2.17)$$

$$g_\perp = \frac{2}{7N^2} |2\sqrt{5}(4k-1)\alpha + \sqrt{2}(2-k)(\sqrt{15}\alpha\beta + \gamma) - 4\sqrt{3}(1+3k)\beta\gamma|.$$

Глава 3. Вычисление уровней энергии 4f электрона и g-факторов иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 и сравнение с экспериментом.

Прежде всего, объединим данные из различных работ по экспериментальным значениям уровней энергии 4f электрона в данном соединении.

За 1-й возбужденный уровень энергии мы принимаем уровень энергии 216см^{-1} , полученный впервые в (1.2). Хотя автор работы [7] опровергает этот уровень энергии, он не исключает возможности нахождения настоящего уровня энергии вблизи энергии 216см^{-1} .

За 2-й возбужденный уровень энергии мы принимаем уровень энергии 514см^{-1} , полученный впервые в [7] (1.11). Мы отдаем приоритет этому уровню энергии, так как значения этого уровня в других работах были получены лишь методом подгонки.

За 3-й возбужденный уровень энергии мы принимаем уровень энергии 2221см^{-1} . Экспериментально были получены результат 2221см^{-1} в (1.2) и результат 2216см^{-1} в (1.3), а теоретически был получен результат 2222см^{-1} в (1.11). Результат 2221см^{-1} взят из тех соображений, что все три результата близки друг другу, и поэтому не имеет особого значения какой из них выбрать.

За 4-й возбужденный уровень энергии мы принимаем уровень энергии 2316см^{-1} . Экспериментально были получены результат 2316см^{-1} в (1.2) и результат 2313см^{-1} в (1.3), а теоретически был получен результат 2320см^{-1} в (1.11). Результат 2316см^{-1} взят из тех же соображений, что и 3-й возбужденный уровень энергии.

За 5-й возбужденный уровень энергии мы принимаем уровень энергии 2430см^{-1} , так как экспериментально были получены результат 2430см^{-1} в (1.2) и результат 2429см^{-1} в (1.3).

За 6-й возбужденный уровень энергии мы принимаем уровень энергии 3160см^{-1} , так как в литературе существует лишь один достоверный результат – 3159см^{-1} в (1.3).

В итоге мы приходим к выводу, что наиболее достоверными уровнями энергии являются:

№	1	2	3	4	5	6	7
Уровни энергии (экспериментальные значения из литературы)	0	216	514	2221	2316	2430	3160

Также мы будем использовать g-факторы из [2]: $g_{\parallel}=2.737$ и $g_{\perp}=1.475$.

Далее, используя уровни энергии, приведенные выше, и эти g-факторы, применяем метод наименьших квадратов (вес при g-факторах относительно энергий равен $1/9 \cdot 10^6$), чтобы найти оптимальный набор значений параметров кристаллического поля. Сразу отметим, что константа спин-орбитального взаимодействия ξ нами не варьировалась: $\xi = 625 \text{ см}^{-1}$ (это значение очень близко к приведенным в литературе значениям 615 см^{-1} [8] и 628 см^{-1} [4]). Коэффициент редукции k также варьировался, и лучшее сходство с экспериментом дал коэффициент редукции $k=0.97$.

Мы приходим к выводу, что наилучший набор параметров кристаллического поля для иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 , минимизирующий целевую функцию, характеризующую отклонение вычисленных и известных из эксперимента энергий 4f уровней и g-факторов, следующий (все параметры в см^{-1}):

$B_0^2 = 325$
$B_0^4 = -1520$
$B_0^6 = -67.2$
$B_4^4 = -1220 + i \cdot 850$

$$B_4^6 = -1300 + i \cdot 350$$

Сразу отметим, что эти параметры кристаллического поля лежат в физически осмысленных пределах и согласуются по порядку величины с литературными данными. Уровни энергии, получаемые при данных параметрах, имеют вид (см. последнюю строку таблицы):

Табл. 2. Экспериментальные и рассчитанные уровни энергии 4f электрона иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4

№	1	2	3	4	5	6	7
Уровни энергии, см^{-1} (экспериментальные значения из литературы)	0	216	514	2221	2316	2430	3160
Уровни энергии, см^{-1} (вычисленные в данной работе)	0	222	516	2224	2318	2424	3169

Видим, что максимальное отличие между экспериментальными и рассчитанными уровнями энергии не превышает 10 см^{-1} . Данный результат можно считать за хорошее согласие с экспериментом.

g-факторы, получаемые при данных параметрах, имеют вид (см. последнюю строку таблицы):

Табл. 3. Экспериментальные и рассчитанные g-фактора основного дублета иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4

g-факторы	g_{\parallel}	g_{\perp}
Эксперимент [2]	2.737	1.475
Эксперимент [1]	2.765	1.473
Расчет в данной работе (с учётом смешивания мультиплетов и эффектов ковалентности)	2.722	1.486

Расширим с учетом полученных нами результатов таблицу, показывающую величину

$$U = |g_{\parallel}^{exp} - g_{\parallel}^{theor}| + |g_{\perp}^{exp} - g_{\perp}^{theor}|,$$

характеризующую отклонение вычисленных от измеренных значений g-факторов

Рассчитанные значения g-факторов	U, эксперимент [1] (1.6)	U, эксперимент [2] (1.8)
(1.7) из [1]	0.126	0.153
(1.9) из [3]	0.158	0.186
Рассчитанные в данной работе (с учётом смешивания мультиплетов и эффекта ковалентности)	0.026	0.056

Таким образом, мы можем сделать вывод, что введением коэффициента k удается добиться лучшего согласия с экспериментом для g-факторов основного дублета иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 .

Заключение

1. Получены аналитические выражения для g-факторов основного дублета иона Ce^{3+} в кристаллическом поле тетрагональной S_4 симметрии с учетом смешивания мультиплетов ${}^2F_{5/2}$ и ${}^2F_{7/2}$ и редуцирования орбитального момента 4f электрона в энергии Зеемана вследствие эффектов ковалентности.
2. Вычисленные уровни энергии 4f электрона и g-факторы основного дублета иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 находятся в хорошем согласии с экспериментом. Показано, что хорошего согласия удастся добиться введением в рассмотрение коэффициента редукиции k орбитального момента 4f электрона иона Ce^{3+} . Получен набор параметров кристаллического поля для иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 , наиболее достоверный по сравнению со всеми аналогами, представленными в литературе.

Список литературы

1. Yosida Y. The electron spin resonance and optical spectra of Ce^{3+} in LiYF_4 / Т. Yosida, М. Yamaga, D. Lee et al. // J. Phys.: Condens. Matter. – 1997. – Vol. 9. – P. 3733–3739.
2. Аминов Л.К. Суперсверхтонкая структура спектров ЭПР ионов Ce^{3+} в двойных фторидах LiRF_4 ($R = \text{Y, Lu, Tm}$) / Л.К. Аминов, А.А. Ершова, В.Н. Ефимов и др. // Физика твердого тела. – 2010. – Том 52. – С. 1931-1936.
3. Solovyev O.V. Crystal field parameters and g -factors of the ground Kramers doublet of Ce^{3+} ion in LiYF_4 crystal / O.V. Solovyev // Magnetic Resonance in Solids. Electronic Journal. – 2015. – Vol. 17. – P. 15103.
4. Peijzel P.S. $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ emission of Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} in LiYF_4 and YPO_4 / P. S. Peijzel, P. Vergeer, A. Meijerink et al. // Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 71. – P. 045116.
5. Wells J.-P. R. Temperature dependent infrared absorption, crystal-field and intensity analysis of Ce^{3+} doped LiYF_4 / J.-P. R. Wells, S. P. Horvath, M.F. Reid // Optical Materials. – 2015. – Vol. 47– P. 30-33.
6. Malkin B.Z. Theoretical studies of electron-vibrational $4f^N-4f^{N-1}5d$ spectra in $\text{LiYF}_4:\text{RE}^{3+}$ crystals / B.Z. Malkin, O.V. Solovyev, A.Yu. Malishev and S.K. Saikin // Journal of Luminescence. – 2007. – Vol. 125. – P. 175–183.
7. Solovyev O.V. Unpublished.
8. $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ transitions of the light lanthanides: Experiment and theory / L. van Pieterson, M. F. Reid, R. T. Wegh, S. Soverna, A. Meijerink // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 65. – P. 045113.