

Оптические свойства ионов трехвалентного хрома в кристалле LiNbO_3

© Е.Н. Тумаев, К.С. Авадов

Кубанский государственный университет,
Краснодар, Россия

E-mail: avadov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 24 мая 2010 г.)

Формулы теории кристаллического поля адаптированы для системы с группой симметрии C_{3v} . Предложен простой метод учета поляризации локального окружения примесного иона Cr^{3+} в LiNbO_3 . Предложена модель деформации ниобиевого октаэдра при вхождении в него трехвалентного иона хрома, зависящая от одного параметра. Найдено значение этого параметра по данным эксперимента. Определены параметры внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий для иона Cr^{3+} в литиевой и ниобиевой позициях кристаллической решетки ниобата лития.

1. Введение

В настоящее время большое внимание уделяется активным средам твердотельных лазеров на основе кристаллов гетеродесмических соединений, активированных ионами переходных металлов. Слабое тушение примесных ионов делает эти активные среды весьма перспективными для создания твердотельных лазеров ближнего ИК-диапазона, находящих широкое применение в медицине, экологии, связи, в области спектроскопии и физики конденсированного состояния, оптоэлектронике, военном деле и т.д. Создание высокоэффективных активных сред на базе активированных гетеродесмических кристаллов сопряжено с расчетом спектроскопических свойств примесных ионов. Причем кристаллы со смешанной связью зачастую имеют низкую симметрию позиций, оккупируемых примесными ионами переходных металлов. Тогда как методы расчета спектроскопических свойств ориентированы, как правило, на высокосимметричные позиции, обладающие октаэдрическим или тетраэдрическим окружением лигандов. Таким образом, существует проблема изучения спектроскопических свойств ионов в низкосимметричных матрицах.

Методами оптической спектроскопии и ЭПР активно изучаются кристаллы ниобата лития LiNbO_3 с примесными ионами Cr^{3+} . Отклонение кристаллической структуры ниобата лития от стехиометрии вместе с необходимостью компенсации избыточного заряда при допировании приводит к различным дефектам кристаллической решетки. Вследствие этого возникает несколько типов примесных центров ионов трехвалентного хрома, чрезвычайно трудно различимых по оптическим спектрам.

Ниже ферроэлектрической точки Кюри ($T_c \sim 1480$ К) кристаллы LiNbO_3 обладают тригональной симметрией с пространственной группой $R\bar{3}c$ (C_{3v}^6). Кислородный каркас, построенный по мотиву плотнейшей гексагональной упаковки, создает в позиции иона Li^+ , как и в позиции иона Nb^{5+} , локальное окружение с группой

симметрии C_3 , незначительно отличающейся от симметрии C_{3v} . Вполне допустимо с высокой точностью приближения полагать, что примесный ион имеет группу симметрии локального окружения C_{3v} [1].

В кристаллах $\text{Cr}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ ионы хрома замещают преимущественно ионы лития. Однако если вместе с примесью ионов Cr^{3+} в LiNbO_3 присутствует и примесь Mg^{2+} , то появляется новый тип примесных центров. Начиная с некоторой концентрации магния оптический спектр кристалла показывает, что кроме центров хрома в литиевых позициях появились также ионы Cr^{3+} , занявшие позицию Nb^{5+} . Эта пороговая концентрация зависит от состава кристалла; для состава, близкого к стехиометрии ниобата лития, она приблизительно равна 2 mol.% MgO [2].

В [3] приведена достаточно достоверная и полная интерпретация оптического и ЭПР-спектров примесных γ -центров (ион Cr^{3+} в невозмущенном литиевом октаэдре) в кристалле ниобата лития. Однако задача интерпретации спектра $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ не решена до конца. В [3] сделан вывод, что попытки объяснения экспериментальных данных в приближении кубического поля не могут привести к успеху. Таким образом, является актуальной проблема адаптации формул теории кристаллического поля для симметрии C_{3v} , что и является основной целью настоящей работы.

Кроме того, значительный интерес представляет задача интерпретации оптического спектра иона хрома в ниобиевой позиции LiNbO_3 . При вхождении в ниобиевый октаэдр ион Cr^{3+} (вместе с соседним ионом Mg^{2+}) вызывает деформацию этого октаэдра. Для изучения данной деформации в [2] предложены две модели. Модель I предполагает изменение положения кислородных ионов возле неподвижного Cr^{3+} , тогда как модель II предполагает смещение Cr^{3+} из положения Nb^{5+} к центру октаэдра. В расчете производилась процедура полной диагонализации гамильтониана конфигурации $3d^3$ с учетом кристаллического поля, кулоновского и спин-орбитального взаимодействий. Детальный анализ пока-

зывает, что модель I описывает свойства примесного центра лучше, чем модель II. При этом модель I, оцененная как наиболее точная, описывает деформацию ниобиевого октаэдра с помощью двух подгоночных параметров. Вместе с тем в [2] не учитываются эффекты, обусловленные поляризацией решетки и пространственным распределением зарядов. Поэтому актуальна разработка модели, учитывающей указанные эффекты и при этом использующей для описания деформации лишь один подгоночный параметр.

Как правило, большие затруднения вызывает нахождение поляризации кристаллической решетки. Полученные значения могут на порядок отличаться от действительных. Это требует введения полуэмпирических параметров. Учет ковалентных связей и эффектов перекрывания переходного иона с ближайшим окружением также зачастую приводит к увеличению числа параметров задачи.

Очевидно, что ценность модели тем выше, чем больше различных квантовых взаимодействий в ней учтено и чем меньше полуэмпирических параметров в ней использовано для выражения конечного результата. Одно из преимуществ полученных в настоящей работе результатов заключается в уменьшении числа таких параметров.

2. Модели и метод расчета

Рассмотрим вначале одноэлектронные волновые функции. Предположим, что окружающие центральный ион лиганды являются неподвижными точечными зарядами, а волновые функции единственного электрона имеют вид

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_m R_{3d}(r) Y_{2m}(\theta, \varphi). \quad (1)$$

Кристаллический потенциал

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

где \mathbf{r} — радиус-вектор электрона, \mathbf{R}_i — радиус-вектор i -го лиганда, раскладывается по сферическим гармоникам

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

Предположим, что волновые функции имеют вид

$$\varphi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (3)$$

Для определения величины поправки ΔE к энергии электрона за счет взаимодействия с лигандами кристаллическое поле $V_e(r)$ рассматриваем как возмущение, тогда ΔE определяются как собственные значения матрицы следующего вида:

$$V_{mm'} = \langle \varphi_{nlm} | V_e | \varphi_{nl'm'} \rangle, \quad (4)$$

где $l' = l = 2$. Подстановкой (2) и (3) в (4) находим, что

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

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

Матричные элементы $V_{mm'}$ отличны от нуля только при $k = 0, 2, 4$. Для данных значений k в формуле (5) при вычислении $\langle r^k \rangle$ используем приближение водородоподобных функций, которые достаточно хорошо описывают распределение электронной плотности для внешних электронов,

$$\langle r^2 \rangle = 126 \frac{a_B^2}{Z_i^2}, \quad \langle r^4 \rangle = 25515 \frac{a_B^4}{Z_i^4},$$

где $a_B = 0.529 \text{ \AA}$ — боровский радиус, Z_i — заряд атомного остова примесного иона, для иона Cr^{3+} $Z_i \approx 6$ (параметр Z_i определяет сжатие ридберговской орбитали для многозарядных ядер, равен заряду ядра и не совпадает с зарядом иона, равным 3). Отличие Z_i от 6 связано с отсутствием четкой границы в пространственном распределении заряда атомного остова.

Систему координат, связанную с примесным центром, введем таким образом, чтобы элементы группы симметрии кристаллического окружения имели следующий вид: поворот $C_3\psi(r, \varphi, \theta) = \psi(r, \varphi - \frac{2\pi}{3}, \theta)$ и отражение в вертикальной (проходящей через ось третьего порядка) плоскости $\sigma\psi(r, \varphi, \theta) = \psi(r, -\varphi, \theta)$.

В частности, для иона хрома в литиевом и ниобиевом кислородных октаэдрах LiNbO_3 такие сферические и связанные с ними правые декартовы прямоугольные системы координат можно ввести следующим образом.

В литиевом кислородном октаэдре начало координат свяжем с ионом хрома (занимающим место Li^+), ось Oz направим по гексагональной оси кристалла так, чтобы в точке со сферическими координатами $R = 2.999 \text{ \AA}$, $\varphi = 0$, $\theta = 0$ располагался ион ниобия. Оси Ox и Oy направим таким образом, что ионы кислорода, образующие литиевый октаэдр, имели координаты, приведенные в табл. 1. Угол φ отсчитывался от оси Ox к оси Oy .

Координаты атомов кислорода, приведенные в табл. 1, незначительно отличаются от действительных координат

Таблица 1. Координаты кислородного окружения литиевой позиции иона Cr^{3+} , имеющего точечную симметрию C_{3v}

Позиция	$R, \text{ \AA}$	$\theta, ^\circ$	$\varphi, ^\circ$
$(\text{Cr}^{3+})_{\text{Li}}$	0	—	—
O1	2.259	44.28	-120
O2	2.259	44.28	120
O3	2.259	44.28	0
O4	2.055	109.66	60
O5	2.055	109.66	-60
O6	2.055	109.66	180

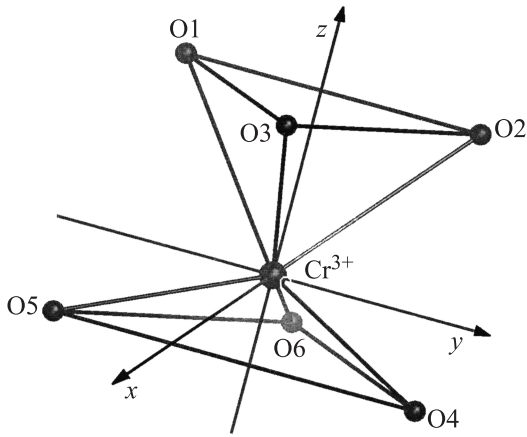


Рис. 1. Литиевый кислородный октаэдр LiNbO_3 .

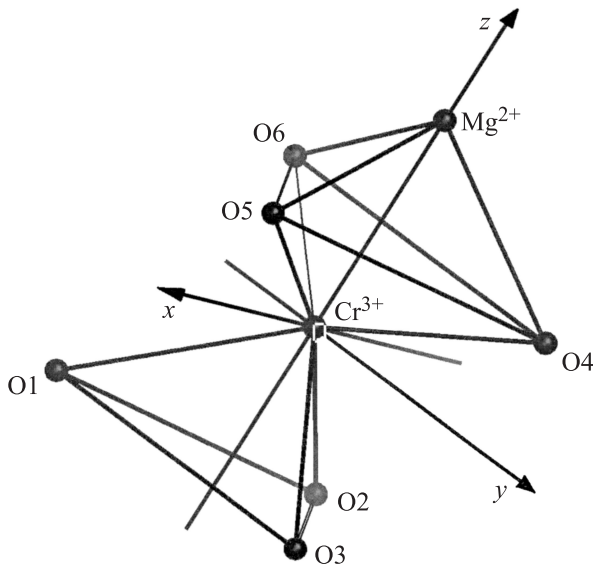


Рис. 2. Ниобиевый кислородный октаэдр LiNbO_3 .

нат. Углы φ атомов O4, O5, O6 на 7.4° больше их действительных значений. Такое приближение незначительно искажает уровни энергии системы, но зато позволяет работать с позицией, имеющей группу симметрии C_{3v} , а не C_3 (здесь и далее в обозначениях точечных групп следуем символике Шенфлиса [4]). Система координат, введенная в соответствии с табл. 1, изображена на рис. 1.

В ниобиевом кислородном октаэдре начало координат также свяжем с ионом хрома, занимающим место ниобия. Ось Oz направим по гексагональной оси так, чтобы в точке с координатами $R = 2.999 \text{ \AA}$, $\varphi = 0$, $\theta = 2\pi$ располагался ион лития. Оси Ox и Oy направим так, чтобы ионы кислорода, соседние с ионом хрома, имели координаты, приведенные в табл. 2.

Угол φ отсчитывался от оси Ox в направлении оси Oy . Как и для литиевой позиции, координаты атомов в табл. 2 также незначительно отличаются от действительных координат, отвечающих симметрии C_3 :

углы φ атомов O1, O2, O3 на 1.24° меньше своих действительных значений. Система координат, введенная в соответствии с табл. 2, изображена на рис. 2.

Группа C_{3v} действует на функции (1). Данное действие порождает представление Γ , распадающееся в прямую сумму неприводимых представлений следующим образом: $\Gamma = A_1 + 2E$.

Характеристическое уравнение оператора V , действующего на функции (1), имеет один корень кратности 1 и два корня кратности 2. Матрица V выражается через коэффициенты B_p^k . Пятикратно вырожденный одноэлектронный уровень $3d$ под действием оператора V расщепляется на один невырожденный уровень a_1 и двукратно вырожденные уровни e и e' . Численный эксперимент показывает, что для кислородных октаэдров, близких к литиевому октаэдру ниобата лития, $3d$ -уровень расщепляется на уровни a_1 и e (преобразующиеся по представлениям A_1 и E соответственно), расположенные недалеко друг от друга, а также уровень e' , лежащий значительно выше a_1 и e . Последовательность расположения этих уровней, как и точные расстояния между уровнями, зависят от координат атомов кислорода.

Коэффициенты векторного сложения (коэффициенты Клебша–Гордана) $\langle \Gamma_1 \gamma_1 \Gamma_2 \gamma_2 | \Gamma \gamma \rangle$ для волновых функций, преобразующихся по представлениям группы C_{3v} , можно выбрать разными способами. В расчетах применялись следующие значения:

$$\begin{aligned} \langle EuEv | A_1 e_1 \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}}, & \langle EvEu | A_1 e_1 \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}}, \\ \langle EuEv | A_2 e_2 \rangle &= -\frac{i}{\sqrt{2}}, & \langle EvEu | A_2 e_2 \rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}}, \\ \langle EuEu | Ev \rangle &= 1, & \langle EvEv | Eu \rangle &= 1, \\ \langle A_2 e_2 Eu | Eu \rangle &= 1, & \langle A_2 e_2 Ev | Ev \rangle &= -1, \end{aligned}$$

где представление E имеет базисные векторы u и v , представление A_1 — вектор e_1 , представление A_2 — вектор e_2 . Остальные коэффициенты $\langle E \gamma_1 E \gamma_2 | \Gamma \gamma \rangle$ и $\langle A_2 \gamma_1 E \gamma_2 | \Gamma \gamma \rangle$, кроме указанных выше, равны нулю.

Используя их, а также коэффициенты Вигнера (коэффициенты векторного сложения для спиновых функций) $\langle s_1 m_1 s_2 m_2 | SM \rangle$, находим двухэлектронные волновые функции, являющиеся базисными функциями γ ,

Таблица 2. Координаты кислородного окружения ниобиевой позиции иона Cr^{3+} , имеющего точечную симметрию C_{3v}

Позиция	$R, \text{ \AA}$	$\theta, ^\circ$	$\varphi, ^\circ$
Cr	0	—	—
O1	2.125	132.09	−60
O2	2.125	132.09	180
O3	2.125	132.09	60
O4	1.879	61.93	120
O5	1.879	61.93	0
O6	1.879	61.93	−120

преобразующимися по представлению Г группы C_{3v},

$$\Psi(\alpha S \Gamma M \gamma) = \sum_{m_1, m_2, \gamma_1, \gamma_2} |\varphi(\Gamma_1 m_1 \gamma_1) \varphi(\Gamma_2 m_2 \gamma_2)| \times \left\langle \frac{1}{2} m_1 \frac{1}{2} m_2 \middle| S M \right\rangle \langle \Gamma_1 \gamma_1 \Gamma_2 \gamma_2 | \Gamma \gamma \rangle.$$

Здесь индекс α различает разные представления, эквивалентные Г. Далее трехэлектронные волновые функции строятся через двухэлектронные путем антисимметризации выражения

$$\sum_{M_0, m_3, \gamma_0, \gamma_3} \Psi_2(\alpha S_0 \Gamma_0 M_0 \gamma_0) \varphi(\Gamma_3 m_3 \gamma_3) \times \left\langle S_0 m_0 \frac{1}{2} m_3 \middle| S M \right\rangle \langle \Gamma_0 \gamma_0 \Gamma_3 \gamma_3 | \Gamma \gamma \rangle.$$

Далее приведена запись через детерминанты Слэтера основных волновых функций, необходимых при интерпретации спектра LiNbO₃:Cr³⁺. Они относятся к тем состояниям, за счет смешивания которых кулоновским и спин-орбитальным взаимодействиями появляются уровни, между которыми происходят наблюдаемые в оптическом спектре переходы,

$$\Psi(S \Gamma = a_1^2 \ ^1A_1 e \ ^2E) = |e_1 \bar{e}_1 u_1|,$$

$$\Psi(S \Gamma = a_1 e^2 \ ^2A_2) = \frac{1}{\sqrt{6}} (2|\bar{e}_1 u_1 v_1| - |e_1 \bar{u}_1 v_1| + |e_1 \bar{v}_1 u_1|),$$

$$\Psi(S \Gamma = a_1 e^2 \ ^2E) = |e_1 \bar{u}_1 u_1|,$$

$$\Psi(S \Gamma = a_1 e^2 \ ^4A_2) = |e_1 u_1 v_1|,$$

$$\Psi(S \Gamma = a_1 e \ ^3E e' \ ^4A_1) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|e_1 u_1 v_2| + |e_1 v_1 u_2|),$$

$$\Psi(S \Gamma = a_1 e \ ^3E e' \ ^4E) = |e_1 u_1 u_2|,$$

$$\Psi(S \Gamma = e^3 \ ^2E) = |\bar{u}_1 v_1 u_1|,$$

$$\Psi(S \Gamma = e^2 \ ^3A_2 e' \ ^4E) = |u_1 v_1 u_2|.$$

Здесь e_1 — базис представления a_1 , u_1 ; v_1 — базисные функции представления e ; u_2 , v_2 — базис представления e' . Величины S и Γ характеризуют спиновую и орбитальную симметрии энергетического уровня ^{2S+1}Г, обозначаемого также как SГ. Черта сверху означает, что соответствующая спиновая координата равна $-1/2$, в противном случае она равна $1/2$.

Матричные элементы оператора кулоновского взаимодействия между трехэлектронными функциями можно выразить стандартным образом [5] через параметры Рака B и C .

Легко найти в явном виде матрицу спин-орбитального взаимодействия в базисе одноэлектронных функций. С ее помощью находят [5] матричные элементы спин-орбитального взаимодействия между трехэлектронными функциями. Эти элементы выражаются через константу

спин-орбитального взаимодействия ξ . Ее конкретное значение в случае ЭПР-спектра хрома в ниобате лития найти с хорошей точностью по данным эксперимента достаточно легко, так как спин-орбитальное взаимодействие здесь значительно слабее других взаимодействий.

При оценке поляризации решетки ионы O²⁻ приближенно можно рассматривать как диполи, образованные смещением центра электронного облака относительно центра ядра за счет электростатического взаимодействия с соседними атомами. Расположение ионов кислорода в ниобате лития незначительно отличается от плотнейшей гексагональной упаковки. Высокая симметрия такой конфигурации позволяет считать поляризацию ионов кислорода в стехиометрическом LiNbO₃ пренебрежимо малой по сравнению с поляризацией, вызванной внедрением иона Cr³⁺, и учитывать лишь последнюю.

Кроме того, пренебрежем деформацией литиевого кислородного октаэдра, вызванной вхождением иона хрома, и считаем, что поляризация вызвана исключительно изменением потенциала кулоновского взаимодействия. Другими словами, поскольку заряд Li⁺ равен e , а заряд Cr³⁺ равен $+3e$, вхождение хрома в литиевую позицию рассматриваем как появление в позиции Li⁺ добавочного заряда $+2e$. Cr³⁺ входит в ниобиевую позицию при условии вхождения в соседний пустой октаэдр иона Mg²⁺. И в указанном приближении это аналогично появлению в позиции Nb⁵⁺ заряда $-2e$, а в пустом кислородном октаэдре — заряда $+2e$.

Поляризуемость иона O²⁻ в ниобате лития положим равной $\alpha_0 = 2.267 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ [6,7]. Для учета погрешности приближения предложенной модели α_0 умножим на безразмерный полуэмпирический коэффициент ω_D .

Каждый из шести ионов кислорода, окружающих ион хрома, обладает дипольным моментом \mathbf{p}_i . Центр электронного облака с зарядом $-10e$ смещен относительно центра ядра с зарядом $+8e$. Так как в модели точечных зарядов рассматривался заряд $-2e$ в центре ядра, теперь следует рассмотреть дополнительный диполь, образованный зарядами $10e$ в центре ядра и $-10e$ в центре электронного облака.

Пусть $\Delta \mathbf{r}$ — вектор, направленный из центра неподвижного ядра в центр электронного облака. Тогда для дипольного момента \mathbf{p} можно записать равенство $\Delta \mathbf{r} = -\mathbf{p}/(10e)$.

Энергия 3d-электрона Cr³⁺ в поле рассматриваемых диполей

$$V_D(r) = 10e^2 \sum_{i=1}^6 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{|\mathbf{R}_i + \Delta \mathbf{r}|} \left(\frac{r}{|\mathbf{R}_i + \Delta \mathbf{r}|} \right)^k P_k \times (\cos(\omega_i + \delta_i)) - 10e^2 \sum_{i=1}^6 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{R_i} \left(\frac{r}{R_i} \right)^k P_k (\cos(\omega_i)), \quad (6)$$

где ω_i и $\omega_i + \delta_i$ — углы между вектором \mathbf{r} и векторами \mathbf{R}_i и $\mathbf{R}_i + \mathbf{p}\Delta x$ соответственно. Из (6) следует, что

$$V_d = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k \sum_{i=1}^6 r^k Y_{k,m}(\theta, \varphi) 10e^2 \frac{4\pi}{2k+1} (-1)^m \times \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{n}_{\Delta r}} \left(\left(\frac{1}{R_i} \right)^{k+1} Y_{k,-m}(\theta_i, \varphi_i) \right) \Delta r + o(\Delta r) \right],$$

отбрасывая слагаемое $o(\Delta r)$ и выполняя дифференцирование, получаем, что (6) с достаточной точностью аппроксимируется выражением

$$V_d = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k r^k Y_{k,m}(\theta, \varphi) q_{kmD},$$

где

$$q_{kmD} = \sum_{i=1}^6 e \frac{4\pi}{2k+1} \left(\frac{1}{R_i} \right)^{k+2} \left[Y_{k,m}^*(\theta_i, \varphi_i) \left[\frac{(k+1)(\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{p})}{R_i} - \frac{im}{\sin \theta_i} (\sin \varphi_i p_x - \cos \varphi_i p_y) \right] + \left(\frac{1}{2} \sqrt{k(k+1) + m(-m+1)} Y_{k,m-1}^*(\theta_i, \varphi_i) e^{-i\varphi_i} - \frac{1}{2} \sqrt{k(k+1) + m(-m-1)} Y_{k,m+1}^*(\theta_i, \varphi_i) e^{i\varphi_i} \right) \times (\cos \varphi_i \cos \theta_i p_x + \sin \varphi_i \cos \theta_i p_y - \sin \theta_i p_z) \right].$$

Это разложение аналогично (2), и поляризация решетки может быть учтена при численном расчете использованием в модели точечных зарядов вместо B_p^k суммы $B_p^k + B_{pD}^k$, где $B_{pD}^k = q_{kpD} \langle r^k \rangle$.

Эффекты, обусловленные перекрытием волновых функций Cr^{3+} и O^{2-} , учтем с помощью Simple Overlap Model [8]: введем поле эффективных положительных зарядов $\omega_0 |g_j e| \rho_j$, где ω_0 — коэффициент, определяемый из экспериментальных данных, $g_j e$ — заряд лиганда с номером j , ρ_j — величина полного интеграла перекрытия волновых функций $3d$ -иона и лиганда j , $e > 0$ — заряд электрона. Вводимые заряды имеют радиус-векторы $\mathbf{r}_j = \mathbf{R}_j/2$. Эти заряды образуют „дополнительный“ кристаллический потенциал, который легко учесть по формулам приближения точечных зарядов, если вместо параметров B_p^k использовать сумму $B_p^k + B_{pD}^k + B_{pO}^k$, где

$$B_{pO}^k = q_{kpO} \langle r^k \rangle, \quad q_{kpO} = -\frac{4\pi g_j \rho_j e^2}{2k+1} \sum_{i=1}^6 \frac{Y_{kp}^*(\theta_i, \varphi_i)}{r_i^{k+1}}.$$

3. Результаты и обсуждение

Была разработана программа, позволяющая вычислить все 120 трехэлектронных волновых функций конфигурации $3d^3$ с симметрией локального окружения C_{3v} ,

Таблица 3. Энергетические уровни хрома в литиевой позиции

Уровень	Эксперимент, cm^{-1}	Теория, cm^{-1}
4A_2	0	0
	0.773	1.544
4E	13544	13509.1
	13570	13535.5
2E	13772	13991.1
	13810	14028.8
$a_1 e e {}^2A_2$	14053	13808.9
$a_1 e e {}^2E({}^2T_1)$	14635	14803.8
		14807.3
$a_1 a_1 e {}^2E({}^2T_2)$	20244	20131.7
		20177.3

найти матрицу полного гамильтониана для всех этих состояний (с учетом влияния кристаллического поля, кулоновского и спин-орбитального взаимодействий, а также поляризации решетки и эффектов перекрытия), диагонализировать найденную матрицу и сопоставить уровни с конкретными электронными состояниями. Таким образом, для каждого набора варьируемых параметров находятся расчетные положения энергетических уровней. Окончательные оптимальные значения подгонных параметров находятся путем минимизации функции невязки, являющейся суммой квадратов отклонений вычисленных значений от экспериментальных.

Наиболее значительный вклад в спектр $\text{Cr}^{3+} : \text{LiNbO}_3$ всегда вносят центры хрома в невозмущенном литиевом октаэдре (γ -центры). Наилучшее соответствие данным эксперимента теоретическая модель γ -центров показывает при следующих значениях параметров задачи: константа спин-орбитального взаимодействия $\xi = 152.35576 \text{ cm}^{-1}$, эффективный заряд атомного остова иона Cr^{3+} $Z_i = 5.7684$, параметры Рака, характеризующие силу кулоновского взаимодействия между электронами примесного иона, $B = 383.10792 \text{ cm}^{-1}$, $C = 3759.07891 \text{ cm}^{-1}$, множитель, определяющий величину эффектов перекрытия волновых функций, $\omega_0 = 0.022882$, постоянная, определяющая силу поляризации кристаллической решетки, $\omega_D = 0.200563$.

Экспериментальные, а также полученные в результате расчетов с помощью разработанных программ для систем Maple и MATLAB значения энергий уровней хрома приведены в табл. 3.

В [3] к уровням расщепленного кубического орбитального триплетта 2T_2 отнесена полоса 19238 cm^{-1} в спектре возбуждения, однако при этом подчеркивается предположительный характер такого сопоставления. Наши попытки сопоставить уровень 19238 cm^{-1} с состояниями, соответствующими орбитальному триплету 2T_2 октаэдрической симметрии, приводили к значительно худшему соответствию теории и эксперимента. Минимальное значение функции невязки увеличивалось на порядок. А это означает, что, вероятнее всего, сопо-

ставление полосы 19238 cm^{-1} с уровнем 2T_2 является ошибочным. Полученные нами значения энергий уровней свидетельствуют о том, что полоса 19238 cm^{-1} обусловлена, по-видимому, некоторыми посторонними примесными центрами.

Полуэмпирические параметры для ниобиевой позиции находятся аналогично случаю литиевой позиции. Однако Cr^{3+} входит в ниобиевую позицию лишь в том случае, когда соседний вакантный кислородный октаэдр оккупируется ионом Mg^{2+} . Это вызывает деформацию ниобиевого октаэдра, учитываемую следующим образом: предположим, что три иона кислорода ниобиевого октаэдра, наиболее близкие к иону Mg^{2+} , смещаются параллельно линии, соединяющей ионы хрома и магния, в направлении Mg^{2+} . Величина интеграла перекрывания при данном смещении аппроксимируется следующей приближенной формулой [8]: $\rho = \rho_0(R_0/R)^{3.5}$, где ρ_0 — начальное значение интеграла перекрывания, R_0 и R — соответственно начальное и конечное расстояния между атомами.

Параметр ω_D определяет компенсацию возникающего дипольного момента лиганда за счет факторов, обусловленных в первую очередь свойствами плотнейшей гексагональной упаковки атомов кислорода. Поэтому с большой степенью точности значение ω_D для хрома в ниобиевой позиции можно положить равным соответствующему значению ω_D хрома в литиевой позиции.

Параметр ω_O является коэффициентом пропорциональности заряда интегралу перекрывания в используемой нами модели Simple Overlap Model. Этот коэффициент определяется преимущественно свойствами взаимодействия хром–кислород, и на этом основании ω_O для хрома в ниобиевой и литиевой позициях полагается одним и тем же. Кроме того, постоянная спин-орбитального взаимодействия ξ определяется самосогласованным полем, в котором находятся электроны внешней оболочки Cr^{3+} . На основании предположения о жесткости иона Cr^{3+} делается допущение о равенстве ξ в ниобиевой позиции значению ξ в литиевой позиции.

Минимизация отклонения расчетных значений от данных эксперимента дает следующие значения параметров задачи: $\xi = 152.35576 \text{ cm}^{-1}$, $Z_i = 6.08519$, $B = 313.23172 \text{ cm}^{-1}$, $C = 3844.84037 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_O = 0.022882$, $\omega_D = 0.200563$, растяжение вдоль оси Oz ниобиевого октаэдра $d = 0.119485 \text{ \AA}$.

При указанных значениях параметров получаем следующие расчетные энергии уровней: расщепление основного уровня 4A_2 равно 1.236 cm^{-1} , компоненты расщепленного уровня 2E имеют значения 13599.9 и 13636.4 cm^{-1} , положение уровня 4E (которому соответствует уровень 4T_2 в приближении кубической симметрии) равняется 12442.6 cm^{-1} .

Эти результаты хорошо согласуются с данными эксперимента. Так, экспериментально установлено, что расщепление основного уровня 4A_2 равно нулю [2]. Энергия уровня 2E приблизительно равна 13595 cm^{-1} [9]. Кроме того, экспериментальное значение расщепления

уровня 2E 36.5 cm^{-1} [2] точно совпадает с расчетным расстоянием между данными подуровнями. Оцененное на основании результатов экспериментов под давлением положение уровня 4T_2 12440 cm^{-1} [9] очень близко к расчетному значению.

4. Заключение

Как показала наша работа, переход в расчетах к представлению C_{3v} обеспечивает хорошее соответствие между теорией и экспериментом с учетом основных взаимодействий примесного центра с лигандами.

В [3] при интерпретации спектра хрома в литиевой позиции использовано семь подгрупповых параметров. В нашей работе использовано всего шесть параметров, что является продвижением вперед в данном вопросе. Модель деформации ниобиевого октаэдра из [2], наиболее точно описывающая экспериментальные данные, использует два полуэмпирических параметра. Мы для аналогичной параметризации использовали одну величину.

В [2,3] при нахождении энергетических уровней системы учитываются лишь кристаллическое поле, кулоновское и спин-орбитальное взаимодействия. Преимуществом предложенного метода является и то, что в дополнение к указанным взаимодействиям учтены также поляризация лигандов и эффекты, обусловленные перекрыванием волновых функций.

Список литературы

- [1] Ю.С. Кузьминов. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. Наука, М. (1987). 264 с.
- [2] Z.-Y. Yang, C. Rudowicz, J. Qin. *Physica B* **318**, 188 (2002).
- [3] А.М. Леушин, Е.Н. Ириняков. *ФТТ* **47**, 1788 (2005).
- [4] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*. Наука, М. (1989). 768 с.
- [5] S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura. *Multiples of transition-metal ions in crystals*. Academic Press, N.Y.–London (1970). 331 p.
- [6] Р.И. Шостак, А.В. Яценко. Учен. зап. Тавр. нац. ун-та им. В.И. Вернадского. Сер. Физика **20** (59), 78 (2007).
- [7] А.В. Яценко. *ФТТ* **42**, 1673 (2000).
- [8] O.L. Malta, A.E. Mauro, M.P.D. Mattioli, V. Sargentelli, H.F. Brito. *J. Braz. Chem. Soc.* **9**, 243 (1998).
- [9] S.A. Basun, A.A. Kaplyanskii, A.B. Kutsenko, V. Dierolf, T. Troster, S.E. Kapphan, K. Polgar. *ФТТ* **43**, 1010 (2001).