

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

КАФЕДРА ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Направление подготовки: 03.03.02 Физика

Профиль: Физика квантовых систем

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

Влияние перемешивания электронных конфигураций 4f и 5d на g-
факторы иона Ce³⁺ в кристалле LiYF₄

Обучающийся 4 курса группы 06-111

 (Хайруллин Д.И.)

Руководитель
к.ф.-м.н., доцент

 (Соловьев О.В.)

Заведующий кафедрой
теоретической физики
д.ф.-м.н., профессор

 (Прошин Ю.Н.)

Казань – 2025

Введение

Значительный интерес к твердотельным материалам с оптической активностью в ультрафиолетовом и вакуум-ультрафиолетовом диапазонах связан с возможностью их использования для создания лазеров, сцинтилляторов и люминофоров, действующих в данных областях спектра. Интерпретация спектров $4f^n$ - $4f^{n-1}5d$ переходов примесных трехвалентных редкоземельных ионов, как раз лежащих в этих диапазонах, осложняется тем, что большая часть интенсивности приходится на электронно-колебательные полосы, как следствие взаимодействия $5d$ электрона с колебаниями кристаллической решетки.

В работе [1] впервые был проведен микроскопический расчет спектров $4f^n$ - $4f^{n-1}5d$ переходов на основе модели обменных зарядов. В частности, в [1] был проведен расчет спектров $4f^l$ - $5d^l$ переходов примесного иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 , были вычислены уровни энергии конфигураций $4f^l$ и $5d^l$ и g-факторы основного крамерсова дублета конфигурации $4f^l$. Однако в работе [1] не учитывались эффекты перемешивания электронных конфигураций $4f^l$ и $5d^l$ иона Ce^{3+} нечетным кристаллическим полем. Позже из работы [2] стало известно, что измеренные на эксперименте [3] g-факторы основного крамерсова дублета конфигурации $4f^l$ отличаются от значений, которые можно получить теоретическим расчетом, учитывая взаимодействие с магнитным полем только в рамках конфигурации $4f^l$ иона Ce^{3+} . Возникает следующая идея – попробовать улучшить согласие с измеренными значениями g-факторов, рассматривая перемешивание конфигураций $4f^l$ и $5d^l$ с последующим учетом взаимодействия с магнитным полем в рамках расширенного пространства состояний; либо показать, что учет перемешивания конфигураций не приводит к существенному улучшению согласия с экспериментом.

Таким образом, цель данной работы — расчет зависимости g-факторов иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 от параметров нечетного кристаллического поля, перемешивающего конфигурации $4f^l$ и $5d^l$, и выяснение возможности

улучшить согласие с известными из литературы измеренными значениями g-факторов путем учета перемешивания конфигураций.

Задачи:

1. Построение матриц гамильтониана иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 , включающего спин-орбитальное взаимодействие и взаимодействие с кристаллическим полем, в базисе полного момента для конфигурации $4f^l$ и для конфигурации $5d^l$.
2. Построение матрицы гамильтониана взаимодействия с нечетным кристаллическим полем, перемешивающим конфигурации $4f^l$ и $5d^l$, в базисе полного момента.
3. Получение аналитических формул для g-факторов основного крамерсова дублета конфигурации $4f^l$ иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 с учетом перемешивания конфигураций $4f^l$ и $5d^l$.
4. Исследование численной зависимости g-факторов иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 от параметров нечетного кристаллического поля, выяснение возможности улучшения согласия вычисленных и известных из эксперимента значений g-факторов путем учета перемешивания конфигураций $4f^l$ и $5d^l$ иона Ce^{3+} нечетным кристаллическим полем.

1. Расчет матрицы гамильтониана иона Ce³⁺ в кристалле LiYF₄

1.1. Гамильтониан иона Ce³⁺ в кристалле LiYF₄

Как известно, на незаполненной оболочке трехвалентного иона Ce³⁺ находится один электрон. Поскольку цель работы – изучение эффектов перемешивания конфигураций 4f¹ и 5d¹ иона Ce³⁺ в кристалле LiYF₄, нам нужно рассмотреть следующий гамильтониан, действующий в объединенном 24-мерном пространстве состояний этих конфигураций:

$$\hat{H} = \hat{H}_{4f^1} + \hat{H}_{5d^1} + \hat{H}_{4f^1-5d^1},$$

где \hat{H}_{4f^1} и \hat{H}_{5d^1} – гамильтонианы, действующие внутри соответствующих конфигураций, а $\hat{H}_{4f^1-5d^1}$ – гамильтониан межконфигурационного взаимодействия. Ввиду наличия лишь одного электрона на незаполненной оболочке, в гамильтониане отсутствуют кулоновское и другие двухчастичные взаимодействия. Во внутриконфигурационных гамильтонианах присутствует спин-орбитальное взаимодействие; кроме того, в каждом из указанных трех гамильтонианов присутствует взаимодействие электрона с кристаллическим полем, создаваемым кристаллической решеткой LiYF₄.

Спин-орбитальное взаимодействие есть взаимодействие собственного магнитного момента электрона с эффективным магнитным полем, возникающим в системе отсчета электрона из-за его движения в поле атомного остова. Его гамильтониан имеет вид:

$$\hat{H}_{SO} = \xi(r) \hat{\vec{s}} \hat{\vec{l}},$$

где $\xi(r)$ – функция, которую иногда называют спин-орбитальной, она учитывает влияние размера орбиты на создаваемое при движении по ней магнитное поле, $\hat{\vec{s}}$ и $\hat{\vec{l}}$ – векторные операторы спинового и орбитального моментов электрона. При вычислении матричных элементов гамильтониана спин-орбитального взаимодействия внутри оболочки (nl) появляется

одноэлектронный параметр спин-орбитального взаимодействия, вычисляемый с помощью радиальной функции этой оболочки:

$$\xi_{nl} = \int_0^{+\infty} r^2 dr R_{nl}^2(r) \xi(r).$$

Таким образом, мы можем записать два эффективных гамильтониана спин-орбитального взаимодействия в нашей ситуации:

$$\hat{H}_{SO4f^1} = \xi_{4f} \hat{\hat{s}} \hat{\hat{l}} \quad \hat{H}_{SO5d^1} = \xi_{5d} \hat{\hat{s}} \hat{\hat{l}}$$

Взаимодействие электрона с кристаллическим полем представляет собой электростатическое взаимодействие со всеми окружающими ионами кристаллической решетки. Запишем соответствующий гамильтониан через пропорциональный обратному расстоянию между зарядами кулоновский потенциал:

$$\hat{H}_{CF} = e\varphi(\bar{r}) = \sum_L \frac{eZ_L}{|\bar{r} - \bar{R}_L|},$$

где Z_L и \bar{R}_L – заряд и радиус-вектор L -го иона решетки, а \bar{r} – радиус-вектор электрона. К данному выражению можно применить разложение по приведенным сферическим функциям вида:

$$\frac{1}{|\bar{r} - \bar{r}'|} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} \sum_{q=-k}^k C_q^k(\theta, \phi) (C_q^k(\theta', \phi'))^*,$$

где $r_<$ и $r_>$ – $\min(r, r')$ и $\max(r, r')$ соответственно, а приведенные сферические функции пропорциональны обычным сферическим функциям:

$$C_q^k(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{kq}(\theta, \phi).$$

Тогда гамильтониан примет вид:

$$\hat{H}_{CF} = \sum_L eZ_L \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} \sum_{q=-k}^k C_q^k(\theta, \phi) (C_q^k(\theta_L, \phi_L))^*.$$

Рассмотрим произвольный матричный элемент такого гамильтониана между оболочками (nl) и $(n'l')$:

$$\begin{aligned}
& \langle n, l, m, m_s | \hat{H}_{\text{CF}} | n', l', m', m'_s \rangle \\
&= \delta_{m_s, m'_s} \int_{-\infty}^{+\infty} d^3 \bar{r} (\psi_{nlm}(\bar{r}))^* \hat{H}_{\text{CF}} \psi_{n'l'm'}(\bar{r}) \\
&= \delta_{m_s, m'_s} \int_{-\infty}^{+\infty} d^3 \bar{r} (R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi))^* \\
&\quad \cdot \sum_L e Z_L \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} \sum_{q=-k}^k C_q^k(\theta, \phi) (C_q^k(\theta_L, \phi_L))^* R_{n'l'}(r) Y_{l'm'}(\theta, \phi) \\
&= \delta_{m_s, m'_s} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\theta d\phi \sin \theta (Y_{lm}(\theta, \phi))^* \cdot \\
&\quad \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k C_q^k(\theta, \phi) \left[\sum_L \langle \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} \rangle_{nl, n'l'} e Z_L (C_q^k(\theta_L, \phi_L)) \right] Y_{l'm'}(\theta, \phi).
\end{aligned}$$

Введем обозначение $B_q^k(nl, n'l')$ для содержимого квадратных скобок, эти величины называются параметрами кристаллического поля. Далее рассмотрим следующее свойство сферических функций:

$$\begin{aligned}
& \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\theta d\phi \sin \theta (Y_{lm}(\theta, \phi))^* C_q^k(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi) \\
&= (-1)^m (2l + 1) \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ -m & q & m' \end{pmatrix}.
\end{aligned}$$

Матрицами 2×3 здесь обозначены функции шести индексов, называемые 3j-символами Вигнера. Окончательно для рассматриваемого матричного элемента будем иметь:

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

Заметим, что в теории кристаллического поля выяснилось, что существенный вклад в гамильтониан кристаллического поля вносят эффекты перекрывания электронных облаков электронов незаполненных примесного

парамагнитного иона и электронов внешних оболочек лигандов. Однако было показано, что общий вид гамильтониана и его матричных элементов остается прежним, только меняется смысл параметров кристаллического поля. Таким образом, параметры кристаллического поля можно вычислять в микроскопических моделях, учитывающих вклад точечных зарядов и эффекты, связанные с пространственным распределением электронных облаков. В то же время при решении ряда задач спектроскопии можно рассматривать параметры кристаллического в качестве подгоночных параметров.

Отметим, что, в силу требования эрмитовости гамильтониана, на параметры кристаллического поля накладывается требование: $B_q^{k*} = (-1)^q B_q^k$.

3j-символы обладают рядом свойств, из которых выделим следующее:

$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \equiv 0$, если не выполняется одно из условий:

- $|j_1 - j_2| \leq j_3 \leq j_1 + j_2$;
- $m_1 + m_2 + m_3 = 0$;
- Для случая, когда $m_1 = m_2 = m_3 = 0$: $j_1 + j_2 + j_3$ – четное число.

Эти свойства, а также тот факт, что ионы Ce^{3+} замещают в кристаллической решетке LiYF_4 ионы Y^{3+} в узлах с симметрией S_4 , позволяют нам записать следующие выражения для эффективных гамильтонианов кристаллического поля:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{CF}4f^1} = & B_0^2(4f)C_0^2 + B_0^4(4f)C_0^4 + B_4^4(4f)C_4^4 + B_{-4}^4(4f)C_{-4}^4 + B_0^6(4f)C_0^6 \\ & + B_4^6(4f)C_4^6 + B_{-4}^6(4f)C_{-4}^6 \end{aligned}$$

$$\hat{H}_{\text{CF}5d^1} = B_0^2(5d)C_0^2 + B_0^4(5d)C_0^4 + B_4^4(5d)C_4^4 + B_{-4}^4(5d)C_{-4}^4$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{CF}4f^1-5d^1} = & B_2^3(4f - 5d)C_2^3 + B_{-2}^3(4f - 5d)C_{-2}^3 + B_2^5(4f - 5d)C_2^5 \\ & + B_{-2}^5(4f - 5d)C_{-2}^5 \end{aligned}$$

Итого, мы имеем следующую структуру внутри- и межконфигурационных гамильтонианов иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 :

$$\begin{aligned}\hat{H}_{4f^1} &= \hat{H}_{\text{SO}4f^1} + \hat{H}_{\text{CF}4f^1} \\ \hat{H}_{5d^1} &= \hat{H}_{\text{SO}5d^1} + \hat{H}_{\text{CF}5d^1} + \Delta_{4f^1-5d^1} \\ \hat{H}_{4f^1-5d^1} &= \hat{H}_{\text{CF}4f^1-5d^1}\end{aligned}$$

В гамильтониан \hat{H}_{5d^1} здесь так же было добавлено слагаемое $\Delta_{4f^1-5d^1}$, имеющее смысл энергетического сдвига конфигурации $4f^l$ относительно конфигурации $5d^l$, и играющее роль подгоночного параметра при описании экспериментальных данных.

1.2. Расчет матричных элементов гамильтониана в базисе одноэлектронных состояний $|n, l, m, m_s\rangle$

Вычисление матричных элементов гамильтониана иона Ce^{3+} проще всего провести в базисе $|n, l, m, m_s\rangle$. Рассмотрим вычисление матричных элементов гамильтониана спин-орбитального взаимодействия для оболочки (nl) . Спин-орбитальное взаимодействие в пределах этой оболочки имеет вид (у параметра спин-орбитального взаимодействия для простоты опустим индексы nl):

$$\hat{H}_{\text{SO}} = \xi \hat{\vec{s}} \hat{\vec{l}} = \xi (\hat{s}_x \hat{l}_x + \hat{s}_y \hat{l}_y + \hat{s}_z \hat{l}_z)$$

Положим z осью квантования момента, а операторы с индексами x и y перепишем через соответствующие комбинации операторов повышения и понижения:

$$\hat{s}_x = \frac{\hat{s}_+ + \hat{s}_-}{2}, \quad \hat{s}_y = \frac{\hat{s}_+ - \hat{s}_-}{2i}, \quad \hat{l}_x = \frac{\hat{l}_+ + \hat{l}_-}{2}, \quad \hat{l}_y = \frac{\hat{l}_+ - \hat{l}_-}{2i},$$

тогда выражение примет вид:

$$\hat{H}_{\text{SO}} = \xi \left(\frac{\hat{s}_+ \hat{l}_- + \hat{s}_- \hat{l}_+}{2} + \hat{s}_z \hat{l}_z \right).$$

Рассмотрим, как каждый из операторов данного гамильтониана действует на свои собственные вектора:

$$\begin{aligned}\hat{s}_+|m_s\rangle &= \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s+1)}|m_s+1\rangle, \\ \hat{s}_-|m_s\rangle &= \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s-1)}|m_s-1\rangle, \\ \hat{l}_+|m\rangle &= \sqrt{l(l+1) - m(m+1)}|m+1\rangle, \\ \hat{l}_-|m\rangle &= \sqrt{l(l+1) - m(m-1)}|m-1\rangle.\end{aligned}$$

Спин электрона имеет величину $\frac{1}{2}$, а потому он может иметь всего 2 проекции: положительную и отрицательную, которые мы, для краткости, будем обозначать просто знаками + и -. Имеем единственные ненулевые матричные элементы:

$$\begin{aligned}\hat{s}_+|-> &= |+\rangle, \\ \hat{s}_-|+> &= |-\rangle.\end{aligned}$$

Тогда имеем следующие матричные элементы произведений операторов (для простоты опустим индексы nl в обозначениях векторов состояний):

$$\begin{aligned}\langle m, m_s | \hat{s}_z \hat{l}_z | m', m_s' \rangle &= m' m_s' \langle m, m_s | m', m_s' \rangle = m' m_s' \delta_{m,m'} \delta_{m_s,m_s'}, \\ \langle m, m_s | \hat{s}_+ \hat{l}_- | m'+1, m_s'-1 \rangle &= \sqrt{l(l+1) - m'(m'+1)} \langle m, m_s | m', m_s' \rangle \\ &= \sqrt{l(l+1) - m'(m'+1)} \delta_{m,m'} \delta_{m_s,m_s'}, \\ \langle m, m_s | \hat{s}_- \hat{l}_+ | m'-1, m_s'+1 \rangle &= \sqrt{l(l+1) - m'(m'-1)} \langle m, m_s | m', m_s' \rangle \\ &= \sqrt{l(l+1) - m'(m'-1)} \delta_{m,m'} \delta_{m_s,m_s'}.\end{aligned}$$

Из этих выражений можно заключить следующее: каждый ненулевой матричный элемент будет иметь ненулевой вклад лишь от одного из слагаемых гамильтониана спин-орбитального взаимодействия.

Рассмотрим вычисление матричных элементов гамильтониана кристаллического поля. Обратившись к приведенному выше выражению для произвольного матричного элемента гамильтониана кристаллического поля $\langle n, l, m, m_s | \hat{H}_{\text{CF}} | n', l', m', m_s' \rangle$, заметим, что наличие в нем 3j-символа $\begin{pmatrix} l & k & l' \\ -m & q & m' \end{pmatrix}$ с учетом рассмотренных выше свойств 3j-символов дает

правило отбора $q=m-m'$. Еще одним упрощением работы является тот факт, что, как видно из общего выражения, ненулевые матричные элементы, отличающиеся только спиновыми квантовыми числами, равны, т.е. $\langle n, l, m, + | \hat{H}_{\text{CF}} | n', l', m', + \rangle = \langle n, l, m, - | \hat{H}_{\text{CF}} | n', l', m', - \rangle$.

Вычисленные нами матричные элементы гамильтонианов $\hat{H}_{\text{SO}4f^1}, \hat{H}_{\text{SO}5d^1}, \hat{H}_{\text{CF}4f^1}, \hat{H}_{\text{CF}5d^1}$ и $\hat{H}_{\text{CF}4f^1-5d^1}$ в базисе одноэлектронных состояний $|n, l, m, m_s\rangle$ приведены в Таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Матричные элементы гамильтониана спин-орбитального взаимодействия.

Конфигурация	Матричные элементы
$4f^1$	$\langle 3, + \hat{H}_{\text{SO}4f^1} 3, + \rangle = \langle -3, - \hat{H}_{\text{SO}4f^1} -3, - \rangle$ $= -\langle 3, - \hat{H}_{\text{SO}4f^1} 3, - \rangle$ $= -\langle -3, + \hat{H}_{\text{SO}4f^1} -3, + \rangle = \frac{3}{2} \xi_{4f}$
	$\langle 2, + \hat{H}_{\text{SO}4f^1} 2, + \rangle = \langle -2, - \hat{H}_{\text{SO}4f^1} -2, - \rangle$ $= -\langle -2, + \hat{H}_{\text{SO}4f^1} -2, + \rangle$ $= -\langle 2, - \hat{H}_{\text{SO}4f^1} 2, - \rangle = \xi_{4f}$
	$\langle 1, + \hat{H}_{\text{SO}4f^1} 1, + \rangle = \langle -1, - \hat{H}_{\text{SO}4f^1} -1, - \rangle$ $= -\langle -1, + \hat{H}_{\text{SO}4f^1} -1, + \rangle$ $= -\langle 1, - \hat{H}_{\text{SO}4f^1} 1, - \rangle = \frac{1}{2} \xi_{4f}$
	$\langle 0, + \hat{H}_{\text{SO}4f^1} 0, + \rangle = \langle 0, - \hat{H}_{\text{SO}4f^1} 0, - \rangle = 0$
	$\langle -3, + \hat{H}_{\text{SO}4f^1} -2, - \rangle = \langle 2, + \hat{H}_{\text{SO}4f^1} 3, - \rangle$ $= \langle 3, - \hat{H}_{\text{SO}4f^1} 2, + \rangle = \langle -2, - \hat{H}_{\text{SO}4f^1} -3, + \rangle$ $= \frac{\sqrt{6}}{2} \xi_{4f}$

	$\begin{aligned} \langle -2, + \hat{H}_{SO4f^1} -1, - \rangle &= \langle 1, + \hat{H}_{SO4f^1} 2, - \rangle \\ &= \langle 2, - \hat{H}_{SO4f^1} 1, + \rangle = \langle -1, - \hat{H}_{SO4f^1} -2, + \rangle \\ &= \frac{\sqrt{10}}{2} \xi_{4f} \end{aligned}$
	$\begin{aligned} \langle -1, + \hat{H}_{SO4f^1} 0, - \rangle &= \langle 0, + \hat{H}_{SO4f^1} 1, - \rangle \\ &= \langle 1, - \hat{H}_{SO4f^1} 0, + \rangle = \langle 0, - \hat{H}_{SO4f^1} -1, + \rangle \\ &= \frac{\sqrt{12}}{2} \xi_{4f} \end{aligned}$
$5d^1$	$\begin{aligned} \langle 2, + \hat{H}_{SO5d^1} 2, + \rangle &= \langle -2, - \hat{H}_{SO5d^1} -2, - \rangle \\ &= -\langle -2, + \hat{H}_{SO5d^1} -2, + \rangle \\ &= -\langle 2, - \hat{H}_{SO5d^1} 2, - \rangle = \langle -2, + \hat{H}_{SO5d^1} -1, - \rangle \\ &= \langle 1, + \hat{H}_{SO5d^1} 2, - \rangle = \langle 2, - \hat{H}_{SO5d^1} 1, + \rangle \\ &= \langle -1, - \hat{H}_{SO5d^1} -2, + \rangle = \xi_{5d} \end{aligned}$
	$\begin{aligned} \langle 1, + \hat{H}_{SO5d^1} 1, + \rangle &= \langle -1, - \hat{H}_{SO5d^1} -1, - \rangle \\ &= -\langle -1, + \hat{H}_{SO5d^1} -1, + \rangle \\ &= -\langle 1, - \hat{H}_{SO5d^1} 1, - \rangle = \frac{1}{2} \xi_{5d} \end{aligned}$
	$\langle 0, + \hat{H}_{SO5d^1} 0, + \rangle = \langle 0, - \hat{H}_{SO5d^1} 0, - \rangle = 0$
	$\begin{aligned} \langle -1, + \hat{H}_{SO5d^1} 0, - \rangle &= \langle 0, + \hat{H}_{SO5d^1} 1, - \rangle \\ &= \langle 1, - \hat{H}_{SO5d^1} 0, + \rangle = \langle 0, - \hat{H}_{SO5d^1} -1, + \rangle \\ &= \frac{\sqrt{6}}{2} \xi_{5d} \end{aligned}$

Таблица 2.Матричные элементы гамильтониана взаимодействия с кристаллическим полем.

Конфигурация	Матричные элементы
--------------	--------------------

$4f^1$	$\begin{aligned} \langle 4f, 3, + \hat{H}_{\text{CF}4f^1} 4f, 3, + \rangle &= \langle 4f, -3, - \hat{H}_{\text{CF}4f^1} 4f, -3, - \rangle \\ &= \langle 4f, 3, - \hat{H}_{\text{CF}4f^1} 4f, 3, - \rangle \\ &= \langle 4f, -3, + \hat{H}_{\text{CF}4f^1} 4f, -3, + \rangle \\ &= -\frac{1}{3}B_0^2(4f) + \frac{1}{11}B_0^4(4f) - \frac{5}{429}B_0^6(4f) \end{aligned}$
	$\begin{aligned} \langle 4f, 2, + \hat{H}_{\text{CF}4f^1} 4f, 2, + \rangle &= \langle 4f, 2, - \hat{H}_{\text{CF}4f^1} 4f, 2, - \rangle \\ &= -\frac{7}{33}B_0^4(4f) + \frac{10}{143}B_0^6(4f) \end{aligned}$
	$\begin{aligned} \langle 4f, 2, + \hat{H}_{\text{CF}4f^1} 4f, -2, + \rangle &= \langle 4f, 2, - \hat{H}_{\text{CF}4f^1} 4f, -2, - \rangle \\ &= \langle 4f, -2, - \hat{H}_{\text{CF}4f^1} 4f, 2, - \rangle \\ &= \langle 4f, -2, + \hat{H}_{\text{CF}4f^1} 4f, 2, + \rangle \\ &= \frac{\sqrt{70}}{33}B_4^4(4f) + \frac{10\sqrt{14}}{143}B_4^6(4f) \end{aligned}$
	$\begin{aligned} \langle 4f, 1, + \hat{H}_{\text{CF}4f^1} 4f, 1, + \rangle &= \langle 4f, -1, - \hat{H}_{\text{CF}4f^1} 4f, -1, - \rangle \\ &= \langle 4f, 1, - \hat{H}_{\text{CF}4f^1} 4f, 1, - \rangle \\ &= \langle 4f, -1, + \hat{H}_{\text{CF}4f^1} 4f, -1, + \rangle \\ &= \frac{1}{5}B_0^2(4f) + \frac{1}{33}B_0^4(4f) - \frac{25}{143}B_0^6(4f) \end{aligned}$
	$\begin{aligned} \langle 4f, 0, + \hat{H}_{\text{CF}4f^1} 4f, 0, + \rangle &= \langle 4f, 0, - \hat{H}_{\text{CF}4f^1} 4f, 0, - \rangle \\ &= \frac{4}{15}B_0^2(4f) + \frac{2}{11}B_0^4(4f) + \frac{100}{429}B_0^6(4f) \end{aligned}$

	$\begin{aligned} \langle 4f, 3, + \hat{H}_{\text{CF}4f^1} -1, + \rangle &= \langle 4f, 3, - \hat{H}_{\text{CF}4f^1} 4f, -1, - \rangle \\ &= \langle 4f, -1, - \hat{H}_{\text{CF}4f^1} 4f, 3, - \rangle \\ &= \langle 4f, -1, + \hat{H}_{\text{CF}4f^1} 4f, -3, + \rangle \\ &= \langle 4f, 1, + \hat{H}_{\text{CF}4f^1} 4f, -3, + \rangle \\ &= \langle 4f, -3, - \hat{H}_{\text{CF}4f^1} 4f, 1, - \rangle \\ &= \langle 4f, 1, - \hat{H}_{\text{CF}4f^1} 4f, -3, - \rangle \\ &= \langle 4f, -3, + \hat{H}_{\text{CF}4f^1} 4f, 1, + \rangle \\ &= \frac{\sqrt{42}}{33} B_{-4}^4(4f) - \frac{5\sqrt{210}}{429} B_{-4}^6(4f) \end{aligned}$
$5d^1$	$\begin{aligned} \langle 5d, 2, + \hat{H}_{\text{CF}5d^1} 5d, 2, + \rangle &= \langle 5d, 2, - \hat{H}_{\text{CF}5d^1} 5d, 2, - \rangle \\ &= \langle 5d, -2, - \hat{H}_{\text{CF}5d^1} 5d, -2, - \rangle \\ &= \langle 5d, -2, + \hat{H}_{\text{CF}5d^1} 5d, -2, + \rangle \\ &= -\frac{2}{7} B_0^2(5d) + \frac{1}{21} B_0^4(5d) \end{aligned}$
	$\begin{aligned} \langle 5d, -2, + \hat{H}_{\text{CF}5d^1} 5d, 2, + \rangle &= \langle 5d, -2, - \hat{H}_{\text{CF}5d^1} 5d, 2, - \rangle \\ &= \frac{\sqrt{70}}{21} B_{-4}^4(5d) \end{aligned}$
	$\begin{aligned} \langle 5d, 2, + \hat{H}_{\text{CF}5d^1} 5d, -2, + \rangle &= \langle 5d, 2, - \hat{H}_{\text{CF}5d^1} 5d, -2, - \rangle \\ &= \frac{\sqrt{70}}{21} B_4^4(5d) \end{aligned}$
	$\begin{aligned} \langle 5d, 1, + \hat{H}_{\text{CF}5d^1} 5d, 1, + \rangle &= \langle 5d, -1, - \hat{H}_{\text{CF}5d^1} 5d, -1, - \rangle \\ &= \langle 5d, 1, - \hat{H}_{\text{CF}5d^1} 5d, 1, - \rangle \\ &= \langle 5d, -1, + \hat{H}_{\text{CF}5d^1} 5d, -1, + \rangle \\ &= \frac{1}{7} B_0^2(5d) - \frac{4}{3} B_0^4(5d) \end{aligned}$
	$\begin{aligned} \langle 5d, 0, + \hat{H}_{\text{CF}5d^1} 5d, 0, + \rangle &= \langle 5d, 0, - \hat{H}_{\text{CF}5d^1} 5d, 0, - \rangle \\ &= \frac{2}{7} B_0^2(5d) + \frac{2}{7} B_0^4(5d) \end{aligned}$

$4f^1 - 5d^1$	$\begin{aligned} & \langle 4f, 3, + \hat{H}_{\text{CF}4f^1-5d^1} 5d, 1, + \rangle \\ &= \langle 4f, 3, - \hat{H}_{\text{CF}4f^1-5d^1} 5d, 1, - \rangle \\ &= \frac{\sqrt{35}}{21} B_2^3(4f - 5d) - \frac{\sqrt{5}}{33} B_2^5(4f - 5d) \end{aligned}$
	$\begin{aligned} & \langle 4f, -3, - \hat{H}_{\text{CF}4f^1-5d^1} 5d, -1, - \rangle \\ &= \langle 4f, -3, + \hat{H}_{\text{CF}4f^1-5d^1} 5d, -1, + \rangle \\ &= \frac{\sqrt{35}}{21} B_{-2}^3(4f - 5d) - \frac{\sqrt{5}}{33} B_{-2}^5(4f - 5d) \end{aligned}$
	$\begin{aligned} & \langle 4f, 2, + \hat{H}_{\text{CF}4f^1-5d^1} 5d, 0, + \rangle \\ &= \langle 4f, 2, - \hat{H}_{\text{CF}4f^1-5d^1} 5d, 0, - \rangle \\ &= \frac{\sqrt{5}}{11} B_2^5(4f - 5d) \end{aligned}$
	$\begin{aligned} & \langle 4f, -2, + \hat{H}_{\text{CF}4f^1-5d^1} 5d, 0, + \rangle \\ &= \langle 4f, -2, - \hat{H}_{\text{CF}4f^1-5d^1} 5d, 0, - \rangle \\ &= \frac{\sqrt{5}}{11} B_{-2}^5(4f - 5d) \end{aligned}$
	$\begin{aligned} & \langle 4f, 1, - \hat{H}_{\text{CF}4f^1-5d^1} 5d, -1, - \rangle \\ &= \langle 4f, 1, + \hat{H}_{\text{CF}4f^1-5d^1} 5d, -1, + \rangle \\ &= -\frac{1}{\sqrt{21}} B_2^3(4f - 5d) - \frac{5\sqrt{3}}{33} B_2^5(4f - 5d) \end{aligned}$
	$\begin{aligned} & \langle 4f, -1, - \hat{H}_{\text{CF}4f^1-5d^1} 5d, 1, - \rangle \\ &= \langle 4f, -1, + \hat{H}_{\text{CF}4f^1-5d^1} 5d, 1, + \rangle \\ &= -\frac{1}{\sqrt{21}} B_{-2}^3(4f - 5d) - \frac{5\sqrt{3}}{33} B_{-2}^5(4f - 5d) \end{aligned}$
	$\begin{aligned} & \langle 4f, 0, + \hat{H}_{\text{CF}4f^1-5d^1} 5d, 2, + \rangle \\ &= \langle 4f, 0, - \hat{H}_{\text{CF}4f^1-5d^1} 5d, 2, - \rangle \\ &= -\frac{2\sqrt{7}}{21} B_{-2}^3(4f - 5d) + \frac{5}{33} B_{-2}^5(4f - 5d) \end{aligned}$

	$\begin{aligned} & \langle 4f, 0, + \hat{H}_{\text{CF}4f^1-5d^1} 5d, -2, + \rangle \\ &= \langle 4f, 0, - \hat{H}_{\text{CF}4f^1-5d^1} 5d, -2, - \rangle \\ &= -\frac{2\sqrt{7}}{21} B_2^3 (4f - 5d) + \frac{5}{33} B_2^5 (4f - 5d) \end{aligned}$
--	--

1.3. Расчет матричных элементов гамильтониана в базисе полного момента

Как уже отмечалось, наиболее удобным базисом для расчета матричных элементов гамильтониана примесного парамагнитного иона является базис одноэлектронных состояний $|n, l, m, m_s\rangle$, т.к. именно на магнитное и спиновые квантовые числа электрона действуют операторы, входящие в спин-орбитальное взаимодействие. Кроме того, матричные элементы гамильтониана кристаллического поля имеют также весьма простой вид в данном базисе.

Однако для наших дальнейших целей – вывод и анализ формул для g-факторов иона Ce^{3+} – нам необходимо перейти в базис полного момента. Для перехода в этот базис из базиса $|n, l, m, m_s\rangle$ воспользуемся коэффициентами Клебша-Гордана.

Пусть имеются 2 момента импульса: j_1 с возможными проекциями $m_1 = \{-j_1, -j_1 + 1, \dots, j_1\}$ и j_2 – с $m_2 = \{-j_2, -j_2 + 1, \dots, j_2\}$, тогда разложение полного момента импульса будет иметь вид:

$$|J, M, j_1, j_2\rangle = \sum_{m_1, m_2} |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | J, M, j_1, j_2 \rangle,$$

где множители $\langle j_1, m_1; j_2, m_2 | J, M, j_1, j_2 \rangle$ есть коэффициенты Клебша-Гордана:

$$\langle j_1, m_1; j_2, m_2 | J, M, j_1, j_2 \rangle$$

$$= \sqrt{2j+1} \sqrt{\Delta_{j_1 j_2 j}} \sqrt{\frac{(j_1 + m_1)! (j - m)!}{(j_1 - m_1)! (j_2 + m_2)! (j_2 - m_2)! (j + m)!}} \times$$

$$\sum_{s=\max(m_1+m_2, j_1-j_2)}^j \frac{(-1)^{j_1+m_2-s} (j+s)(j_2+s-m_1)!}{(j-s)! (s-m_1-m_2)! (s-j_1+j_2)! (j_1+j_2+s+1)!},$$

в этом выражении

$$\Delta_{j_1 j_2 j} = \frac{(j_1 + j_2 - j)! (j_2 + j - j_1)! (j + j_1 - j_2)!}{(j_1 + j_2 + j + 1)!}.$$

В случае с переходом от $|m, m_s\rangle$ к $|J, M_J\rangle$: $j_1 = l$, $m_1 = \{-l, -l+1, \dots, l\}$, а $j_2 = s$, $m_2 = \{\pm \frac{1}{2}\}$.

Важным вспомогательным свойством коэффициентов Клебша-Гордана является то, что они могут быть отличны от нуля только при $M = m_1 + m_2$ – это условие отражает равенство проекции полного момента сумме проекций составляющих его моментов.

Рассмотрим, в каких состояниях может находиться изучаемый нами ион Ce^{3+} в базисе полного момента:

$$J = l \pm s \quad M_J = \{-J, -J+1, \dots, J\}$$

конфигурация $4f^1$:

- $J = \frac{5}{2}$ $M_{\frac{5}{2}} = \left\{-\frac{5}{2}, -\frac{3}{2}, \dots, \frac{5}{2}\right\};$
- $J = \frac{7}{2}$ $M_{\frac{7}{2}} = \left\{-\frac{7}{2}, -\frac{5}{2}, \dots, \frac{7}{2}\right\};$

конфигурация $5d^1$:

- $J = \frac{3}{2}$ $M_{\frac{3}{2}} = \left\{-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \dots, \frac{3}{2}\right\};$
- $J = \frac{5}{2}$ $M_{\frac{5}{2}} = \left\{-\frac{5}{2}, -\frac{3}{2}, \dots, \frac{5}{2}\right\}.$

Проекции полных моментов принимают только полуцелые значения, а условие для ненулевых коэффициентов Клебша-Гордана имеет вид $M = m_1 + m_2$, где m_1 принимает только целые значения, а $m_2 = \pm s = \pm \frac{1}{2}$. Поэтому разложения будут выглядеть следующим образом:

$$\begin{aligned} |J, M, j_1, j_2\rangle &= \left|j_1, M - \frac{1}{2}; j_2, -\frac{1}{2}\right\rangle \left\langle j_1, M - \frac{1}{2}; j_2, -\frac{1}{2} \middle| J, M, j_1, j_2\right\rangle \\ &+ \left|j_1, M + \frac{1}{2}; j_2, \frac{1}{2}\right\rangle \left\langle j_1, M + \frac{1}{2}; j_2, \frac{1}{2} \middle| J, M, j_1, j_2\right\rangle \end{aligned}$$

и иметь не более двух слагаемых. Все полученные для исследуемых конфигураций разложения записаны в Таблице 3.

Таблица 3. Разложения векторов состояний базиса полного момента в базисе

$$|n, l, m, m_s\rangle.$$

Конфигурация и квантовое число полного момента	Разложение векторов состояний
$4f^1$ $J = \frac{5}{2}$	$ 4f, \frac{5}{2}, -\frac{5}{2}\rangle = \sqrt{\frac{1}{7}} 4f, -2, -\rangle - \sqrt{\frac{6}{7}} 4f, -3, +\rangle$
	$ 4f, \frac{5}{2}, \frac{5}{2}\rangle = \sqrt{\frac{6}{7}} 4f, 3, -\rangle - \sqrt{\frac{1}{7}} 4f, 2, +\rangle$
	$ 4f, \frac{5}{2}, -\frac{3}{2}\rangle = \sqrt{\frac{2}{7}} 4f, -1, -\rangle - \sqrt{\frac{5}{7}} 4f, -2, +\rangle$
	$ 4f, \frac{5}{2}, \frac{3}{2}\rangle = \sqrt{\frac{5}{7}} 4f, 2, -\rangle - \sqrt{\frac{2}{7}} 4f, 1, +\rangle$
	$ 4f, \frac{5}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = \sqrt{\frac{3}{7}} 4f, 0, -\rangle - \sqrt{\frac{4}{7}} 4f, -1, +\rangle$
	$ 4f, \frac{5}{2}, \frac{1}{2}\rangle = \sqrt{\frac{4}{7}} 4f, 1, -\rangle - \sqrt{\frac{3}{7}} 4f, 0, +\rangle$
$4f^1$ $J = \frac{7}{2}$	$ 4f, \frac{7}{2}, -\frac{7}{2}\rangle = 4f, -3, -\rangle$
	$ 4f, \frac{7}{2}, \frac{7}{2}\rangle = 4f, 3, +\rangle$
	$ 4f, \frac{7}{2}, -\frac{5}{2}\rangle = \sqrt{\frac{6}{7}} 4f, -2, -\rangle + \sqrt{\frac{1}{7}} 4f, -3, +\rangle$

	$\left 4f, \frac{7}{2}, \frac{5}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{1}{7}} 4f, 3, -\rangle + \sqrt{\frac{6}{7}} 4f, 2, +\rangle$
	$\left 4f, \frac{7}{2}, -\frac{3}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{5}{7}} 4f, -1, -\rangle + \sqrt{\frac{2}{7}} 4f, -2, +\rangle$
	$\left 4f, \frac{7}{2}, \frac{3}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{2}{7}} 4f, 2, -\rangle + \sqrt{\frac{5}{7}} 4f, 1, +\rangle$
	$\left 4f, \frac{7}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{4}{7}} 4f, 0, -\rangle + \sqrt{\frac{3}{7}} 4f, -1, +\rangle$
	$\left 4f, \frac{7}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{3}{7}} 4f, 1, -\rangle + \sqrt{\frac{4}{7}} 4f, 0, +\rangle$
$5d^1$ $J = \frac{3}{2}$	$\left 5d, \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{1}{5}} 5d, -1, -\rangle - \sqrt{\frac{4}{5}} 5d, -2, +\rangle$ $\left 5d, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{4}{5}} 5d, 2, -\rangle - \sqrt{\frac{1}{5}} 5d, 1, +\rangle$
	$\left 5d, \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{2}{5}} 5d, 0, -\rangle - \sqrt{\frac{3}{5}} 5d, -1, +\rangle$
	$\left 5d, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{3}{5}} 5d, 1, -\rangle - \sqrt{\frac{2}{5}} 5d, 0, +\rangle$
$5d^1$ $J = \frac{5}{2}$	$\left 5d, \frac{5}{2}, -\frac{5}{2}\right\rangle = 5d, -2, -\rangle$ $\left 5d, \frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right\rangle = 5d, 2, +\rangle$ $\left 5d, \frac{5}{2}, -\frac{3}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{4}{5}} 5d, -1, -\rangle + \sqrt{\frac{1}{5}} 5d, -2, +\rangle$

	$\left 5d, \frac{5}{2}, \frac{3}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{1}{5}} 5d, 2, -\rangle + \sqrt{\frac{4}{5}} 5d, 1, +\rangle$
	$\left 5d, \frac{5}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{3}{5}} 5d, 0, -\rangle + \sqrt{\frac{2}{5}} 5d, -1, +\rangle$
	$\left 5d, \frac{5}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{2}{5}} 5d, 1, -\rangle + \sqrt{\frac{3}{5}} 5d, 0, +\rangle$

Как будет показано в следующей главе, нам достаточно построить лишь часть матрицы гамильтониана в базисе полного момента. Часть базиса, которой мы можем ограничиться, составляют вектор $\left|4f, \frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right\rangle$ и те базисные вектора в схеме полного момента, которые будут «перемешиваться» с указанным вектором кристаллическим полем. «Перемешивание» двух состояний означает отличие от нуля недиагонального матричного элемента гамильтониана кристаллического поля, взятого на соответствующих им векторах. Потому, для нахождения состояний, перемешивающихся с выделенным выше, рассмотрим разложение последнего:

$$\left|4f, \frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{6}{7}}|4f, 3, -\rangle - \sqrt{\frac{1}{7}}|4f, 2, +\rangle.$$

Как следует из формулы для матричных элементов кристаллического поля и вида гамильтониана кристаллического поля симметрии S_4 , указанное состояние будет смешиваться с другими состояниями, содержащими в себе вектора $|4f, 3, -\rangle$ и $|4f, 2, +\rangle$, а также с теми, что включают вектора $|4f, -1, -\rangle, |4f, -2, +\rangle, |5d, 0, +\rangle$ и $|5d, 1, -\rangle$. Таковыми являются (см. Таблицу3):

$$\left|4f, \frac{5}{2}, -\frac{3}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{2}{7}}|4f, -1, -\rangle - \sqrt{\frac{5}{7}}|4f, -2, +\rangle,$$

$$\begin{aligned}
\left|4f, \frac{7}{2}, \frac{5}{2}\right\rangle &= \sqrt{\frac{1}{7}}|4f, 3, -\rangle + \sqrt{\frac{6}{7}}|4f, 2, +\rangle, \\
\left|4f, \frac{7}{2}, -\frac{3}{2}\right\rangle &= \sqrt{\frac{5}{7}}|4f, -1, -\rangle + \sqrt{\frac{2}{7}}|4f, -2, +\rangle, \\
\left|5d, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle &= \sqrt{\frac{3}{5}}|5d, 1, -\rangle - \sqrt{\frac{2}{5}}|5d, 0, +\rangle, \\
\left|5d, \frac{5}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle &= \sqrt{\frac{2}{5}}|5d, 1, -\rangle + \sqrt{\frac{3}{5}}|5d, 0, +\rangle.
\end{aligned}$$

На данных состояниях, с использованием Таблиц 1, 2 и 3, была построена матрица гамильтониана размерности 6 на 6. Упомянем, что, в силу требования эрмитовости, для этой матрицы выполняется $\langle i|\hat{H}|j\rangle = \langle j|\hat{H}|i\rangle^*$. Нами были получены следующие диагональные матричные элементы гамильтониана:

$$\begin{aligned}
\left\langle 4f, \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \middle| \hat{H} \middle| 4f, \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \right\rangle &= -2\xi_{4f} - \frac{6}{21}B_0^2(4f) + \frac{1}{21}B_0^4(4f), \\
\left\langle 4f, \frac{5}{2}, -\frac{3}{2} \middle| \hat{H} \middle| 4f, \frac{5}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle &= -2\xi_{4f} + \frac{2}{35}B_0^2(4f) - \frac{1}{7}B_0^4(4f), \\
\left\langle 4f, \frac{7}{2}, \frac{5}{2} \middle| \hat{H} \middle| 4f, \frac{7}{2}, \frac{5}{2} \right\rangle &= \frac{3}{2}\xi_{4f} - \frac{1}{21}B_0^2(4f) - \frac{13}{77}B_0^4(4f) + \frac{25}{429}B_0^6(4f), \\
\left\langle 4f, \frac{7}{2}, -\frac{3}{2} \middle| \hat{H} \middle| 4f, \frac{7}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle &= \frac{3}{2}\xi_{4f} + \frac{1}{7}B_0^2(4f) - \frac{3}{77}B_0^4(4f) - \frac{15}{143}B_0^6(4f), \\
\left\langle 5d, \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \middle| \hat{H} \middle| 5d, \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle &= -\frac{3}{2}\xi_{5d} + \frac{1}{5}B_0^2(5d) + \Delta_{4f^1-5d^1}, \\
\left\langle 5d, \frac{5}{2}, \frac{1}{2} \middle| \hat{H} \middle| 5d, \frac{5}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle &= \xi_{5d} + \frac{8}{35}B_0^2(5d) + \frac{2}{21}B_0^4(5d) + \Delta_{4f^1-5d^1}
\end{aligned}$$

и недиагональные матричные элементы гамильтониана:

$$\left\langle 4f, \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \middle| \hat{H} \middle| 4f, \frac{5}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle = \left\langle 4f, \frac{5}{2}, -\frac{3}{2} \middle| \hat{H} \middle| 4f, \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \right\rangle^* = \frac{\sqrt{14}}{21}B_0^4(4f),$$

$$\begin{aligned} \left\langle 4f, \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \middle| \hat{H} \middle| 4f, \frac{7}{2}, \frac{5}{2} \right\rangle &= \left\langle 4f, \frac{7}{2}, \frac{5}{2} \middle| \hat{H} \middle| 4f, \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \right\rangle^* \\ &= -\frac{\sqrt{6}}{21} B_0^2(4f) + \frac{10\sqrt{6}}{231} B_0^4(4f) - \frac{5\sqrt{6}}{429} B_0^6(4f), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left\langle 4f, \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \middle| \hat{H} \middle| 4f, \frac{7}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle &= \left\langle 4f, \frac{7}{2}, -\frac{3}{2} \middle| \hat{H} \middle| 4f, \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \right\rangle^* \\ &= \frac{4\sqrt{35}}{231} B_4^4(4f) - \frac{10\sqrt{7}}{143} B_4^6(4f), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left\langle 4f, \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \middle| \hat{H} \middle| 5d, \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle &= \left\langle 5d, \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \middle| \hat{H} \middle| 4f, \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \right\rangle^* = \frac{\sqrt{2}}{7} B_2^3(4f - 5d), \\ \left\langle 4f, \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \middle| \hat{H} \middle| 5d, \frac{5}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle &= \left\langle 5d, \frac{5}{2}, \frac{1}{2} \middle| \hat{H} \middle| 4f, \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \right\rangle^* \\ &= \frac{2\sqrt{3}}{21} B_2^3(4f - 5d) - \frac{5\sqrt{21}}{231} B_2^5(4f - 5d), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left\langle 4f, \frac{5}{2}, -\frac{3}{2} \middle| \hat{H} \middle| 4f, \frac{7}{2}, \frac{5}{2} \right\rangle &= \left\langle 4f, \frac{7}{2}, \frac{5}{2} \middle| \hat{H} \middle| 4f, \frac{5}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle^* \\ &= -\frac{8\sqrt{21}}{231} B_{-4}^4(4f) - \frac{10\sqrt{105}}{429} B_{-4}^6(4f), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left\langle 4f, \frac{5}{2}, -\frac{3}{2} \middle| \hat{H} \middle| 4f, \frac{7}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle &= \left\langle 4f, \frac{7}{2}, -\frac{3}{2} \middle| \hat{H} \middle| 4f, \frac{5}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle^* \\ &= \frac{\sqrt{10}}{35} B_0^2(4f) + \frac{8\sqrt{10}}{231} B_0^4(4f) - \frac{5\sqrt{10}}{429} B_0^6(4f), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left\langle 4f, \frac{5}{2}, -\frac{3}{2} \middle| \hat{H} \middle| 5d, \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle &= \left\langle 5d, \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \middle| \hat{H} \middle| 4f, \frac{5}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle^* = -\frac{\sqrt{10}}{35} B_{-2}^3(4f - 5d), \\ \left\langle 4f, \frac{5}{2}, -\frac{3}{2} \middle| \hat{H} \middle| 5d, \frac{5}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle &= \left\langle 5d, \frac{5}{2}, \frac{1}{2} \middle| \hat{H} \middle| 4f, \frac{5}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle^* \\ &= -\frac{2\sqrt{15}}{105} B_{-2}^3(4f - 5d) - \frac{5\sqrt{105}}{231} B_{-2}^5(4f - 5d), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left\langle 4f, \frac{7}{2}, \frac{5}{2} \middle| \hat{H} \middle| 4f, \frac{7}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle &= \left\langle 4f, \frac{7}{2}, -\frac{3}{2} \middle| \hat{H} \middle| 4f, \frac{7}{2}, \frac{5}{2} \right\rangle^* \\ &= \frac{\sqrt{210}}{77} B_4^4(4f) + \frac{5\sqrt{42}}{429} B_4^6(4f), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left\langle 4f, \frac{7}{2}, \frac{5}{2} \middle| \hat{H} \middle| 5d, \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle &= \left\langle 5d, \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \middle| \hat{H} \middle| 4f, \frac{7}{2}, \frac{5}{2} \right\rangle^* \\
&= \frac{\sqrt{3}}{21} B_2^3(4f - 5d) - \frac{\sqrt{21}}{33} B_2^5(4f - 5d), \\
\left\langle 4f, \frac{7}{2}, \frac{5}{2} \middle| \hat{H} \middle| 5d, \frac{5}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle &= \left\langle 5d, \frac{5}{2}, \frac{1}{2} \middle| \hat{H} \middle| 4f, \frac{7}{2}, \frac{5}{2} \right\rangle^* \\
&= \frac{\sqrt{2}}{21} B_2^3(4f - 5d) + \frac{8\sqrt{14}}{231} B_2^5(4f - 5d), \\
\left\langle 4f, \frac{7}{2}, -\frac{3}{2} \middle| \hat{H} \middle| 5d, \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle &= \left\langle 5d, \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \middle| \hat{H} \middle| 4f, \frac{7}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle^* \\
&= -\frac{1}{7} B_{-2}^3(4f - 5d) - \frac{\sqrt{7}}{11} B_{-2}^5(4f - 5d), \\
\left\langle 4f, \frac{7}{2}, -\frac{3}{2} \middle| \hat{H} \middle| 5d, \frac{5}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle &= \left\langle 5d, \frac{5}{2}, \frac{1}{2} \middle| \hat{H} \middle| 4f, \frac{7}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle^* \\
&= -\frac{\sqrt{6}}{21} B_{-2}^3(4f - 5d) - \frac{2\sqrt{42}}{231} B_{-2}^5(4f - 5d), \\
\left\langle 5d, \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \middle| \hat{H} \middle| 5d, \frac{5}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle &= \left\langle 5d, \frac{5}{2}, \frac{1}{2} \middle| \hat{H} \middle| 5d, \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle^* = -\frac{\sqrt{6}}{35} B_0^2(5d) - \frac{2\sqrt{6}}{21} B_0^4(5d).
\end{aligned}$$

2. Расчет g-факторов иона Ce³⁺ в кристалле LiYF₄

2.1. Взаимодействие с магнитным полем, g-тензор, g-факторы.

Обратим внимание на то, что трехвалентный ион Ce³⁺ имеет один электрон на незаполненной оболочке. Следовательно, его уровни энергии по меньшей мере двукратно вырождены. Такое вырождение называется крамерсовым, обусловлено оно симметрией относительно обращения времени. Свойства оператора обращения времени $\hat{\theta}$ рассмотрены в [4]. Выделим из них следующие:

1. Оператор обращения времени—антиунитарен, т.е. для него верно равенство:

$$\langle \hat{\theta}\psi | \hat{\theta}\phi \rangle = \langle \psi | \phi \rangle^* = \langle \phi | \psi \rangle$$

2. В координатном представлении, т.е. когда матрица оператора \hat{r} является диагональной, и при вещественных матрицах операторов \hat{S}_x и \hat{S}_z рассматриваемого одного электрона имеет место, что $\hat{\theta}^2 = -1$. Предположим также, что гамильтониан одноэлектронной системы \hat{H} и оператор обращения времени коммутируют (что достижимо при отсутствии магнитного поля). Тогда, если ψ_i — некоторое стационарное состояние этой системы, соответствующее энергии E_i , то $\hat{H}\hat{\theta}\psi_i = \hat{\theta}\hat{H}\psi_i = \hat{\theta}E_i\psi_i = E_i\hat{\theta}\psi_i$, а потому $\hat{\theta}\psi_i$ так же является стационарным состоянием с энергией E_i . Введя обозначение $\phi_i = \hat{\theta}\psi_i$, рассмотрим скалярное произведение ψ_i и ϕ_i :

$$\begin{aligned} \langle \psi_i | \phi_i \rangle &= \langle \psi_i | \hat{\theta}\psi_i \rangle = (\text{свойство 1}) = \langle \hat{\theta}\psi_i | \hat{\theta}^2\psi_i \rangle^* = \langle \hat{\theta}^2\psi_i | \hat{\theta}\psi_i \rangle = -\langle \psi_i | \hat{\theta}\psi_i \rangle \\ &= -\langle \psi_i | \phi_i \rangle = 0 \end{aligned}$$

Таким образом, состояния ψ_i и ϕ_i не только соответствуют одной энергии, но еще и ортогональны, что делает уровень энергии E_i вырожденным по меньшей мере двукратно. Данное явление называется крамерсовым вырождением, и, если уровень энергии вырожден двукратно, его называют

крамерсовым дублетом. Такие же результаты будут справедливы для системы из нечетного числа электронов.

Отметим также еще два полезных свойств оператора обращения времени, которые применим в дальнейшем:

3. Рассмотрим действие $\hat{\theta}$ на вектора в базисе полного момента. Пусть $|\psi\rangle = \sum_{J,M_J} C_{J,M_J} |J, M_J\rangle$, где J – квантовое число полного момента, а M_J – его проекция на ось квантования. Тогда

$$\hat{\theta} |\psi\rangle = \sum_{J,M_J} (-1)^{J-M_J} C_{J,M_J}^* |J, -M_J\rangle;$$

4. Матрицы Т-нечетных операторов, определяемых выполнением для них равенства $\hat{\theta} \hat{A} \hat{\theta}^{-1} = -\hat{A}^\dagger$ обладают свойством: $\text{Sp}(A)=0$.

Гамильтониан взаимодействия электронной подсистемы примесного парамагнитного иона с внешним магнитным полем (зеемановского взаимодействия) имеет вид:

$$\hat{H}_{Ze} = \hat{\mu} \bar{H}.$$

$\bar{\mu}$ -магнитный момент, связанный с квантовомеханическим моментом гиromагнитным соотношением: $\bar{\mu} = \gamma \bar{J}$. Для электрона полный момент складывается из спинового и орбитального моментов, однако гиromагнитные коэффициенты для них имеют разные значения:

$$\hat{H}_{Ze} = \mu_B \left(2 \hat{s} + \hat{l} \right) \bar{H} \equiv \mu_B \hat{m} \bar{H}.$$

Рассмотрим матрицу зеемановского взаимодействия, построенную в базисе некоторого крамерсова дублета (ψ_1, ψ_2) . В силу эрмитовости для нее будет верным следующее разложение через матрицы Паули:

$$\begin{pmatrix} \langle \psi_1 | \hat{H}_{Ze} | \psi_1 \rangle & \langle \psi_1 | \hat{H}_{Ze} | \psi_2 \rangle \\ \langle \psi_2 | \hat{H}_{Ze} | \psi_1 \rangle & \langle \psi_2 | \hat{H}_{Ze} | \psi_2 \rangle \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} + B \begin{pmatrix} 0 & -\frac{i}{2} \\ \frac{i}{2} & 0 \end{pmatrix} + C \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} + D \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}.$$

Применим свойство 4 оператора обращения времени: \hat{m} – Т-нечетный оператор, а потому его след равен нулю, что будет справедливо и для \hat{H}_{Ze} , что выполняется при $D=0$. Поэтому имеем:

$$\begin{pmatrix} \langle \psi_1 | \hat{H}_{Ze} | \psi_1 \rangle & \langle \psi_1 | \hat{H}_{Ze} | \psi_2 \rangle \\ \langle \psi_2 | \hat{H}_{Ze} | \psi_1 \rangle & \langle \psi_2 | \hat{H}_{Ze} | \psi_2 \rangle \end{pmatrix} = AS_x + BS_y + CS_z.$$

Далее мы можем выразить A , B , C через матричные элементы зеемановского гамильтониана:

$$\begin{aligned} A &= 2 \mu_B \operatorname{Re} \left(\sum_{\alpha} \langle \psi_1 | \hat{m}_{\alpha} | \psi_2 \rangle H_{\alpha} \right), \\ B &= -2 \mu_B \operatorname{Im} \left(\sum_{\alpha} \langle \psi_1 | \hat{m}_{\alpha} | \psi_2 \rangle H_{\alpha} \right), \\ C &= 2 \mu_B \sum_{\alpha} \langle \psi_1 | \hat{m}_{\alpha} | \psi_1 \rangle H_{\alpha}, \\ \alpha &= x, y, z. \end{aligned}$$

Переобозначим A , B , C в X_x , X_y , X_z , для каждого из них выполняется:

$$X_{\beta} = \sum_{\alpha} Y_{\alpha\beta} H_{\alpha}, \beta = x, y, z.$$

Потому:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{Ze} &= \sum_{\beta} X_{\beta} S_{\beta} = \sum_{\alpha, \beta} Y_{\alpha\beta} H_{\alpha} S_{\beta} \equiv \mu_B \sum_{\alpha, \beta} g_{\alpha\beta} H_{\alpha} S_{\beta}, \text{ где} \\ g_{\alpha x} &= 2 \operatorname{Re}(\langle \psi_1 | \hat{m}_{\alpha} | \psi_2 \rangle), \\ g_{\alpha y} &= -2 \operatorname{Im}(\langle \psi_1 | \hat{m}_{\alpha} | \psi_2 \rangle), \\ g_{\alpha z} &= 2 \langle \psi_1 | \hat{m}_{\alpha} | \psi_1 \rangle. \end{aligned}$$

Набор из 9-ти величин $g_{\alpha\beta}$ составляет так называемый «г-тензор» (не являющийся, однако, тензором с точки зрения его математических свойств); «г-тензор» можно диагонализовать, числа, получаемые при этом на главной диагонали, называются г-факторами.

2.2. Аналитические формулы для г-факторов иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4

В кристаллическом поле симметрии S_4 конфигурация $4f^l$ иона Ce^{3+} расщепляется на 7 крамерсовых дублетов, а конфигурация $5d^l$ иона Ce^{3+} – на 5 крамерсовых дублетов. Рассмотрим основной крамерсов дублет (ψ_1, ψ_2) конфигурации $4f^l$ иона Ce^{3+} . Как было показано в [2], наибольший вклад в вектора состояния (ψ_1, ψ_2) основного крамерсова дублета вносят вектора $\left|4f, \frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right\rangle$ и $\left|4f, \frac{5}{2}, -\frac{5}{2}\right\rangle$. Кроме того, в (ψ_1, ψ_2) будут вносить вклад векторы состояния в схеме полного момента, которые будут «перемешиваться» с указанными векторами кристаллическим полем, как подробно рассматривалось в параграфе 1.3. Таким образом, можно записать

$$|\psi_1\rangle = \frac{1}{N} \left(\left|4f, \frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right\rangle + \alpha \left|4f, \frac{5}{2}, -\frac{3}{2}\right\rangle + \beta \left|4f, \frac{7}{2}, \frac{5}{2}\right\rangle + \gamma \left|4f, \frac{7}{2}, -\frac{3}{2}\right\rangle + \delta \left|5d, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle + \varepsilon \left|5d, \frac{5}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle \right),$$

где из условия нормировки $N = \sqrt{1 + |\alpha|^2 + |\beta|^2 + |\gamma|^2 + |\delta|^2 + |\varepsilon|^2}$. Тогда, из свойства 3 оператора обращения времени, второй вектор состояния крамерсова дублета

$$\begin{aligned} |\psi_2\rangle &= \hat{\theta}|\psi_1\rangle \\ &= \frac{1}{N} \left(\left|4f, \frac{5}{2}, -\frac{5}{2}\right\rangle + \alpha^* \left|4f, \frac{5}{2}, \frac{3}{2}\right\rangle - \beta^* \left|4f, \frac{7}{2}, -\frac{5}{2}\right\rangle - \gamma^* \left|4f, \frac{7}{2}, \frac{3}{2}\right\rangle \right. \\ &\quad \left. - \delta^* \left|5d, \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle + \varepsilon^* \left|5d, \frac{5}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle \right). \end{aligned}$$

Для расчета компонент «г-тензора» по приведенным в параграфе 2.1 формулам, мы вычислили матричные элементы декартовых компонент оператора $\widehat{\mathbf{m}} = (2\widehat{\mathbf{s}} + \widehat{\mathbf{l}})$:

$$\langle \psi_1 | \widehat{m}_z | \psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | \widehat{m}_x | \psi_1 \rangle = \langle \psi_1 | \widehat{m}_y | \psi_1 \rangle = 0$$

$$\langle \psi_1 | \hat{m}_z | \psi_1 \rangle$$

$$= \frac{1}{7N^2} (15 - \sqrt{6}(\beta + \beta^*) + 20|\beta|^2 - 9|\alpha|^2 - \sqrt{10}(\alpha^*\gamma + \gamma^*\alpha) - 12|\gamma|^2 + 7|A|^2)$$

$$\langle \psi_1 | \hat{m}_x | \psi_2 \rangle = i \langle \psi_1 | \hat{m}_y | \psi_2 \rangle$$

$$= \frac{1}{7N^2} (6\sqrt{5}\alpha^* + \sqrt{2}\gamma^* + \sqrt{30}\alpha^*\beta^* - 16\sqrt{3}\beta^*\gamma^* + 7(A^2 + \sqrt{6}AB))$$

где $A = \sqrt{\frac{3}{5}}\varepsilon^* - \sqrt{\frac{2}{5}}\delta^*$ и $B = \sqrt{\frac{2}{5}}\varepsilon^* + \sqrt{\frac{3}{5}}\delta^*$. Тем самым мы получаем компоненты «g-тензора»:

$$g_{xz} = g_{yz} = g_{zx} = g_{zy} = 0$$

$$g_{xx} = \frac{2}{7N^2} \operatorname{Re} \{ 6\sqrt{5}\alpha^* + \sqrt{2}\gamma^* + \sqrt{30}\alpha^*\beta^* - 16\sqrt{3}\beta^*\gamma^* + 7(A^2 + \sqrt{6}AB) \}$$

$$g_{yx} = -\frac{2}{7N^2} \operatorname{Re} \{ i (6\sqrt{5}\alpha^* + \sqrt{2}\gamma^* + \sqrt{30}\alpha^*\beta^* - 16\sqrt{3}\beta^*\gamma^* + 7(A^2 + \sqrt{6}AB)) \}$$

$$g_{yy} = \frac{2}{7N^2} \operatorname{Im} \{ i (6\sqrt{5}\alpha^* + \sqrt{2}\gamma^* + \sqrt{30}\alpha^*\beta^* - 16\sqrt{3}\beta^*\gamma^* + 7(A^2 + \sqrt{6}AB)) \}$$

$$g_{xy} = -\frac{2}{7N^2} \operatorname{Im} \{ 6\sqrt{5}\alpha^* + \sqrt{2}\gamma^* + \sqrt{30}\alpha^*\beta^* - 16\sqrt{3}\beta^*\gamma^* + 7(A^2 + \sqrt{6}AB) \}$$

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

Диагонализацию «g-тензора» с целью получения g-факторов можно провести следующим простым способом: пусть $Q = 6\sqrt{5}\alpha^* + \sqrt{2}\gamma^* + \sqrt{30}\alpha^*\beta^* - 16\sqrt{3}\beta^*\gamma^* + 7(A^2 + \sqrt{6}AB) = |Q|e^{ih}$, перейдем к новому базису крамерсовых состояний: $|\psi_1'\rangle = |\psi_1\rangle e^{i\frac{h}{2}}$, $|\psi_2'\rangle = |\psi_2\rangle e^{-i\frac{h}{2}}$. В нем ранее рассчитанные матричные элементы примут вид:

$$\langle \psi_1' | \hat{m}_z | \psi_1' \rangle = e^{-i\frac{h}{2}} e^{i\frac{h}{2}} \langle \psi_1 | \hat{m}_z | \psi_1 \rangle = \langle \psi_1 | \hat{m}_z | \psi_1 \rangle$$

$$\langle \psi_1' | \hat{m}_x | \psi_2' \rangle = i \langle \psi_1' | \hat{m}_y | \psi_2' \rangle = \frac{1}{7N^2} e^{-i\frac{h}{2}} e^{-i\frac{h}{2}} |Q| e^{ih} = \frac{1}{7N^2} |Q|$$

$$\langle \psi_1' | \hat{m}_z | \psi_2' \rangle = \langle \psi_1' | \hat{m}_x | \psi_1' \rangle = \langle \psi_1' | \hat{m}_y | \psi_1' \rangle = 0$$

в свою очередь «g-тензор»:

$$\begin{aligned} g_{xz}' &= g_{yz}' = g_{zx}' = g_{zy}' = 0 \\ g_{xx}' &= \frac{2}{7N^2} \operatorname{Re}\{|Q|\} = \frac{2}{7N^2} |Q| = \frac{2}{7N^2} \operatorname{Im}\{i|Q|\} = g_{yy}' \\ g_{yx}' &= -\frac{2}{7N^2} \operatorname{Re}\{i|Q|\} = 0 = -\frac{2}{7N^2} \operatorname{Im}\{|Q|\} = g_{xy}' \\ g_{zz}' &= g_{zz} \end{aligned}$$

Таким образом, не осталось ненулевых компонент, кроме диагональных. Введем поперечную составляющую g-фактора $g_{\perp} = g_{xx}' = g_{yy}'$ и параллельную $g_{\parallel} = g_{zz}'$. Окончательно имеем:

$$\begin{aligned} g_{\perp} &= \frac{2}{7N^2} \left| 6\sqrt{5}\alpha + \sqrt{2}\gamma + \sqrt{30}\alpha\beta - 16\sqrt{3}\beta\gamma + \frac{63}{5}\varepsilon^2 - \frac{7\sqrt{6}}{5}\varepsilon\delta - \frac{28}{5}\delta^2 \right| \\ g_{\parallel} &= \frac{2}{7N^2} (15 - \sqrt{6}(\beta + \beta^*) + 20|\beta|^2 - 9|\alpha|^2 - \sqrt{10}(\alpha^*\gamma + \gamma^*\alpha) - 12|\gamma|^2 \\ &\quad + 7 \left| \sqrt{\frac{3}{5}}\varepsilon^* - \sqrt{\frac{2}{5}}\delta^* \right|^2). \end{aligned}$$

В данных выражениях величины δ и ε отвечают за вклад $5d^l$ состояний в вектора состояния основного крамерсова дублета конфигурации $4f^l$ иона Ce^{3+} . Если положить их равными нулю, наши выражения для g-факторов перейдут в формулы, полученные в [2] для одноконфигурационного приближения, в котором учитывалось только пространство состояний конфигурации $4f^l$:

$$\begin{aligned} g_{\perp} &= \frac{2}{7N^2} |6\sqrt{5}\alpha + \sqrt{2}\gamma + \sqrt{30}\alpha\beta - 16\sqrt{3}\beta\gamma| \\ g_{\parallel} &= \frac{2}{7N^2} (15 - \sqrt{6}(\beta + \beta^*) + 20|\beta|^2 - 9|\alpha|^2 - \sqrt{10}(\alpha^*\gamma + \gamma^*\alpha) - 12|\gamma|^2). \end{aligned}$$

Если же в последних формулах приравнять к нулю β и γ , определяющие вклад состояний $^2F_{7/2}$ мультиплета конфигурации $4f^l$, то

получатся выражения для g-факторов в приближении, в котором учитывается только пространство состояний мультиплета $^2F_{5/2}$ конфигурации $4f^1$. Этот случай наиболее грубого приближения рассматривался в [5]. Было замечено, что если выразить α через один из факторов и подставить в другой, то будет получено уравнение эллиптической кривой в плоскости g-факторов (далее будем называть его «эллипсом мультиплетного приближения»):

$$\frac{(g_{\parallel} - g_J)^2}{16} + \frac{g_{\perp}^2}{5} = g_J^2,$$

где $g_J = \frac{6}{7}$ – g-фактор Ланде для мультиплета $^2F_{5/2}$.

3. Исследование численной зависимости g-факторов иона Ce³⁺ в кристалле LiYF₄ от параметров нечетного кристаллического поля

Как уже говорилось во введении, в работе [1] был проведен расчет спектров 4f¹-5d¹ переходов примесного иона Ce³⁺ в кристалле LiYF₄, были вычислены уровни энергии конфигураций 4f¹ и 5d¹ и g-факторы основного крамерсова дублета конфигурации 4f¹. Из сравнений с экспериментальными данными по 4f¹-5d¹ спектрам иона Ce³⁺ в кристалле LiYF₄ в [1] были установлены следующие значения параметров кристаллического поля и параметра спин-орбитального взаимодействия для 4f-электрона (в см⁻¹):

$$B_0^2(4f) = 360$$

$$B_0^4(4f) = -1400$$

$$B_4^4(4f) = -1240 + 751i \rightarrow B_{-4}^4(4f) = -1240 - 751i$$

$$B_0^6(4f) = -67,2$$

$$B_4^6(4f) = -1095 + 458i \rightarrow B_{-4}^6(4f) = -1095 - 458i$$

$$\xi_{4f} = 625$$

Диагонализация матрицы гамильтониана конфигурации 4f¹ иона Ce³⁺ с этими значениями параметров приводит к следующим значениям коэффициентов, определяющих вектор состояния |ψ₁⟩ основного крамерсова дублета иона Ce³⁺

$$\alpha = 0,4445 + 0,2797i, \quad \beta = -0,0303 - 0,0081i,$$

$$\gamma = -0,0128 + 0,0061i,$$

и к значениям g-факторов основного крамерсова дублета конфигурации 4f¹

$$g_{\perp}=1,552, g_{\parallel}=2,846$$

Заметим, что при этом коэффициенты δ = ε = 0, поскольку перемешивание конфигураций в [1] не рассматривалось.

В работе [3] были экспериментально измерены следующие значения g-факторов иона Ce³⁺ в кристалле LiYF₄:

$$g_{\perp exp} = 1,475, g_{\parallel exp} = 2,737.$$

Для оценки близости рассчитанных g-факторов к экспериментальным, измеренным в [3], в настоящей работе мы используем величину среднеквадратичного отклонения:

$$\Delta_g = \sqrt{(g_{\perp} - g_{\perp exp})^2 + (g_{\parallel} - g_{\parallel exp})^2},$$

которая для g-факторов, вычисленных в [1], составляет $\Delta_g = 0.133$.

Включим теперь в рассмотрение перемешивание конфигураций $4f^l$ и $5d^l$ иона Ce³⁺ нечетным кристаллическим полем. Полученные нами в параграфе 2.2 аналитические формулы позволяют исследовать численно зависимость g-факторов основного крамерсова дублета конфигурации $4f^l$ от коэффициентов δ и ε , определяющих примешивание $5d$ -состояний в $|\psi_1\rangle$.

Мы провели 4 расчета, варьируя по отдельности реальную и мнимую части коэффициентов δ и ε в пределах от 0 до 0,2 (с шагом 0,01). Отметим следующее: пока варьируется одна из этих четырех компонент, другие остаются равны нулю, а потому наши формулы для g-факторов становятся четными относительно варьируемой компоненты, что позволяет не рассматривать ее отрицательные значения. Выбранная нами верхняя граница 0,2 интервалов для варьирования коэффициентов соответствует тому факту, что коэффициенты δ и ε отвечают примешиванию $5d$ -состояний, отстоящих по энергии от $4f$ -состояний на значительную величину порядка 40000 см⁻¹ [1].

Полученные результаты проиллюстрированы на рис. 1 и 2. Черная точка соответствует значениям g-факторов, вычисленных в [1] (перемешивания конфигураций нет, $\delta = \varepsilon = 0$), красная точка – измеренные в [3] значения g-факторов.

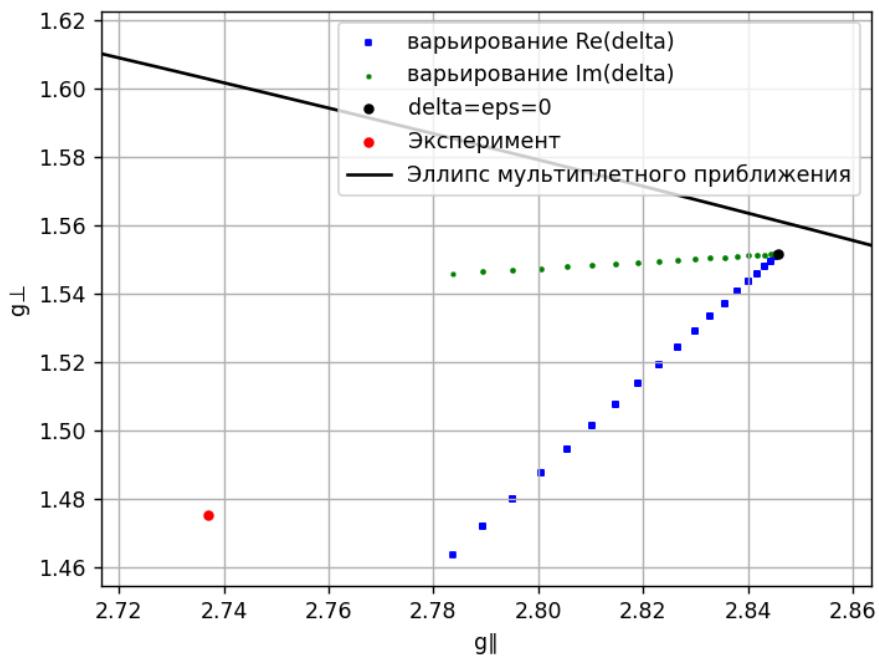


Рис. 1. Вычисленные g -факторы иона Ce^{3+} при варьировании реальной и мнимой частей коэффициента δ

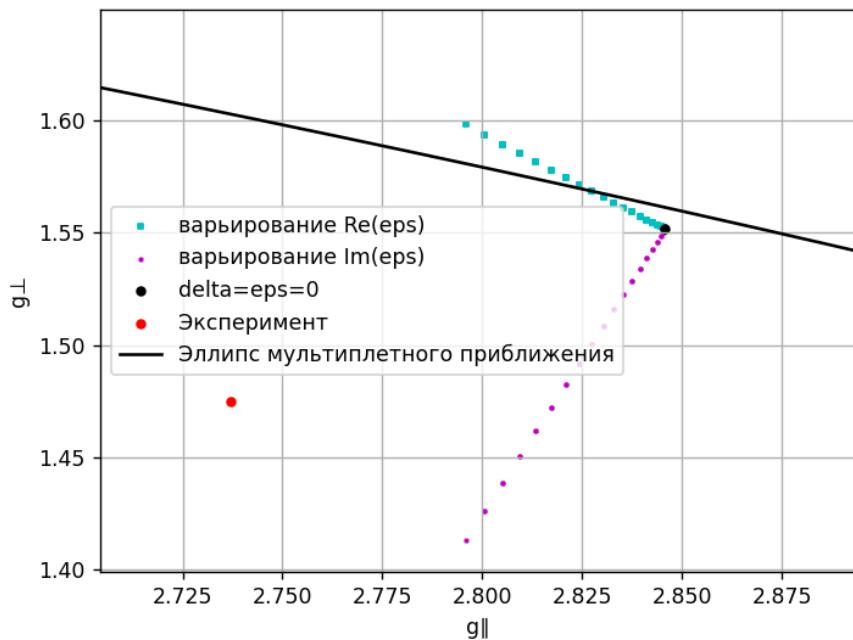


Рис. 2. Вычисленные g -факторы иона Ce^{3+} при варьировании реальной и мнимой частей коэффициента ε

Наименьшие значения величины среднеквадратичного отклонения Δ_g вычисленных от экспериментальных значений g -факторов для каждой варьируемой компоненты приведены в Таблице 4.

Таблица 4. Наименьшие отклонения Δ_g при варьировании δ, ε

Варьируемая компонента	Наименьшее отклонение Δ_g	Значение компоненты
$\text{Re}(\delta)$	0,0480	$\pm 0,2$
$\text{Im}(\delta)$	0,0848	$\pm 0,2$
$\text{Re}(\varepsilon)$	0,1300	$\pm 0,13$
$\text{Im}(\varepsilon)$	0,0764	$\pm 0,17$

Как видно из рис. 1 и 2, вычисленные значения g-факторов оказываются ближе всего к экспериментальным значениям при увеличении $\text{Re}(\delta)$ и $\text{Im}(\varepsilon)$ по модулю до величин порядка 0.2.

Оценим теперь, каковы по порядку величины должны быть параметры нечетного кристаллического поля, перемешивающего конфигурации $4f^l$ и $5d^l$ иона Ce^{3+} , чтобы добиться таких значений коэффициентов. Можно грубо оценить значения коэффициентов δ и ε по теории возмущений через соответствующий недиагональный матричный элемент гамильтониана :

$$\delta = \frac{\langle 5d, \frac{3}{2}, \frac{1}{2} | \hat{H} | 4f, \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \rangle}{E_{4f, \frac{5}{2}, \frac{5}{2}} - E_{5d, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}}} \approx - \frac{\langle 4f, \frac{5}{2}, \frac{5}{2} | \hat{H} | 5d, \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \rangle^*}{40000} \approx - \frac{0,2 B_2^3 (4f - 5d)^*}{40000}$$

$$\varepsilon = \frac{\langle 5d, \frac{5}{2}, \frac{1}{2} | \hat{H} | 4f, \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \rangle}{E_{4f, \frac{5}{2}, \frac{5}{2}} - E_{5d, \frac{5}{2}, \frac{1}{2}}} \approx - \frac{\langle 4f, \frac{5}{2}, \frac{5}{2} | \hat{H} | 5d, \frac{5}{2}, \frac{1}{2} \rangle^*}{40000}$$

$$\approx - \frac{0,2 B_2^3 (4f - 5d)^* + 0,1 B_2^5 (4f - 5d)^*}{40000}$$

$$\text{Re}(\delta) = - \frac{0,2 \text{Re}(B_2^3 (4f - 5d))}{40000}$$

$$\text{Im}(\varepsilon) = \frac{0,2 \text{Im}(B_2^3 (4f - 5d)) + 0,1 \text{Im}(B_2^5 (4f - 5d))}{40000}$$

Отсюда следует, что для получения значений $\text{Re}(\delta)=\pm 0,2$, $\text{Im}(\varepsilon)=\pm 0,17$, необходимы значения параметров нечетного кристаллического поля порядка нескольких десятков тысяч см^{-1} по модулю, однако столь большие значения параметров кристаллического поля физически бессмысленны.

Оценим величину параметров нечетного кристаллического поля, перемешивающего конфигурации $4f^l$ и $5d^l$ примесного иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 . Из сравнений с экспериментальными данными по $4f^l$ - $5d^l$ спектрам иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 в [1] были установлены следующие значения параметров кристаллического поля и параметра спин-орбитального взаимодействия для $5d$ -электрона (в см^{-1}):

$$\begin{aligned} B_0^2(5d) &= 4678 \\ B_0^4(5d) &= -18008 \\ B_4^4(5d) &= -16722 + 16949i \rightarrow B_{-4}^4(4f) = -16722 - 16949i \\ \xi_{5d} &= 1082 \end{aligned}$$

Заметим, кстати, что из формул для матричных элементов гамильтониана, полученных нами в параграфе 1.3, следует, что параметры кристаллического поля $B_{\pm 4}^4(5d)$ не участвуют в расчете интересующих нас величин. Выше они были приведены для полноты.

Как видно из формул параграфа 1.1, параметр кристаллического поля ранга k пропорционален моменту k -го порядка на радиальных функциях соответствующих оболочек:

$$B_q^k(nl, n'l') \sim \langle r^k \rangle_{nl, n'l'}$$

Тогда можно грубо считать, что

$$\begin{aligned} |B_q^3(4f)| &\approx \sqrt{|B_0^2(4f)| |B_0^4(4f)|}, \\ |B_q^3(5d)| &\approx \sqrt{|B_0^2(5d)| |B_0^4(5d)|} \end{aligned}$$

и, наконец,

$$|B_q^3(4f - 5d)| \approx \sqrt{|B_q^3(4f)| |B_q^3(5d)|} = \sqrt[4]{|B_0^2(4f)| |B_0^4(4f)| |B_0^2(5d)| |B_0^4(5d)|}$$

Пригодность этой методики оценки величины параметра нечетного кристаллического поля мы проверили по единственной известной нам опубликованной статье, в которой микроскопически рассчитывались параметры межконфигурационного ($5f$ - $6d$ для иона U^{3+}) нечетного кристаллического поля [6]. По данной методике получается оценка $|B_3^3(5f - 6d)| \approx 2618\text{cm}^{-1}$, в самой же статье [6] в рамках модели обменных зарядов было вычислено значение $|B_3^3(5f - 6d)| = 2842\text{cm}^{-1}$, то есть очень близкое значение.

По данной методике невозможно оценить параметры кристаллического поля 5 ранга из-за отсутствия параметров с $k = 6$ для d -оболочки. Мы попробовали оценить по методике, аналогичной той, что была нами предложена выше, параметры 4 ранга для [6]: $|B_q^4(5f - 6d)| \approx \sqrt{|B_0^4(5f)| |B_0^4(6d)|} = 5113\text{cm}^{-1}$. При этом в [6] в рамках модели обменных зарядов было вычислено значение $|B_3^5(5f - 6d)| = 11433\text{cm}^{-1}$. Эта величина превосходит нашу оценку параметра 4 ранга примерно в 2 раза, что обусловлено тем, что параметр 5 ранга содержит момент пятой степени, а не четвертой. Предположим, что установленное отношение, равное 2, сохраняется для параметров 4 и 5 рангов и для иона Ce^{3+} .

Применив предложенные методики для параметров нечетного кристаллического поля иона Ce^{3+} в кристалле $LiYF_4$, мы получили следующие оценки $|B_2^3(4f - 5d)| \approx 2552 \text{ cm}^{-1}$ и $|B_2^5(4f - 5d)| \approx 10042\text{cm}^{-1}$.

Тем самым, становится ясно, что желаемые значения коэффициентов $Re(\delta) = \pm 0,2$ и $Im(\varepsilon) = \pm 0,17$ недостижимы, и, следовательно, нам не удастся добиться радикального улучшения согласия вычисленных и известных из эксперимента значений g -факторов иона Ce^{3+} путем учета перемешивания конфигураций $4f^l$ и $5d^l$ нечетным кристаллическим полем.

Чтобы более точно ответить на вопрос, насколько это согласие удается в принципе улучшить, проведем исследование численной зависимости g-факторов иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 непосредственно от параметров нечетного кристаллического поля $B_2^3(4f - 5d)$ и $B_2^5(4f - 5d)$.

Мы рассмотрели в общей сложности примерно 4 миллиона наборов параметров $B_2^3(4f - 5d)$ и $B_2^5(4f - 5d)$, варьируемых независимо и равномерно распределенных в интервалах все в см^{-1}

$$\begin{aligned} -1800 < \text{Re}(B_2^3(4f - 5d)) &< 1800 \\ -1800 < \text{Im}(B_2^3(4f - 5d)) &< 1800 \\ -7100 < \text{Re}(B_2^5(4f - 5d)) &< 7100 \\ -7100 < \text{Im}(B_2^5(4f - 5d)) &< 7100 \end{aligned}$$

Результаты расчетов визуализированы на рис.3: каждая из синих точек, сливающихся на рис. 3 в сплошную область, соответствуют паре g-факторов, вычисленных при определенном наборе значений параметров нечетного кристаллического поля. Как видно из рис. 3, все эти точки распределяются вдоль эллипса мультиплетного приближения, значительного сближения с экспериментальными значениями (красная точка) не происходит, что согласуется с вышеприведенными выводами на основе анализа зависимости g-факторов от коэффициентов δ и ε , определяющих величину примешивания $5d$ -состояний к основному крамерсову дублету иона Ce^{3+} .

Отметим, что наименьшее среднеквадратичное отклонение для массива рассмотренных точек в плоскости g-факторов получилось равным $\Delta_g = 0,104$, оно было достигнуто при параметрах нечетного кристаллического поля, равных (в см^{-1}) $B_2^3(4f - 5d) = 1700 - 1800i$, $B_2^5(4f - 5d) = 6300 + 6800i$.

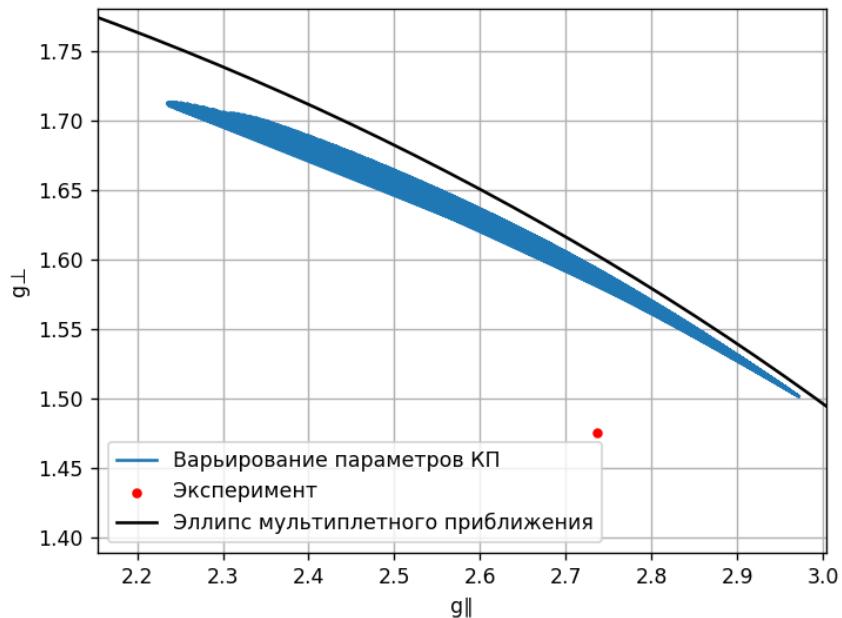


Рис. 3. Варьирование параметров кристаллического поля.

Суммируем результаты расчета g -факторов иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 в различных приближениях в Таблице 5. Заметим, что в работе [5] в приближении мультиплета $^2F_{5/2}$ g -факторы для изучаемого нами кристалла не вычислялись; поэтому мы провели процедуру поиска значений с минимальным отклонением от эксперимента сами, найдя ближайшую (с наименьшим Δ_g) к эксперименту точку на эллипсе.

Таблица 5. Сравнение значений g -факторов в различных приближениях.

Приближение	g – факторы	Δ_g
Мультиплет $^2F_{5/2}$ [5]	$g_{\perp}=1,583$ $g_{\parallel}=2,779$	0,120
Конфигурация $4f^1$ [1]	$g_{\perp}=1,552$ $g_{\parallel}=2,846$	0,133
Учет перемешивания с $5d^1$	$g_{\perp}=1,580$ $g_{\parallel}=2,770$	0,104

Таким образом, мы показали, что учет взаимодействия конфигурации $4f^1$ и $5d^1$ позволяет улучшить согласие вычисленных и измеренных значений g -

факторов иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 на величину порядка 20% по сравнению с расчетами, не учитывающими межконфигурационное взаимодействие.

В завершение необходимо обсудить следующее важное обстоятельство. Численная диагонализация матрицы гамильтониана дает нам не только вектора состояния, с помощью которых мы вычисляем g-факторы, бывшие в центре внимания настоящей работы, но и, конечно же, сами уровни энергии электрона. Полный анализ параметров кристаллического поля для иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 , проведение которого остается задачей для будущих исследований, должен включать в себя одновременный расчет и сравнение с экспериментом как уровней энергии, так и g-факторов.

В качестве иллюстрации влияния перемешивания конфигураций $4f^l$ и $5d^l$ на энергетический спектр иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 , в Таблице 6 приведено сравнение энергетического спектра, вычисленного нами с набором параметров нечетного кристаллического поля, минимизирующим отклонение Δ_g на рис. 3, со спектром, вычисленным в [1] без учета перемешивания конфигураций.

Таблица 6. Сравнение спектров энергий иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 . Серые строки – уровни энергии, не вычисляемые в данной работе

Конфигурация	Спектр без учета перемешивания конфигураций, см^{-1} [1]	Спектр с учетом перемешивания конфигураций, см^{-1}	Сдвиг энергии, см^{-1}
$4f^l$	0	0	0
	242		
	514	433	-81
	2222		
	2320	2254	-66
	2432		

	3121	3000	-121
$5d^1$	34088		
	41703	41894	+191
	49531	49687	+156
	50233		
	53157		

Из Таблицы 6 видна следующая тенденция: $4f^1$ уровни становятся ниже, а $5d^1$ – выше, т.е. учет перемешивания конфигураций приводит к их расталкиванию.

Заключение

В настоящей работе были получены следующие результаты и выводы:

1. Построены матрицы гамильтониана иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 , включающего спин-орбитальное взаимодействие и взаимодействие с кристаллическим полем, в базисе полного момента для конфигураций $4f^l$ и $5d^l$.
2. Построена матрица гамильтониана взаимодействия с нечетным кристаллическим полем, перемешивающим конфигурации $4f^l$ и $5d^l$ иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 , в базисе полного момента.
3. Получены аналитические формулы для g-факторов основного крамерсова дублета конфигурации $4f^l$ иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 , записанного в базисе полного момента, с учетом перемешивания конфигураций $4f^l$ и $5d^l$.
4. Исследована численная зависимость g-факторов иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 от коэффициентов, определяющих примешивание $5d$ -состояний в векторы состояния основного крамерсова дублета иона Ce^{3+} в базисе полного момента.
5. Исследована численная зависимость g-факторов иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 от параметров нечетного кристаллического поля.
6. Показано, что учет взаимодействия конфигураций $4f^l$ и $5d^l$ позволяет улучшить согласие вычисленных и известных из литературы экспериментальных значений g-факторов иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 на величину порядка 20% по сравнению с расчетами, не учитывающими межконфигурационное взаимодействие.

Литература

1. 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, S. K. Saikin // Journal of Luminescence – 2007. – Vol. 125. – P. 175–183.
2. 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 – 2015. – Vol. 17. – P. 15103(1–8).
3. Суперсверхтонкая структура спектров ЭПР ионов Ce^{3+} в двойных фторидах LiRF_4 ($\text{R} = \text{Y, Lu, Tm}$) / Л. К. Аминов, А. А. Ершова, В. Н. Ефимов [и др.] // Физика твердого тела – 2010. – Т. 52. – С. 1931–1936.
4. Abragam A. Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions / A. Abragam, B. Bleaney // Oxford: Clarendon Press – 1970. – Vol. 2. – P. 73–82.
5. Kutuzov A. S. Crystal field effects in Ce^{3+} ions in LiYF_4 crystals / A. S. Kutuzov, A. M. Skvortsova // Magnetic Resonance in Solids – 2009. – Vol. 11, № 1. – P. 7–13.
6. Wang W. 5f–6d orbital hybridization of trivalent uranium in crystals of hexagonal symmetry: Effects on electronic energy levels and transition intensities / W. Wang, G. K. Liu // Physical Review B. – 2009. – Vol. 80. – P. 155120(1–10)