

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

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

КАФЕДРА ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Направление: 03.04.02 - физика
Профиль: Теоретическая и математическая физика

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ
**КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОЛЕ И g -ФАКТОРЫ В КРИСТАЛЛАХ
ДВОЙНЫХ ФТОРИДОВ, АКТИВИРОВАННЫХ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ**

Студент 2 курса группы 06-719
«20» июня 2019 г.

А.С.Дудалов

(Дудалов А.С.)

Научный руководитель
к.ф.-м.н., доцент
«20» июня 2019 г.

О.В.Соловьев

(Соловьев О.В.)

Заведующий кафедрой теоретической физики
д.ф.-м.н., профессор
«20» июня 2019 г.

Ю.Н.Прошин

(Прошин Ю.Н.)

Казань-2019

Оглавление

Введение.....	3
1. Постановка задачи.....	6
2. Вывод формул для компонент g -тензора, выраженных через коэффициенты разложения в базисе полного момента	9
3. Вывод формул для g -факторов в случае тетрагонального кристаллического поля	19
4. Вывод формул для компонент g -тензора в случае электронной конфигурации nl^1 примесного иона.....	21
5. g -факторы основного крамерсова дублета иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4	24
6. Заключение.....	35
Список литературы.....	37

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 сцинтилляторах. Поэтому исследование спектров редкоземельных ионов в подобных кристаллах, возможность теоретического описания и предсказания их свойств представляет собой большой интерес, что обуславливает **актуальность** темы данной работы. При описании спектров часто используется приближение кристаллического поля. Параметры кристаллического поля обычно получают с помощью сравнения вычисляемых уровней энергии и g -факторов ионов и известных экспериментальных данных.

Постановка цели данной работы была стимулирована теоретическим исследованием $4f$ параметров кристаллического поля и g -факторов основного крамерсова дублета иона Ce^{3+} , легированного в кристалл LiYF_4 , которое было проведено в работе [1]. Примесные ионы Ce^{3+} замещают ионы Y^{3+} в кристалле LiYF_4 в точках с точечной симметрией S_4 , в ближайшем окружении Y -узла находятся восемь ионов фтора, которые образуют два деформированных тетраэдра. Надежные значения параметров кристаллического поля для иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 в литературе отсутствуют из-за трудностей измерения $4f$ энергий кристаллического поля для этого соединения. Однако g -факторы для основного уровня иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 известны в литературе [2]. В [1] был рассмотрен гамильтониан зеемановского взаимодействия в виде

$$\hat{H}_{\text{Ze}} = \mu_B (2\hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{L}}) \mathbf{H}, \quad (1)$$

где \mathbf{H} - магнитное поле, μ_B - магнетон Бора, $\hat{\mathbf{S}}$ и $\hat{\mathbf{L}}$ - операторы спинового и орбитального моментов $4f$ электрона иона Ce^{3+} . В работе [1] автор приходит к выводу, что ни один разумный набор $4f$ параметров кристаллического поля не может удовлетворительно соответствовать значениям g -факторов основного крамерсова дублета иона Ce^{3+} , измеренного в [2], даже если мы строго рассмотрим смешивание мультиплетов $^2F_{5/2}$ и $^2F_{7/2}$ кристаллическим полем. Автор [1] предполагает, что необходимо рассмотреть вопрос об уменьшении орбитального момента $4f$ электрона в энергии Зеемана за счет эффектов ковалентности, чтобы достичь лучшего согласия с экспериментом. Отметим в качестве аргумента в пользу рассмотрения эффектов ковалентности, что эффективный ионный радиус иона Ce^{3+} является наибольшим для трехвалентных ионов лантаноидов, он составляет $1,143 \text{ \AA}$ и больше ионного радиуса иона Y^{3+} ($1,019 \text{ \AA}$) [3].

Таким образом, можно сформулировать следующую **цель** данной работы: разработать методику расчета компонент g -тензора для примесных редкоземельных ионов с учетом изотропной редукции орбитального момента электрона в силу эффектов ковалентности и апробировать ее на примере согласованного расчета уровней энергии и g -факторов основного крамерсова дублета примесного иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 .

В данной работе были поставлены следующие **задачи**.

1. Получить формулы для компонент g -тензора крамерсова дублета с учетом уменьшения орбитального момента, выраженные через коэффициенты разложения волновых функций крамерсова дублета в базисе полного момента. (Раздел 2)
2. Рассмотреть частный случай тетрагональной симметрии кристаллического поля и случай электронной конфигурации примесного иона $n1^1$. В этих случаях общие формулы существенно упрощаются. Например, в случае тетрагональной симметрии g -тензор может быть просто приведен к

диагональному виду. (Разделы 3 и 4)

3. Провести согласованный расчет уровней энергии и g -факторов основного крамерсова дублета примесного иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 (электронная конфигурация $4f^1$, тетрагональная симметрия примесного центра S_4). (Раздел 5)

1. Постановка задачи

В настоящей работе рассматривается следующий довольно общий случай: примесный ион с нечетным числом электронов в кристаллическом поле, которое может иметь произвольную точечную симметрию, но рассматриваемый энергетический уровень представляет собой крамерсов дублет. Мы будем точно учитывать смешивание электронных состояний примесных ионов кристаллическим полем, поэтому мы рассматриваем разложение волновых функций крамерсова дублета $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle$ в базисе полного момента с учетом всех термов и мультиплетов

$$|\psi_1\rangle = \sum_{\gamma SLJM} a_{JM}^{\gamma SL} |\gamma SLJM\rangle, \quad (2)$$

$$|\psi_2\rangle = \hat{\theta}|\psi_1\rangle = \sum_{\gamma SLJM} (-1)^{J+M} a_{J,-M}^{\gamma SL} {}^* |\gamma SLJM\rangle, \quad (3)$$

где $\hat{\theta}$ - оператор обращения времени; квантовое число γ позволяет различать термы с одинаковыми квантовыми числами S и L спинового и орбитального моментами; J и M - квантовые числа полного момента иона; комплексные коэффициенты $a_{JM}^{\gamma SL}$ удовлетворяют условию нормировки. Во многих работах рассматривается только смешивание электронных состояний внутри одного и того же мультиплета; например, что касается кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$, то в [4,5] рассматривалось только смешивание состояний внутри основного мультиплета $^2F_{5/2}$.

Рассмотрим гамильтониан зеемановского взаимодействия в виде

$$\hat{H}_{\text{Ze}} = \mu_B \hat{\mathbf{m}} \mathbf{H},$$

$$\hat{\mathbf{m}} = g_s \hat{\mathbf{S}} + k \hat{\mathbf{L}}, \quad (4)$$

где k - изотропный коэффициент редукции для орбитального момента, g_s в расчетах принимается за 2.0023. Аппроксимация изотропного коэффициента редукции была впервые введена в [6] для иона Tm^{2+} , легированного в кристалле CaF_2 . Более строгий анализ ковалентного связывания молекулярно-орбитальным методом приводит к различным коэффициентам редукции для матричных элементов орбитального момента на волновых функциях, преобразующихся в соответствии с различными неприводимыми представлениями точечной симметрии примесных ионов. Например, что касается иона Tm^{2+} в кристалле CaF_2 (кубическая точечная симметрия), то в [7,8] введены и рассчитаны два коэффициента редукции. В случае сильного ковалентного связывания (nd ионы переходных металлов) коэффициенты могут достаточно сильно отличаться от 1 и друг от друга для различных матричных элементов орбитального момента. Однако для $4f$ электронов примесных редкоземельных ионов ковалентное связывание мало, с коэффициентами редукции, превышающими 0.95, поэтому можно пренебречь разницей между их значениями и рассмотреть изотропную редукцию орбитального момента (4) как аппроксимацию в оценке его матричных элементов.

В базисе состояний крамерсовых дублетов (2), (3) энергия Зеемана может быть представлена эффективным спиновым Гамильтонианом

$$\hat{H}_{Ze} = \mu_B \sum_{\alpha, \beta} g_{\alpha\beta} \hat{S}_{\beta}^{\text{eff}} H_{\alpha}, \quad (5)$$

где α и β - декартовые оси; \hat{S}^{eff} - эффективный спиновый оператор с $S = 1/2$, его компоненты выглядят следующим образом

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

$g_{\alpha\beta}$ - компоненты g -тензора, которые определяются матричными элементами декартовых компонент оператора $\hat{\mathbf{m}}$ (4) на состояниях крамерсова дублета следующим образом

$$\begin{cases} g_{\alpha x} = 2\text{Re}\langle\psi_1|\hat{m}_\alpha|\psi_2\rangle \\ g_{\alpha y} = -2\text{Im}\langle\psi_1|\hat{m}_\alpha|\psi_2\rangle. \\ g_{\alpha z} = 2\langle\psi_1|\hat{m}_\alpha|\psi_1\rangle \end{cases} \quad (6)$$

Как следует из приведенных выше формул, множество коэффициентов $a_{JM}^{\gamma SL}$ определяет волновые функции крамерсова дублета (2), (3) и, следовательно, значения компонент g -тензора (6). Будем явно выражать компоненты g -тензора через коэффициенты $a_{JM}^{\gamma SL}$ – это будет полезно и с точки зрения расчета, и с точки зрения анализа зависимости g -тензора от параметров гамильтониана примесного иона.

Таким образом, целью настоящего исследования является установление формул, которые выражали бы компоненты g -тензора для крамерсова дублета с учетом уменьшения орбитального момента через коэффициенты $a_{JM}^{\gamma SL}$; в качестве примера применения полученные формулы используются в Разделе 5 при расчете g -факторов основного крамерсова дублета иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 .

2. Вывод формул для компонент g -тензора, выраженных через коэффициенты разложения в базисе полного момента

Для общности рассуждений рассмотрим матричные элементы декартовых компонент оператора \hat{m} между состоянием $|\psi_1\rangle$ (2) и произвольным состоянием $|\varphi\rangle$, определяемым следующим образом

$$|\varphi\rangle = \sum_{\gamma SLJM} b_{JM}^{\gamma SL} |\gamma SLJM\rangle. \quad (7)$$

Будем проводить такие преобразования, которые позволяют ограничиться вычислением в конечном итоге наименьшего возможного количества различных матричных элементов в правой части следующего выражения (состояния одного и того же терма γSL появляются в матричных элементах в соответствии с правилами отбора)

$$\langle\psi_1|\hat{m}_\alpha|\varphi\rangle = \sum_{\gamma SLJM J' M'} a_{JM}^{\gamma SL*} b_{J' M'}^{\gamma SL} \langle\gamma SLJM|\hat{m}_\alpha|\gamma SLJ' M'\rangle. \quad (8)$$

Преобразуем (8) так, чтобы в сумме остались только слагаемые, удовлетворяющие $J \geq J'$. Для этого разобьём сумму по J' на три части: $J = J', J > J', J < J'$

$$\begin{aligned} \sum_{\gamma SLJM J' M'} a_{JM}^{\gamma SL*} b_{J' M'}^{\gamma SL} \langle\gamma SLJM|\hat{m}_\alpha|\gamma SLJ' M'\rangle = \\ \sum_{\gamma SLJMM'} \left[a_{JM}^{\gamma SL*} b_{JM'}^{\gamma SL} \langle\gamma SLJM|\hat{m}_\alpha|\gamma SLJM'\rangle + \right. \\ \left. \sum_{J' < J} a_{JM}^{\gamma SL*} b_{J' M'}^{\gamma SL} \langle\gamma SLJM|\hat{m}_\alpha|\gamma SLJ' M'\rangle + \sum_{J' > J} a_{JM}^{\gamma SL*} b_{J' M'}^{\gamma SL} \langle\gamma SLJM|\hat{m}_\alpha|\gamma SLJ' M'\rangle \right]. \end{aligned}$$

В третьем слагаемом произведем замену: $J \leftrightarrow J', M \leftrightarrow -M'$ (отметим, что данная замена никак не повлияет на суммы по M и M' в силу их определения). Тогда мы получим следующее выражение для третьего слагаемого

$$\sum_{J' < J} a_{J', -M'}^{\gamma SL} {}^* b_{J, -M}^{\gamma SL} \langle \gamma SLJ', -M' | \hat{m}_\alpha | \gamma SLJ, -M \rangle.$$

Теперь к нему применим выражение, которое справедливо для любого нечетного по времени эрмитова оператора

$$\langle \gamma SLJM | \hat{m}_\alpha | \gamma SLJ' M' \rangle = (-1)^{J+J'-M-M'+1} \langle \gamma SLJ', -M' | \hat{m}_\alpha | \gamma SLJ, -M \rangle.$$

Тогда третье слагаемое принимает следующий вид

$$\sum_{J > J'} (-1)^{J+J'-M-M'+1} a_{J', -M'}^{\gamma SL} {}^* b_{J, -M}^{\gamma SL} \langle \gamma SLJM | \hat{m}_\alpha | \gamma SLJ' M' \rangle.$$

В итоге матричный элемент (8) примет вид

$$\langle \psi_1 | \hat{m}_\alpha | \varphi \rangle = \sum_{\gamma SLJMM'} \left\{ a_{JM}^{\gamma SL} {}^* b_{J'M'}^{\gamma SL} \langle \gamma SLJM | \hat{m}_\alpha | \gamma SLJM' \rangle + \right. \\ \left. \sum_{J' < J} \left[a_{JM}^{\gamma SL} {}^* b_{J'M'}^{\gamma SL} + (-1)^{J+J'-M-M'+1} a_{J', -M'}^{\gamma SL} {}^* b_{J, -M}^{\gamma SL} \right] \langle \gamma SLJM | \hat{m}_\alpha | \gamma SLJ' M' \rangle \right\}.$$

Для упрощения записи введем следующие обозначения

$$\begin{cases} \text{Для } J > J': & C_{JJ'MM'}^{\gamma SL} = a_{JM}^{\gamma SL} {}^* b_{J'M'}^{\gamma SL} + (-1)^{J+J'-M-M'+1} a_{J', -M'}^{\gamma SL} {}^* b_{J, -M}^{\gamma SL}, \\ \text{Для } J = J': & C_{JJMM'}^{\gamma SL} = a_{JM}^{\gamma SL} {}^* b_{J'M'}^{\gamma SL} \end{cases},$$

тогда (8) можно переписать следующим образом

$$\langle \psi_1 | \hat{m}_\alpha | \varphi \rangle = \sum_{\gamma SLJMM'} \left\{ C_{JJMM'}^{\gamma SL} \langle \gamma SLJM | \hat{m}_\alpha | \gamma SLJM' \rangle + \sum_{J' < J} C_{JJ'MM'}^{\gamma SL} \langle \gamma SLJM | \hat{m}_\alpha | \gamma SLJ' M' \rangle \right\}.$$

Теперь, используя данные выражения, получим данный матричный элемент для z -компоненты оператора $\hat{\mathbf{m}}$ (в данном случае, очевидно, что $M = M'$)

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | \hat{m}_z | \varphi \rangle = & \sum_{\gamma SLJM} \left\{ a_{JM}^{\gamma SL}{}^* b_{JM}^{\gamma SL} \langle \gamma SLJM | \hat{m}_z | \gamma SLJM \rangle + \right. \\ & \left. \sum_{J' < J} \left[a_{JM}^{\gamma SL}{}^* b_{J'M}^{\gamma SL} + (-1)^{J+J'} a_{J',-M}^{\gamma SL}{}^* b_{J,-M}^{\gamma SL} \right] \langle \gamma SLJM | \hat{m}_z | \gamma SLJ'M \rangle \right\} = \\ & \sum_{\gamma SLJM} \left\{ a_{JM}^{\gamma SL}{}^* b_{JM}^{\gamma SL} \langle \gamma SLJM | \hat{m}_z | \gamma SLJM \rangle + \right. \\ & \left. \left[a_{JM}^{\gamma SL}{}^* b_{J-1,M}^{\gamma SL} + a_{J-1,-M}^{\gamma SL}{}^* b_{J,-M}^{\gamma SL} \right] \langle \gamma SLJM | \hat{m}_z | \gamma SL,J-1,M \rangle \right\} = \\ & \sum_{\gamma SLJM} \left\{ C_{JJMM}^{\gamma SL} \langle \gamma SLJM | \hat{m}_z | \gamma SLJM \rangle + C_{JJ-1,MM}^{\gamma SL} \langle \gamma SLJM | \hat{m}_z | \gamma SL,J-1,M \rangle \right\}. \quad (9) \end{aligned}$$

Во второй сумме остается слагаемое лишь с членами $J' = J - 1$, так как мы вычисляем матричный элемент от компонент вектора, то есть тензора первого ранга ($k=1$). А далее появятся $3j$ -символы типа $(J \ k \ J')$, которые и оставят лишь члены с $J' = J - 1$.

Теперь получим матричные элементы (8) для x,y -компонент оператора $\hat{\mathbf{m}}$. В сумме по M' в исходном выражении

$$\langle \psi_1 | \hat{m}_{x,y} | \varphi \rangle = \sum_{\gamma SLJMM'} \left\{ C_{JJMM'}^{\gamma SL} \langle \gamma SLJM | \hat{m}_{x,y} | \gamma SLJM' \rangle + \sum_{J' < J} C_{JJ'MM'}^{\gamma SL} \langle \gamma SLJM | \hat{m}_{x,y} | \gamma SLJ'M' \rangle \right\}$$

останутся только два ненулевых члена: $M - 1$ и $M + 1$. Для начала рассмотрим первое слагаемое

$$\begin{aligned}
\sum_{\gamma SLJMM'} C_{JJMM'}^{\gamma SL} \langle \gamma SLJM | \hat{m}_{x,y} | \gamma SLJM' \rangle = \\
\sum_{\gamma SLJM} (C_{JJMM-1}^{\gamma SL} \langle \gamma SLJM | \hat{m}_{x,y} | \gamma SLJM - 1 \rangle + \\
C_{JJMM+1}^{\gamma SL} \langle \gamma SLJM | \hat{m}_{x,y} | \gamma SLJM + 1 \rangle).
\end{aligned}$$

Второй член данного выражения перепишем следующим образом

$$\begin{aligned}
C_{JJMM+1}^{\gamma SL} \langle \gamma SLJM | \hat{m}_{x,y} | \gamma SLJM + 1 \rangle = (M \rightarrow -M) = \\
C_{JJ,-M,1-M}^{\gamma SL} \langle \gamma SLJ, -M | \hat{m}_{x,y} | \gamma SLJ, 1 - M \rangle = \\
C_{JJ,-M,1-M}^{\gamma SL} (-1)^{J+J-(-M)-(1-M)+1} \langle \gamma SLJ, M - 1 | \hat{m}_{x,y} | \gamma SLJM \rangle = \\
C_{JJ,-M,1-M}^{\gamma SL} \langle \gamma SLJM | \hat{m}_{x,y} | \gamma SLJM - 1 \rangle^*.
\end{aligned}$$

Теперь рассмотрим второе слагаемое

$$\begin{aligned}
\sum_{M'} C_{JJ'MM'}^{\gamma SL} \langle \gamma SLJM | \hat{m}_{x,y} | \gamma SLJ'M' \rangle = \\
C_{JJ'M,M-1}^{\gamma SL} \langle \gamma SLJM | \hat{m}_{x,y} | \gamma SLJ', M - 1 \rangle + \\
C_{JJ'M,M+1}^{\gamma SL} \langle \gamma SLJM | \hat{m}_{x,y} | \gamma SLJ', M + 1 \rangle.
\end{aligned}$$

Делая аналогичные преобразования, получим

$$\begin{aligned}
C_{JJ'MM+1}^{\gamma SL} \langle \gamma SLJM | \hat{m}_{x,y} | \gamma SLJ', M + 1 \rangle = \\
C_{JJ',-M,1-M}^{\gamma SL} (-1)^{J-J'} \langle \gamma SLJM | \hat{m}_{x,y} | \gamma SLJ'M - 1 \rangle^*.
\end{aligned}$$

В итоге получим следующее выражение для x,y -компонент оператора \hat{m}

$$\begin{aligned}
\langle \psi_1 | \hat{m}_{x,y} | \varphi \rangle = & \\
& \sum_{\gamma SLJM} \left\{ C_{JJM,M-1}^{\gamma SL} \langle \gamma SLJM | \hat{m}_{x,y} | \gamma SLJM - 1 \rangle + \right. \\
& C_{JJ,-M,1-M}^{\gamma SL} \langle \gamma SLJM | \hat{m}_{x,y} | \gamma SLJ, M - 1 \rangle^* + \\
& C_{J,J-1,M,M-1}^{\gamma SL} \langle \gamma SLJM | \hat{m}_{x,y} | \gamma SL, J - 1, M - 1 \rangle - \\
& \left. C_{J,J-1,-M,1-M}^{\gamma SL} \langle \gamma SLJM | \hat{m}_{x,y} | \gamma SL, J - 1, M - 1 \rangle^* \right\}.
\end{aligned}$$

Или в другой форме

$$\begin{aligned}
\langle \psi_1 | \hat{m}_{x,y} | \varphi \rangle = & \\
& \sum_{\gamma SLJM} \left\{ a_{JM}^{\gamma SL*} b_{J,M-1}^{\gamma SL} \langle JM | \hat{m}_{x,y} | J, M - 1 \rangle + \right. \\
& a_{J,-M}^{\gamma SL*} b_{J,1-M}^{\gamma SL} \langle JM | \hat{m}_{x,y} | J, M - 1 \rangle^* + (a_{JM}^{\gamma SL*} b_{J-1,M-1}^{\gamma SL} - \\
& a_{J-1,1-M}^{\gamma SL*} b_{J,-M}^{\gamma SL}) \langle JM | \hat{m}_{x,y} | J - 1, M - 1 \rangle + (a_{J-1,M-1}^{\gamma SL*} b_{J,M}^{\gamma SL} - \\
& \left. a_{J,-M}^{\gamma SL*} b_{J-1,1-M}^{\gamma SL}) \langle JM | \hat{m}_{x,y} | J - 1, M - 1 \rangle^* \right\}. \quad (10)
\end{aligned}$$

Отметим, что формулы (9) и (10) справедливы для декартовых компонент любого нечетного по времени эрмитова векторного оператора с диагональными по квантовым числам γSL матричными элементами. Для чётного по времени эрмитова векторного оператора можно вывести аналогичные формулы, но слагаемые, включающие коэффициенты с индексами $-M$ или $1 - M$ (или оба), появятся с противоположными знаками.

Вычисляя матричные элементы диагональные по J в (9) и (10), мы можем, воспользовавшись теоремой Вигнера-Эккарта, заменить \hat{m}_α эквивалентным оператором

$$g_L(SLJ)\hat{J}_\alpha,$$

то есть

$$g_L \hat{\mathbf{J}} = g_s \hat{\mathbf{S}} + k \hat{\mathbf{L}}, \quad (11)$$

где $g_L(SLJ)$ - g -фактор Ланде, модифицированный с учетом уменьшения орбитального импульса. Чтобы вычислить его, умножим обе части (11) на $\hat{\mathbf{J}}$ и используем

$$\begin{cases} \hat{\mathbf{S}}\hat{\mathbf{J}} = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{S}}^2 + \hat{\mathbf{J}}^2 - (\hat{\mathbf{J}} - \hat{\mathbf{S}})^2) = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{S}}^2 + \hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2) \\ \hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{J}} = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{J}}^2 - (\hat{\mathbf{J}} - \hat{\mathbf{L}})^2) = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2) \end{cases},$$

тогда получим следующее выражение для g -фактора Ланде с учетом уменьшения орбитального момента

$$g_L(SLJ) = \frac{1}{2}(g_s + k) + (g_s - k) \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (12)$$

Вычисляя же матричные элементы в (9), (10) между мультиплетами с разными J , мы можем заменить \hat{m}_α эквивалентным оператором $(g_s - k)\hat{S}_\alpha$. Это видно из следующих преобразований

$$g_s \hat{S}_\alpha + k \hat{L}_\alpha = (g_s - k) \hat{S}_\alpha + k(\hat{S}_\alpha + \hat{L}_\alpha) = (g_s - k) \hat{S}_\alpha + k \hat{J}_\alpha.$$

Так как мы вычисляем недиагональные члены по J , то второе слагаемое не даст вклад, поэтому, действительно, данная замена справедлива.

Сразу обозначим формулы, с помощью которых вычисляются матричные элементы оператора \hat{S}_α [9] (в обозначениях Вигнера для $3j$ -и $6j$ -символов)

$$\langle \gamma SLJM | \hat{S}_q^{(1)} | \gamma' S' L' J' M' \rangle = (-1)^{J-M} \begin{Bmatrix} J & 1 & J' \\ -M & q & M' \end{Bmatrix} \langle \gamma SLJ | \hat{S}^{(1)} | \gamma' S' L' J' \rangle, \quad (13)$$

$$\langle \gamma SLJ | \hat{S}^{(1)} | \gamma' S' L' J' \rangle = \delta_{LL'} (-1)^{J'+S+L+1} \begin{Bmatrix} J & 1 & J' \\ S' & L & S \end{Bmatrix} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \langle \gamma S | \hat{S}^{(1)} | \gamma' S' \rangle,$$

$$\langle \gamma S | \hat{S}^{(1)} | \gamma' S' \rangle = \delta_{SS'} \delta_{\gamma\gamma'} \sqrt{S(S+1)(2S+1)}.$$

В наших формулах в недиагональных матричных элементах остались лишь слагаемые, где $J' = J - 1$. Ниже представим данные формулы именно для этого случая. $6j$ -символ в данном случае имеет вид

$$\begin{Bmatrix} J & 1 & J-1 \\ S & L & S \end{Bmatrix} = (-1)^R \sqrt{\frac{(R+1)(R-2L)(R-2S)(R+1-2J)}{2S(2S+1)(S+1)(2J+1)2J(2J-1)}},$$

где

$$R = L + S + J.$$

Тогда получим следующее выражение для (13)

$$\begin{aligned} \left\langle \gamma SLJM \left| \hat{S}_q^{(1)} \right| \gamma SL, J-1, M' \right\rangle = \\ (-1)^{2R+J-M} \begin{pmatrix} J & 1 & J-1 \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \sqrt{\frac{(R+1)(R-2L)(R-2S)(R+1-2J)}{4J}}. \end{aligned}$$

Для начала рассчитаем g -компоненту, ей соответствует $q = 0$, то есть появиться следующий $3j$ -символ

$$\begin{pmatrix} J & 1 & J-1 \\ -M & 0 & M' \end{pmatrix} = \delta_{MM'} (-1)^{J-M} \sqrt{\frac{J^2 - M^2}{(2J+1)J(2J-1)}},$$

тогда отличен от нуля будет лишь следующий матричный элемент

$$\left\langle \gamma SLJM \left| \hat{S}_z \right| \gamma SL, J-1, M \right\rangle = \frac{1}{2} \lambda(SLJ) \sqrt{J^2 - M^2},$$

где

$$\lambda(SLJ) = \sqrt{\frac{(R+1)(R-2L)(R-2S)(R+1-2J)}{J^2(2J+1)(2J-1)}}. \quad (14)$$

Для нахождения x, y -компонент воспользуемся оператором повышения

$$\hat{S}_+ = \hat{S}_x + i\hat{S}_y.$$

Для данного случая $q = 1$, то есть появиться следующий $3j$ -символ

$$\begin{pmatrix} J & 1 & J-1 \\ -M & 1 & M' \end{pmatrix} = \delta_{M-1, M'} (-1)^{3J-M} \sqrt{\frac{(J+M)(J+M-1)}{(2J+1)2J(2J-1)}},$$

тогда отличен от нуля будет лишь матричный элемент

$$\left\langle \gamma SLJM \left| \hat{S}_+^{(1)} \right| \gamma SL, J-1, M-1 \right\rangle = -\frac{1}{2} \lambda(SLJ) \sqrt{(J+M)(J+M-1)}.$$

Теперь, используя все это, продолжим расчет исходных матричных элементов (9) и (10). Для z -компоненты имеем

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | \hat{m}_z | \varphi \rangle &= \sum_{\gamma SLJM} \{ C_{JJMM}^{\gamma SL} g_L(SLJ) \langle \gamma SLJM | \hat{j}_z | \gamma SLJM \rangle + \\ &C_{JJ-1,MM}^{\gamma SL} \langle \gamma SLJM | (g_s - k) \hat{S}_z + k \hat{j}_z | \gamma SL, J-1, M \rangle \} = \\ &\sum_{\gamma SLJM} \left\{ C_{JJMM}^{\gamma SL} g_L(SLJ) M + \frac{g_s - k}{2} C_{JJ-1,MM}^{\gamma SL} \lambda(SLJ) \sqrt{J^2 - M^2} \right\}. \end{aligned} \quad (15)$$

Для x, y -компонент получим

$$\begin{aligned} \left[\begin{aligned} &\langle \psi_1 | \hat{m}_x | \varphi \rangle \\ &i \langle \psi_1 | \hat{m}_y | \varphi \rangle \end{aligned} \right] &= \\ &\sum_{\gamma SLJM} \left\{ \frac{1}{2} g_L(SLJ) \sqrt{J(J+1) - M(M-1)} (C_{JJM, M-1}^{\gamma SL} \pm C_{JJ, -M, 1-M}^{\gamma SL}) - \right. \\ &\left. \frac{(g_s - k)}{4} \lambda(SLJ) \sqrt{(J+M-1)(J+M)} (C_{J,J-1,M,M-1}^{\gamma SL} \mp C_{J,J-1,-M,1-M}^{\gamma SL}) \right\}. \end{aligned} \quad (16)$$

Теперь рассмотрим матричные элементы операторов \hat{m}_α на состояниях крамерсова дублета (2), (3). Выражения для диагональных матричных элементов можно получить из (15), (16), просто подставив $b_{JM}^{\gamma SL} = a_{JM}^{\gamma SL}$

$$\langle \psi_1 | \hat{m}_z | \psi_1 \rangle = \sum_{\gamma SLJM} \left\{ g_L(SLJ) M |a_{JM}^{\gamma SL}|^2 + (g_s - k) \lambda(SLJ) \sqrt{J^2 - M^2} Re(a_{JM}^{\gamma SL*} a_{J-1,M}^{\gamma SL}) \right\} = \\ \sum_{\gamma SLJM} \left\{ g_L(SLJ) M |a_{JM}^{\gamma SL}|^2 + (g_s - k) \lambda(SLJ) \sqrt{J^2 - M^2} Re(a_{JM}^{\gamma SL*} a_{J-1,M}^{\gamma SL}) \right\}, \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \left[\begin{aligned} & \langle \psi_1 | \hat{m}_x | \psi_1 \rangle \\ & i \langle \psi_1 | \hat{m}_y | \psi_1 \rangle \end{aligned} \right] = \\ & \sum_{\gamma SLJM} \left\{ g_L(SLJ) \sqrt{J(J+1) - M(M-1)} \begin{bmatrix} Re \\ Im \end{bmatrix} (a_{JM}^{\gamma SL*} a_{J,M-1}^{\gamma SL}) - \right. \\ & \frac{1}{2} (g_s - k) \lambda(SLJ) \sqrt{(J+M-1)(J+M)} \begin{bmatrix} Re \\ Im \end{bmatrix} (a_{JM}^{\gamma SL*} a_{J-1,M-1}^{\gamma SL} - \\ & \left. a_{J-1,1-M}^{\gamma SL*} a_{J,-M}^{\gamma SL} \right) \end{aligned} \quad (18)$$

Заметим, что $\langle \psi_2 | \hat{m}_\alpha | \psi_2 \rangle = -\langle \psi_1 | \hat{m}_\alpha | \psi_1 \rangle$ для нечетного по времени оператора.

Выражения для недиагональных матричных элементов на состояниях $|\psi_1\rangle$ и $|\psi_2\rangle$ крамерсова дублета можно получить из (15) и (16), поставив $b_{JM}^{\gamma SL} = (-1)^{J+M} a_{J,-M}^{\gamma SL*}$

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | \hat{m}_z | \psi_2 \rangle^* = \\ \sum_{\gamma SLJ} \left\{ 2 g_L(SLJ) \sum_{M>0} (-1)^{J+M} M a_{JM}^{\gamma SL} a_{J,-M}^{\gamma SL} - \right. \\ \left. (g_s - k) \lambda(SLJ) \sum_M (-1)^{J+M} \sqrt{J^2 - M^2} a_{JM}^{\gamma SL} a_{J-1,-M}^{\gamma SL} \right\}, \quad (19) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \begin{bmatrix} \langle \psi_1 | \hat{m}_x | \psi_2 \rangle^* \\ -i \langle \psi_1 | \hat{m}_y | \psi_2 \rangle^* \end{bmatrix} = \\
& -\frac{1}{2} \sum_{\gamma SLJ} \left\{ (-1)^J g_L(SLJ) \left[(-1)^{\frac{1}{2}} \sqrt{J(J+1) + \frac{1}{4}} \left(a_{J,\frac{1}{2}}^{\gamma SL} \mp a_{J,-\frac{1}{2}}^{\gamma SL} \right) + \right. \right. \\
& \left. \left. 2 \sum_{M>\frac{1}{2}} (-1)^M \sqrt{J(J+1) - M(M-1)} \left(a_{JM}^{\gamma SL} a_{J,1-M}^{\gamma SL} \mp a_{J,-M}^{\gamma SL} a_{J,M-1}^{\gamma SL} \right) \right] + \right. \\
& \left. \sum_M (-1)^{J+M} (g_s - k) \lambda(SLJ) \sqrt{(J+M-1)(J+M)} \left(a_{JM}^{\gamma SL} a_{J-1,1-M}^{\gamma SL} \pm \right. \right. \\
& \left. \left. a_{J,-M}^{\gamma SL} a_{J-1,M-1}^{\gamma SL} \right) \right\}. \quad (20)
\end{aligned}$$

Отметим, что $\langle \psi_2 | \hat{m}_\alpha | \psi_1 \rangle = \langle \psi_1 | \hat{m}_\alpha | \psi_2 \rangle^*$. Отметим также для полноты, что матричные элементы для \hat{m}_y могут быть получены непосредственно из матричных элементов оператора \hat{m}_x поворотом соответствующих волновых функций на угол $-\frac{\pi}{2}$ вокруг оси z . В базисе $|\gamma SLJM\rangle$ это эквивалентно следующему преобразованию коэффициентов разложения волновых функций: $a_{JM}^{\gamma SL} \rightarrow a_{JM}^{\gamma SL} \exp\left(iM\frac{\pi}{2}\right)$; $b_{JM}^{\gamma SL} \rightarrow b_{JM}^{\gamma SL} \exp\left(iM\frac{\pi}{2}\right)$.

Вычисленные матричные элементы операторов \hat{m}_α (17)-(20) на состояниях (2), (3) крамерсова дублета позволяют найти компоненты $g_{\alpha\beta}$ g -тензора согласно (6). Вращая декартовы оси и осуществляя унитарное преобразование в двумерном пространстве состояний крамерсова дублета, мы всегда можем привести g -тензор к диагональному виду (будем называть диагональные компоненты g -факторами).

3. Вывод формул для g -факторов в случае тетрагонального кристаллического поля

Полученные формулы (17) - (20) для компонент g -тензора могут быть значительно упрощены в случае тетрагональной симметрии кристаллического поля. Если в качестве оси тетрагональной симметрии выбрана ось z и если разложения волновых функций дублета $|\psi_1\rangle$ и $|\psi_2\rangle$ получаются путем диагонализации гамильтониана, который включает спин-орбитальные и кулоновские взаимодействия и взаимодействие с кристаллическим полем, в базисе полного момента $|\gamma SLJM\rangle$, то коэффициенты $a_{JM}^{\gamma SL}$ в (2), (3) могут быть ненулевыми только для таких значений M , которые отличаются друг от друга на величину $4p$, здесь и далее p является целым числом. Следовательно, как видно из (18), (19), $\langle\psi_1|m_z|\psi_2\rangle = 0$, $\langle\psi_1|m_{x,y}|\psi_1\rangle = 0$ и, следовательно, согласно (6)

$$g_{xz} = g_{yz} = g_{zx} = g_{zy} = 0. \quad (21)$$

Отметим, что (21) будет справедливо и для оси z , которая является осью симметрии второго порядка.

Более того, путем соответствующей нумерации состояний $|\psi_1\rangle$ и $|\psi_2\rangle$ мы всегда можем получить ненулевые коэффициенты $a_{JM}^{\gamma SL}$ в (2) только для $M = \frac{1}{2} + 2p_0 + 4p$, где p_0 равно 0 или 1 (заметим, что тогда разложение (3) для $|\psi_2\rangle$ будет содержать члены только с $M = -\frac{1}{2} + 2p_0 + 4p$). Поэтому в (20) второе слагаемое во всех трех скобках исчезнет, что приведет к равенству $\langle\psi_1|m_x|\psi_2\rangle = i\langle\psi_1|m_y|\psi_2\rangle$. Последнее означает, что при соответствующем выборе комплексной фазы волновой функции $|\psi_1\rangle$ g -тензор будет непосредственно приведен к диагональному виду с

компонентами $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$, $g_{zz} = g_{||}$, где g -факторы, полученные из (17), (20) равны

$$g_{||} = 2 \sum_{\gamma SLJp} \left\{ g_L(SLJ) \left(\frac{1}{2} + 2p_0 + 4p \right) \left| a_{J, \frac{1}{2} + 2p_0 + 4p}^{\gamma SL} \right|^2 + \right.$$

$$\left. (g_s - k) \lambda(SLJ) \sqrt{J^2 - \left(\frac{1}{2} + 2p_0 + 4p \right)^2} \operatorname{Re} \left(a_{J, \frac{1}{2} + 2p_0 + 4p}^{\gamma SL} a_{J-1, \frac{1}{2} + 2p_0 + 4p}^{\gamma SL} \right) \right\},$$

$$g_{\perp} = \left| \sum_{\gamma SLJ} \left\{ g_L(SLJ) \left[\sqrt{J(J+1) + \frac{1}{4}} a_{J, \frac{1}{2}}^{\gamma SL 2} + \right. \right. \right.$$

$$\left. \left. \left. 2 \sum_{p > \frac{p_0}{2}} \sqrt{J(J+1) + \frac{1}{4} - (2p_0 + 4p)^2} a_{J, \frac{1}{2} + 2p_0 + 4p}^{\gamma SL} a_{J, \frac{1}{2} - 2p_0 - 4p}^{\gamma SL} \right] + \right. \right. \right.$$

$$\left. \left. \left. (g_s - k) \lambda(SLJ) \sum_p \sqrt{(J + 2p_0 + 4p)^2 - \frac{1}{4}} a_{J, \frac{1}{2} + 2p_0 + 4p}^{\gamma SL} a_{J-1, \frac{1}{2} - 2p_0 - 4p}^{\gamma SL} \right\} \right|.$$

Получили формулы для компонент g -тензора в случае тетрагональной симметрии кристаллического поля.

4. Вывод формул для компонент g -тензора в случае электронной конфигурации nl^1 примесного иона

В случае электронной конфигурации nl^1 примесного иона существует единственный один терм $L = l, S = 1/2$ с двумя мультиплетами $J = L - 1/2$ и $J = L + 1/2$. Волновые функции $|J, M\rangle$ компонент мультиплетов могут быть выражены через одноэлектронные волновые функции $|m_l, \sigma\rangle$, где m_l и σ – магнитное и спиновое квантовое число nl электрона (ниже σ значения обозначаются просто, как + и –).

Переход можно выполнить следующим 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

$$\left| l + \frac{1}{2}, M \right\rangle = \sum_{m_l, \sigma} \left\langle \frac{1}{2}, \sigma, l, m_l \left| \frac{1}{2}, l, l + \frac{1}{2}, M \right. \right\rangle |m_l, \sigma\rangle,$$

$$\left\langle \frac{1}{2}, \sigma, l, m_l \left| \frac{1}{2}, l, l + \frac{1}{2}, M \right. \right\rangle = (-1)^{\frac{1}{2} - l + M} \sqrt{2l + 2} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & l & l + \frac{1}{2} \\ \sigma & m_l & -M \end{pmatrix}.$$

Получаем

$$\left| l + \frac{1}{2}, M \right\rangle = (-1)^{\frac{1}{2} - l + M} \sqrt{2l + 2} \sum_{m_l} \left[\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & l & l + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & m_l & -M \end{pmatrix} |m_l, +\rangle + \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & l & l + \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & m_l & -M \end{pmatrix} |m_l, -\rangle \right].$$

Теперь, учитывая, что

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_1 + j_2 \\ m_1 & m_2 & -m_1 - m_2 \end{pmatrix} =$$

$$(-1)^{j_1 - j_2 + m_1 + m_2} \sqrt{\frac{(2j_1)!(2j_2)!(j_1 + j_2 + m_1 + m_2)!(j_1 + j_2 - m_1 - m_2)!}{(2j_1 + 2j_2 + 1)!(j_1 + m_1)!(j_2 + m_2)!(j_1 - m_1)!(j_2 - m_2)!}}$$

получим следующие выражения для $3j$ -символов

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & l & l + \frac{1}{2} \\ \pm \frac{1}{2} & m_l & -M \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \delta_{m_l, M \mp \frac{1}{2}} (-1)^{\frac{1}{2} - l + M} \sqrt{\frac{\left(l + \frac{1}{2} \pm M\right)}{(l + 1)(2l + 1)}}.$$

Тогда выражение для перехода к одноэлектронному базису имеет вид (для $J = l - \frac{1}{2}$ расчеты аналогичные)

$$\left| l \pm \frac{1}{2}, M \right\rangle = \sqrt{\frac{l \pm M + \frac{1}{2}}{2l + 1}} \left| M - \frac{1}{2}, + \right\rangle \pm \sqrt{\frac{l \mp M + \frac{1}{2}}{2l + 1}} \left| M + \frac{1}{2}, - \right\rangle. \quad (22)$$

Коэффициенты $g_L(SLJ)$ (12) и $\lambda(SLJ)$ (14) для конфигурации nl^1 принимают вид (здесь и далее в этом разделе неинформативные индексы γSL опущены)

$$g_L\left(l + \frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2}(g_s + k) + (g_s - k) \frac{\frac{3}{4} - l(l + 1)}{2(l + \frac{1}{2})(l + \frac{3}{2})} =$$

$$\frac{1}{2}(g_s + k) - (g_s - k) \frac{\left(l - \frac{1}{2}\right)\left(l + \frac{3}{2}\right)}{2\left(l + \frac{1}{2}\right)\left(l + \frac{3}{2}\right)} = \frac{g_s + 2lk}{2l + 1},$$

$$g_L\left(l - \frac{1}{2}\right) = \frac{-g_s + 2k(l + 1)}{2l + 1},$$

$$\begin{cases} \lambda\left(l + \frac{1}{2}\right) = \frac{2}{2l + 1} \\ \lambda\left(l - \frac{1}{2}\right) = 0 \end{cases}$$

Рассмотрим пример nf электрона ($l = 3$). Приведем только формулы для матричных элементов $\langle \psi_1 | \hat{m}_z | \psi_1 \rangle$, $\langle \psi_1 | \hat{m}_x | \psi_2 \rangle$ (в случае тетрагональной симметрии эти матричные элементы непосредственно определяют g -факторы, как показано в предыдущем разделе)

$$\begin{cases} g_L \left(l + \frac{1}{2} \right) = \frac{g_s + 6k}{7} \\ g_L \left(l - \frac{1}{2} \right) = \frac{-g_s + 8k}{7}, \\ \lambda \left(l + \frac{1}{2} \right) = \frac{2}{2l + 1} = \frac{2}{7} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | \hat{m}_z | \psi_1 \rangle = & \\ \frac{1}{7} \sum_M \left\{ & (g_s + 6k)M \left| a_{\frac{7}{2}, M}^{\gamma SL} \right|^2 + (-g_s + 8k)M \left| a_{\frac{5}{2}, M}^{\gamma SL} \right|^2 + \right. \\ & \left. (g_s - k)\sqrt{49 - 4M^2} \operatorname{Re}(a_{\frac{7}{2}, M}^{\gamma SL*} a_{\frac{5}{2}, M}^{\gamma SL}) \right\}, \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | m_x | \psi_2 \rangle^* = & \\ -\frac{1}{14} \left\{ & 4(g_s + 6k) \left(a_{\frac{7}{2}, 2}^{\gamma SL} - a_{\frac{7}{2}, -2}^{\gamma SL} \right)^2 - 3(-g_s + 8k) \left(a_{\frac{5}{2}, 2}^{\gamma SL} - a_{\frac{5}{2}, -2}^{\gamma SL} \right)^2 + \right. \\ \sum_{M>\frac{1}{2}} (-1)^{M-\frac{1}{2}} \left[& (g_s + 6k)\sqrt{63 - 4M(M-1)} \left(a_{\frac{7}{2}, M}^{\gamma SL} a_{\frac{7}{2}, 1-M}^{\gamma SL} - a_{\frac{7}{2}, -M}^{\gamma SL} a_{\frac{7}{2}, M-1}^{\gamma SL} \right) - \right. \\ & \left. \left. (-g_s + 8k)\sqrt{35 - 4M(M-1)} \left(a_{\frac{5}{2}, M}^{\gamma SL} a_{\frac{5}{2}, 1-M}^{\gamma SL} - a_{\frac{5}{2}, -M}^{\gamma SL} a_{\frac{5}{2}, M-1}^{\gamma SL} \right) \right] + \right. \\ & \left. \sum_M (-1)^{M-\frac{1}{2}} (g_s - k)\sqrt{4(3+M)^2 - 1} \left(a_{\frac{7}{2}, M}^{\gamma SL} a_{\frac{5}{2}, 1-M}^{\gamma SL} + a_{\frac{7}{2}, -M}^{\gamma SL} a_{\frac{5}{2}, M-1}^{\gamma SL} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (24)$$

Получили матричные элементы для компонент g -тензора в случае тетрагональной симметрии кристаллического поля для электронной конфигурации nf^1 .

5. *g*-факторы основного крамерсова дублета иона Ce³⁺ в кристалле LiYF₄

Перейдем к рассмотрению конкретного кристалла – двойного фторида лития-иттрия LiYF₄. Данный кристалл обладает структурой кристалла шеелита с общей формулой ABO₄, он имеет пространственную группу симметрии C_{4h}^6 ($I4_1/a$).

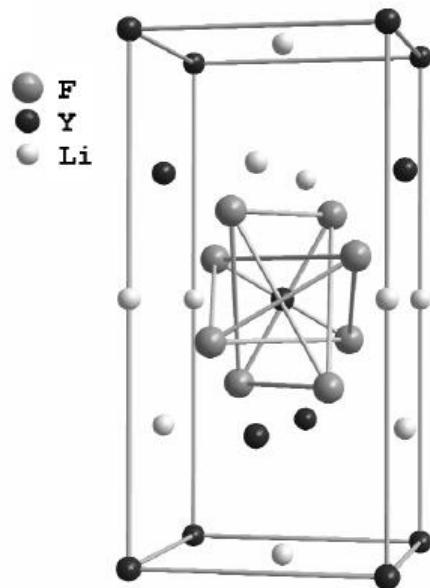


Рис. 1. Тетрагональная ячейка кристалла LiYF₄. Иттриевые и литиевые узлы расположены в вершинах, на ребрах и на гранях ячейки, один иттриевый узел расположен в центре ячейки, показаны две его координационные сферы – 8 ионов фтора, расположенные в вершинах двух деформированных тетраэдров

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 Y³⁺ находятся в узлах с симметрией S₄. Ближайшие соседи иона Y³⁺ – 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 $x = \left(t - \frac{1}{2}\right)a$, $y = \left(\frac{1}{2} - p\right)a$, $z = -qc$, $p = 0.2821$, $t = 0.1642$, $q = 0.0815$. 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+} . 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 $l = 3$.

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

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

где часть гамильтониана свободного иона без спин-орбитального взаимодействия

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

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 $\hat{H}_{\text{e-e}}$ (для данной конфигурации существует всего один терм – 2F).

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

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \hat{H}_{\text{SO}} + \hat{H}_{\text{CF}}.$$

Гамильтониан спин-орбитального взаимодействия представляется в виде

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

где ξ – константа спин-орбитального взаимодействия, $\hat{\mathbf{s}}$ и $\hat{\mathbf{l}}$ – операторы спинового и орбитального моментов $4f$ электрона. Учитывая, что $\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$, матричные элементы гамильтониана спин-орбитального взаимодействия вычисляются следующим образом

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

Гамильтониан взаимодействия с кристаллическим полем симметрии S_4 (в кристаллографических осях)

$$\hat{H}_{CF} = B_0^2 C_0^{(2)} + B_0^4 C_0^{(4)} + B_4^4 C_4^{(4)} + B_{-4}^4 C_{-4}^{(4)} + B_0^6 C_0^{(6)} + B_4^6 C_4^{(6)} + B_{-4}^6 C_{-4}^{(6)},$$

где B_k^p – параметры кристаллического поля, удовлетворяющие уравнению $B_k^{p*} = (-1)^k B_{-k}^p$, $C_k^{(p)}$ – компоненты одноэлектронных сферических тензорных операторов $\mathbf{C}^{(p)}$.

Матричные элементы оператора \hat{H}_{CF} на одноэлектронных функциях рассчитываются следующим образом

$$\langle n, l, m, \sigma | \hat{H}_{CF} | n, l, m', \sigma' \rangle =$$

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

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

$$B_q^k = e^2 \langle r^k \rangle \sum_j \frac{q_{Lj} C_q^k(\Theta_j, \Phi_j)}{R_j^{k+1}},$$

$$\int Y_{l,m}(\theta, \varphi) Y_{k,q}^*(\theta, \varphi) Y_{l,m'}^*(\theta, \varphi) d\Omega = =$$

$$(-1)^m \sqrt{\frac{(2k+1)}{4\pi}} (2l+1) \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m & q & m' \end{pmatrix},$$

получим

$$\langle n, l, m, \sigma | \hat{H}_{\text{CF}} | n, l, m', \sigma' \rangle =$$

$$\delta_{\sigma, \sigma'} (-1)^m (2l+1) \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m & q & m' \end{pmatrix} B_q^k.$$

Мы рассматриваем $4f^1$ 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.

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 $|J, M\rangle$ к одноэлектронным волновым функциям $|m_l, \sigma\rangle$, где m_l и σ – магнитное и спиновое квантовое число nl электрона. Подробные расчеты в данной работе проводиться не будут, они были изложены в работе [1]. Автор [1]

показывает, что наибольший вклад в волновые функции основного $4f$ дублета иона Ce^{3+} в LiYF_4 исходит от состояний $\left|\frac{5}{2}, \pm \frac{5}{2}\right\rangle$. В соответствии с разделом 3 мы выбираем волновую функцию $|\psi_1\rangle$ (2) так, чтобы она содержала состояние $\left|\frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right\rangle$ (это соответствует $p_0 = 1$ в разделе 3; волновая функция $|\psi_2\rangle$ (3) тогда содержит состояние $\left|\frac{5}{2}, -\frac{5}{2}\right\rangle$), которое смешивается взаимодействием кристаллического поля \hat{H}_{CF} только с состояниями $\left|\frac{5}{2}, -\frac{3}{2}\right\rangle, \left|\frac{7}{2}, \frac{5}{2}\right\rangle, \left|\frac{7}{2}, -\frac{3}{2}\right\rangle$.

Таким образом, достаточно численно диагонализовать матрицу 4×4 гамильтониана $\hat{H}_{\text{eff}} = \hat{H}_{\text{SO}} + \hat{H}_{\text{CF}}$ иона Ce^{3+} со следующими матричными элементами, которые мы приводим здесь для полноты

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

Численно диагонализируя матрицу с данными элементами, получаем волновую функцию $|\psi_1\rangle$ основного крамерсова дублета иона Ce^{3+} в LiYF_4 ; приведя $|\psi_1\rangle$ к форме, пригодной для сравнения с [1], можно написать

$$|\psi_1\rangle = \frac{1}{N} \left\{ \left| \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \right\rangle + \alpha \left| \frac{5}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle + \beta \left| \frac{7}{2}, \frac{5}{2} \right\rangle + \gamma \left| \frac{7}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle \right\}, \tag{26}$$

$$N = \sqrt{1 + |\alpha|^2 + |\beta|^2 + |\gamma|^2}$$

$$\left(a_{\frac{5}{2}\frac{5}{2}}^{\gamma SL} = \frac{1}{N}, \quad a_{\frac{5}{2}-\frac{3}{2}}^{\gamma SL} = \frac{\alpha}{N}, \quad a_{\frac{7}{2}\frac{5}{2}}^{\gamma SL} = \frac{\beta}{N}, \quad a_{\frac{7}{2}-\frac{3}{2}}^{\gamma SL} = \frac{\gamma}{N} \right).$$

Используя формулы (23), (24) для волновой функции (26), получаем следующие выражения для g -факторов основного крамерсова дублета иона Ce^{3+} в LiYF_4 с учетом уменьшения орбитального момента

$$g_{||} = \frac{1}{7N^2} \left((8k - g_s)(5 - 3|\alpha|^2) + 4(g_s - k) \left(\sqrt{6} \text{Re}\beta + \sqrt{10} \text{Re}(\alpha\gamma^*) \right) + (g_s + 6k)(5|\beta|^2 - 3|\gamma|^2) \right), \quad (27)$$

$$g_{\perp} = \frac{2}{7N^2} |2\sqrt{3}(g_s + 6k)\beta\gamma + \sqrt{5}(g_s - 8k)\alpha + (g_s - k)(\sqrt{30}\alpha\beta + \sqrt{2}\gamma)|. \quad (28)$$

Если положить $g_s = 2, k = 1$, то (27), (28) преобразуются в формулы, полученные в [1], но с противоположными знаками коэффициентов β и γ , так как состояния $\left| \frac{7}{2}, M \right\rangle$ были приняты в [1] с противоположными знаками; это также приводит к противоположным знакам матричных элементов между состояниями $J = \frac{5}{2}$ и $J = \frac{7}{2}$ в (22) по сравнению с [1]. Если мы дополнительно положим $\beta = \gamma = 0$, то мы получим случай, исследованный ранее другими авторами в [4,5], когда смешивание мультиплетов $^2F_{5/2}$ и $^2F_{7/2}$ кристаллическим полем не рассматривается.

Прежде, чем перейти к результатам расчета g -факторов основного дублета иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 , приведем их значения известные в литературе в виде таблицы

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

g -факторы	$g_{ }$	g_{\perp}
Эксперимент [2]	2.737	1.475
Эксперимент [4]	2.765	1.473

Расчет [14]	2.751	1.514
Расчет [4] (без учёта смещивания мультиплетов)	2.774	1.590
Расчет [1] (с учётом смещивания мультиплетов)	2.846	1.552

Результат работы [14] не вполне корректен из-за ошибки в применении метода наименьших квадратов при варьировании параметров кристаллического поля. Кроме того, в работе [14] 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. Видно, что в работах [4] и [1] существует проблема в том, что удается неплохо сделать подгонку для одного g -фактора, однако второй g -фактор уже не сходится с экспериментом.

Рассчитаем для работ [4] и [1] выражение, которое покажет отклонение от эксперимента

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

Рассчитанные значения g -факторов	U , эксперимент из [2]	U , эксперимент из [4]
[4]	0.126	0.153
[1]	0.158	0.186

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

Прежде, чем вычислить значения g -факторов по полученным формулам (27) и (28), мы должны найти коэффициенты разложения α, β, γ . Для этого

диагонализируется матрица гамильтониана размерности 14x14. 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 как для энергий $4f$ электрона, так и для коэффициентов α, β, γ . Все это делалось с помощью программы, написанной в MATLAB. Как написано выше, прежде необходимо задать $4f$ параметры, то есть параметры кристаллического поля и константу спин-орбитального взаимодействия. Но, как уже оговаривалось, существует проблема поиска надежных значений параметров кристаллического поля для Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 ввиду того, что не все из уровней энергии наблюдаются экспериментально.

В качестве иллюстрации эффекта от учета редукции орбитального момента для начала рассчитаем g -факторы, используя параметры кристаллического поля, взятые из работы [10]

$$B_0^2 = 360, B_0^4 = -1400, B_4^4 = -1240 + i \cdot 751, B_0^6 = -67.2, \\ B_4^6 = -1095 + i \cdot 458. \quad (29)$$

g -факторы или энергии кристаллического поля не подгонялись тщательно в [10], но знаки и порядки величин (29) согласуются с параметрами, полученными в литературе для трехвалентных редкоземельных ионов, легированных в кристалле LiYF_4 , путем подгонки к экспериментальным данным. Мы также используем значение $\xi = 625 \text{ см}^{-1}$ из [10] для константы спин-орбитального взаимодействия, причем это значение также согласуется с общепринятым в литературе (например, 615 см^{-1} в [11] и 628 см^{-1} в [12]). В итоге получаются следующие -факторы основного крамерсова дублета иона Ce^{3+} , рассчитанные без учета уменьшения орбитального импульса [1] (т. е. $k = 1$ в (27), (28))

$$g_{||} = 2.845, \quad g_{\perp} = 1.551, \quad (30)$$

со среднеквадратичным отклонением от экспериментальных значений [2], 0.132. Расчеты показывают [1], что большие значения $B_{\pm 4}^6$ ($B_{\pm 4}^6 \approx 2000 \text{ см}^{-1}$) могут в принципе решить проблему такого расхождения с экспериментом, но такие большие значения по крайней мере в полтора раза превышают ожидаемые, как следует из тенденции параметров, обычно используемых в литературе для трехвалентных редкоземельных ионов, легированных в двойных кристаллах фторида [11, 13], и не представляются разумными.

Теперь, чтобы улучшить согласие с экспериментом, рассмотрим уменьшение орбитального момента $4f$ электрона иона Ce^{3+} . При $k = 0.97$ полученные формулы (27), (28) приводят к следующим g -факторам основного крамерсова дублета иона Ce^{3+} в LiYF_4

$$g_{||} = 2.734, \quad g_{\perp} = 1.487, \quad (31)$$

со среднеквадратичным отклонением от экспериментальных значений [2], 0.013, что в 10 раз меньше, чем без учета уменьшения орбитального момента (30).

Перейдем к согласованному вычислению уровней энергии $4f$ электрона и g -факторов иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 . В работе [14] были измерены инфракрасные спектры $4f - 4f$ переходов при низких температурах, что позволило определить уровни энергии $4f$ электрона, относящиеся к мультиплету $^2F_{7/2}$: 2216, 2313, 2429 и 3158 см^{-1} . Затем в работе [15] было проведено моделирование электронно-колебательного спектра $5d - 4f$ люминесценции $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$ на основе микроскопической модели электрон-фононного взаимодействия. Это позволило идентифицировать колебательные максимумы в спектре люминесценции, измеренном в работе [12], ошибочно принятые в [12] за бесфононные линии. С другой стороны,

удалось достоверно идентифицировать бесфононную линию, отвечающую переходу на $4f$ уровень с энергией 514 см^{-1} . Таким образом, можно утверждать, что на сегодня надежно известны 5 из 6 возбужденных уровней энергии $4f$ электрона иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 (подчеркнем, что до 2015 года по сути достоверно были известен только один уровень, что демонстрирует прогресс в данном вопросе, достигнутый в самое последнее время).

Используя уровни энергии, приведенные выше, и известные из эксперимента значения g -факторов, мы применили метод наименьших квадратов, чтобы найти оптимальный набор значений параметров кристаллического поля. Мы пришли 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 кристаллического поля в см^{-1})

$B_0^2 = 325$
$B_0^4 = -1520$
$B_0^6 = -67.2$
$B_4^4 = -1220 + i \cdot 850$
$B_4^6 = -1300 + i \cdot 350$
$k = 0.97$

Сразу отметим, что эти параметры кристаллического поля лежат в физически осмысленных пределах и согласуются по порядку величины с литературными данными. Уровни энергии $4f$ электрона, получаемые при данных параметрах, равны: $222, 516, 2224, 2318, 2424, 3169 \text{ см}^{-1}$. Заметим, что максимальное отличие между экспериментальными и рассчитанными уровнями энергии не превышает 10 см^{-1} . Данный результат можно счесть за хорошее согласие с экспериментом.

g -факторы, получаемые при данных параметрах, равны

$$g_{||} = 2.722, \quad g_{\perp} = 1.486, \quad (32)$$

Отклонения для полученных значений g -факторов от экспериментальных значений

Рассчитанные значения g -факторов	U , эксперимент [2]	U , эксперимент [4]
(31)	0.015	0. 045
(32)	0.026	0.056

Таким образом, мы показали, что учитывая уменьшения орбитального момента $4f$ электрона иона Ce^{3+} в энергии Зеемана можно значительно улучшить согласие с g -факторами, полученными в эксперименте.

6. Заключение

В данной работе были получены следующие результаты:

- 1) Получены аналитические выражения для компонент g -тензора крамерсова дублета примесного иона, легированного в диэлектрический кристалл, с учетом редукции орбитального момента из-за эффектов ковалентности: компоненты g -тензора выражаются в явном виде через коэффициенты разложения волновых функций дублета в базисе полного момента. Полученные выражения могут быть полезны при расчетах и анализе зависимости g -тензора от параметров гамильтониана примесного иона.
- 2) Выражения для компонент g -тензора были преобразованы к более простому и удобному для использования виду в частных случаях тетрагональной симметрии кристаллического поля и электронной конфигурации примесного иона nl^1 . Для полноты приведены также выражения для матричных элементов магнитного момента примесного иона на произвольных волновых функциях, определяемых разложениями по базису полного момента, с учетом редукции орбитального момента.
- 3) Полученные формулы были использованы для согласованного расчета уровней энергии и g -факторов основного крамерсова дублета примесного иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 . Было показано, что учет уменьшения орбитального момента $4f$ электрона иона Ce^{3+} в энергии Зеемана может значительно улучшить согласие с g -факторами, измеренными экспериментально, при этом было также получено хорошее согласие с экспериментальными уровнями энергии.

Полученные результаты могут быть полезны для теоретического описания и предсказания свойств активированных редкоземельными ионами

диэлектрических кристаллов, используемых в современной технике. Дальнейший прогресс может быть достигнут путем выхода за пределы приближения изотропной редукции орбитального момента и оценки редукции матричных элементов орбитального момента на основе метода молекулярных орбиталей.

По результатам данной работы совместно с научным руководителем была написана статья:

Dudalov, A.S. Calculation of g -tensor of rare-earth ions with account of isotropic reduction of orbital momentum / A.S. Dudalov, O.V. Solovyev // Magnetic Resonance in Solids. – 2017. – Vol. 19. – P. 17208(1-10).

Автор выражает благодарность научному руководителю, а также профессору Борису Залмановичу Малкину за ценные замечания.

Список литературы

1. 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).
2. Аминов, Л.К. 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. – Том 52. – С. 1931-1936.
3. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon //Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography. – 1976. – Vol. 32. – №. 5. – P. 751-767.
4. The electron spin resonance and optical spectra of Ce^{3+} in LiYF_4 / T. Yosida, M. Yamaga, D. Lee et al. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1997. – Vol. 9. – P. 3733–3739.
5. Kutuzov, A.S. Determination of tetragonal crystalline electric field parameters for Yb^{3+} and Ce^{3+} ions from experimental g-factors values and levels of Kramers doublets / A.S. Kutuzov, A.M. Skvortsova // Magnetic Resonance in Solids. – 2009. – Vol. 11. – P. 7-13.
6. Bleaney, B. The spectrum of Tm III in CaF_2 / B. Bleaney // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1964. – Vol. 277. – №. 1370. – P. 289-296.
7. Axe, J.D. Influence of Covalency upon Rare-Earth Ligand Field Splittings / J.D. Axe, G. Burns // Physical Review – 1966. – Vol. 152. – №. 1. – P. 331-340.
8. Baker, J.M. Evidence for covalency in Tm^{2+} and Yb^{3+} in calcium fluoride / J.M. Baker // Journal of Physics C: Solid State Physics – 1968. – Vol. 1. – P. 1670-1682.
9. Леушин, А.М. Теория оптических спектров. Часть II. Операторная техника: Учебное пособие / А.М. Леушин. – Казань: Издательство КГУ, 2008.

– 192 c.

10. 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 et al. // Journal of Luminescence. – 2007. – Vol. 125. – P. 175–183.
11. $4f^n \rightarrow 4^{n-1}5d$ transitions of the light lanthanides: experiment and theory / L. Pieterson, M.F. Reid, R.T. Wegh et al. // Physical Review B. – 2002. – Vol. 65. – P. 045113.
12. $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ 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. // Physical Review B. – 2005. – Vol. 71. – P. 045116.
13. Görller-Walrand, C. Handbook on the physics and chemistry of rare earths / C. Görller-Walrand, K. Binnemans // North-Holland, Amsterdam. – 1998. – P. 123.
14. 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.
15. Solovyev, O.V. Modeling and decoding of fine structure of electron-vibrational 5d-4f luminescence spectra in $\text{LiRF}_4:\text{Ce}^{3+}$ (R=Y,Lu) crystals / O.V. Solovyev, M.E. Miftakhova // Journal of Luminescence. – 2018. – Vol. 195. – P. 96-101.