

УДК 548.31:541—162:535.343.2

© 1992

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОЛЕ В ГЕТЕРОДЕСМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

А. Г. Аванесов, В. В. Жорин, Б. З. Малкин, В. Ф. Писаренко

Представлен метод расчета кристаллического поля, действующего на редкоземельные ионы в гетеродесмических соединениях, основывающийся на использовании молекулярных орбиталей при описании анизотропной электронной плотности молекулярных комплексов. Вычисленные в рамках развитой модели спектры ионов Yb^{3+} и Nd^{3+} , замещающих ионы иттрия в двух неэквивалентных позициях в кристалле Y_2SiO_5 , сравниваются с результатами измерений.

Оксидные лазерные кристаллы (силикаты, германаты, ванадаты, фосфаты и др., активированные редкоземельными (РЗ) ионами [1]) являются гетеродесмическими соединениями, содержащими в качестве основного структурного элемента молекулярные комплексы (МК). Внутри комплексов электроны в значительной степени делокализованы, в то время как связь комплексов с активными оптическими центрами, не входящими в комплекс, имеет ионный характер. Существенный вклад в формирование электронных состояний примесного иона (ПИ) в таких соединениях вносят взаимодействия ПИ—МК, зависящие от характера распределения электронной плотности внутри МК.

Электронные состояния ПИ описываются параметрами кристаллического поля, величины которых определяются вкладами от различных механизмов взаимодействия ПИ с кристаллической решеткой. Квантовомеханические расчеты параметров кристаллического поля весьма трудоемки и не могут являться основой интерпретации новых экспериментальных данных; для гетеродесмических структур, содержащих низкосимметричные оптические центры, не может быть однозначно решена и обратная спектральная задача. В связи с этим особое значение приобретает использование моделей с полуфеноменологической параметризацией энергии РЗ ионов в кристаллическом поле [2, 3].

Для гетеродесмических соединений эффективный гамильтониан взаимодействия ПИ с ближайшими ионами, введенный, в частности, в рамках модели «суперпозиции» [2] и модели обменных зарядов [3], должен быть заменен эффективным гамильтонианом взаимодействия ПИ—МК, включающим в себя косвенное воздействие коллективизированных электронов внутри МК на электронные состояния ПИ.

В настоящей работе предложен метод расчета параметров кристаллического поля, в рамках которого можно количественно оценить влияние особенностей электронного строения МК на электронные состояния ПИ. Получены явные выражения для коэффициентов при одночастичных тензорных операторах в гамильтониане локализованного на РЗ ионе $4f$ электрона, содержащие, как и в модели обменных зарядов, от одного до трех параметров «перекрывания» $4f$ функций с волновыми функциями МК, подлежащих определению из данных измерений. В параметрах кристаллического поля выделены аналоги точечного, дипольного, квадрупольного вкладов, связанных соответственно с перенормиров-

кой заряда виртуальными $\sigma-\pi$ и $\pi^--\pi^+$ переходами, угловая зависимость которых от координат лигандов отличается от соответствующих зависимостей в точечной модели кристаллического поля. В качестве примера конкретные вычисления выполнены для кристалла Y_2SiO_5 , содержащего SiO_4 , с примесными РЗ ионами Yb^{3+} , Nd^{3+} . Рассмотрение этих кристаллов с двумя неэквивалентными позициями ПИ особенно удобно для апробации модели, поскольку для обоих типов центров в одной и той же решетке естественно потребовать равенства феноменологических параметров «перекрывания». Вычисленные в рамках простейшего однопараметрического варианта модели штарковские структуры спектров ионов Yb^{3+} и Nd^{3+} удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, полученными в данной работе (Yb^{3+}) и приведенными в [4] (Nd^{3+}).

1. Метод расчета параметров кристаллического поля

Представим эффективный гамильтониан локализованных на активаторном ионе электронов в виде

$$H = H_q + H_S, \quad (1)$$

где

$$H_q = \sum_{p\lambda} B_{pq}^k O_p^k$$

— энергия электрона в поле точечных зарядов решетки; H_S — энергия, связанная с перекрыванием волновых функций электронов ПИ с волновыми функциями электронов лигандов. В гетеродесмических соединениях лигандами могут оказаться как одноатомные, так и сложные анионы — МК. Распределение электронной плотности внутри МК может быть описано с помощью молекулярных орбиталей

$$\Psi_\mu = c_0^\mu \varphi_\mu + c_\sigma^\mu \Phi_\mu^\sigma + c_\pi^\mu \Phi_\mu^\pi, \quad (2)$$

где μ — индексы, отвечающие неприводимым представлениям группы симметрии МК; φ_μ — волновые функции центрального атома МК; Φ_μ^σ и Φ_μ^π — групповые орбитали лигандов МК σ - и π -типа соответственно; c_0^μ и $c_{\sigma,\pi}^\mu$ — коэффициенты молекулярной орбитали, зависящие от выбора системы координат. Вследствие переноса заряда внутри МК потенциалы электростатических полей ионов, входящих в комплекс, определяются эффективными зарядами, которые можно найти, например, с помощью анализа заселенностей молекулярных орбиталей по Малликену. В перекрывание волновых функций ПИ

$$|nlm\rangle = R_{nl}(r) Y_{lm}(\Theta, \varphi) \quad (3)$$

(Y_{lm} — сферические функции) и молекулярных орбиталей основной вклад дают атомы кислорода из МК, входящие в ближайшее окружение ПИ; пронумеруем эти атомы индексом ν , а соответствующую часть молекулярной орбитали обозначим $|\mu_\nu^\lambda\rangle$, где индекс λ определяет тип ($2s, 2p\dots$) атомных орбиталей.

Матричные элементы эффективного гамильтониана ПИ H_S в поле лиганда ν в модели обменных зарядов представляются в виде [3]

$$\langle nlm' | H_S^\nu | nlm \rangle = \frac{e^2}{R_\nu} \sum_{\mu\lambda} G_{\mu\lambda} \langle nlm' | \mu_\nu^\lambda \rangle \langle \mu_\nu^\lambda | nlm \rangle, \quad (4)$$

где $G_{\mu\lambda}$ — феноменологические параметры модели, e — заряд электрона, R_ν — расстояние между ПИ и лигандом.

Волновые функции Π (3) и его эквивалентный гамильтониан (1) в кристаллическом поле обычно рассматриваются в локальной системе координат (x, y, z) , связанной с ПИ, ориентированной в соответствии с точечной симметрией соответствующего узла решетки либо вдоль кристаллографических осей. Волновые функции МК $|\mu_v^{\lambda}\rangle$ будем считать заданными в системе координат (x', y', z') , оси которой направим параллельно осям системы (x, y, z) . Атом кислорода (лиганд ν) в системе (x, y, z) , допустим, имеет сферические координаты R_v, Θ_v, Φ_v . Введем общую ось квантования угловых моментов локализованных на ПИ и лиганде электронов z_v , параллельную R_v , выполнив преобразование системы координат $(x, y, z) \rightarrow (x_v, y_v, z_v)$. Волновые функции (3) принимают вид

$$|nlm\rangle = \sum_{m'} D_{mm'}^l(\alpha\beta\gamma) |nlm'\rangle, \quad (5)$$

где $D_{mm'}^l$ — матричные элементы неприводимого представления группы вращений, определяемые углами Эйлера $\alpha = \Phi_v$ (поворот вокруг оси z), $\beta = \Theta_v$ (вокруг новой оси y), γ (вокруг оси z_v). Величину угла γ для удобства в дальнейшем положим равной нулю.

Выполним далее преобразование системы координат $(x', y', z') \rightarrow (x_v, y_v, z_v)$ таким образом, чтобы оси x_v, y_v, z_v были параллельны осям x, y, z . Коэффициенты при σ - и π -орбиталях преобразованной функции $|\mu_v^{\lambda}\rangle$ в системе (x_v, y_v, z_v) являются линейными комбинациями коэффициентов при σ - и π -орбиталях функции $|\mu_v^{\lambda}\rangle$ в системе координат ковалентного комплекса. Пренебрегая смешиванием s - и p -орбиталей кислорода, можно записать

$$\begin{aligned} |\bar{\mu}_v^s\rangle &= \sqrt{2} |2s\rangle_v, \\ |\bar{\mu}_v^p\rangle &= \alpha_v^y |z\rangle_v + \beta_v^y |x\rangle_v + \gamma_v^y |y\rangle_v, \end{aligned} \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} \alpha_v^y &= c_x^y \cos \Phi_v \sin \Theta_v + c_y^y \sin \Phi_v \sin \Theta_v + c_z^y \cos \Theta_v, \\ \beta_v^y &= c_x^y \cos \Phi_v \cos \Theta_v + c_y^y \sin \Phi_v \cos \Theta_v - c_z^y \sin \Theta_v, \\ \gamma_v^y &= -c_x^y \sin \Phi_v + c_y^y \cos \Phi_v, \end{aligned}$$

c_x^y — коэффициенты при $|p\alpha_v\rangle$ -функциях лиганда ν в молекулярной орбитали комплекса. Таким образом, коэффициенты α_v^y, β_v^y и γ_v^y содержат информацию не только об электронной плотности МК, но и о его ориентации. При подстановке (5) в (4) получаем

$$\begin{aligned} \langle nlm' | H_S^v | nlm \rangle &= \frac{e^2}{R_v} \sum_{m''} (-1)^{m-m''} D_{-m-m''}^l \times \\ &\times D_{m'm''}^l \sum_{\mu^{\lambda}} G_{\mu^{\lambda}} \langle nlm'' | \bar{\mu}_v^{\lambda} (\bar{\mu}_v^{\lambda} | nlm_v''') \rangle. \end{aligned} \quad (7)$$

Произведение двух D^l -функций можно записать в виде суммы

$$D_{-m-m''}^l D_{m'm''}^l = \sum_{L=0}^{2l} c_{l-m, l-m''}^{L, m'-m} D_{m'-m, m''-m}^L = c_{l-m, l-m''}^{L, m'-m} c_{l-m', l-m''}^{L, m'-m}, \quad (8)$$

где $c_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{L, m}$ — коэффициенты Клебша—Гордна [5]. Подставим (6), (8) в (7) и выделив матричный элемент сферического оператора $C_L^{m'-m}$ в явном виде, получим (опустив вклады $|s\rangle_v$ -функций)

$$\begin{aligned}
\langle nlm' | H_S^p | nlm \rangle &= \frac{e^2}{R_\nu} \sum_{pk} \langle lm' | C_p^k | lm \rangle \frac{2p+1}{2l+1} \times \\
&\times \sum_{\mu} G_{\mu p} \left[(S_{\mu\sigma}^2 - \Gamma_{\beta}^p (S_{\mu\pi}^2 - + S_{\mu\pi+}^2)) D_{k0}^p + \right. \\
&+ \Gamma_{\beta}^p S_{\mu\sigma} (S_{\mu\pi-} (D_{k1}^p - D_{k-1}^p) - i S_{\mu\pi+} (D_{k1}^p + D_{k-1}^p)) + \\
&\left. + \Gamma_{\beta}^p \left(\frac{1}{2} (S_{\mu\pi-}^2 - S_{\mu\pi+}^2) (D_{k2}^p + D_{k-2}^p) + i S_{\mu\pi-} S_{\mu\pi+} (D_{k-2}^p - D_{k2}^p) \right) \right]. \quad (9)
\end{aligned}$$

В (9) использованы следующие обозначения:

$$\begin{aligned}
S_{\mu\sigma} &= \alpha_{\mu}^{\nu} \langle n l 0 | p 0_{\nu} \rangle, \quad \Gamma_{\beta}^p = [p(p+1) - 2l(l+1)] [2l(l+1)]^{-1}, \\
S_{\mu\pi-} &= \beta_{\mu}^{\nu} \langle n l 1 | p 1_{\nu} \rangle, \quad \Gamma_{\beta}^p = -2p(p+1) [l(l+1)]^{-1}, \\
S_{\mu\pi+} &= \gamma_{\mu}^{\nu} \langle n l 1 | p 1_{\nu} \rangle, \quad \Gamma_{\beta}^p = p(p+1) [(p-1)(p+2)]^{-1}. \quad (10)
\end{aligned}$$

Выразив сферические операторы C_p^k через полиномы Стивенса O_p^k , используя явный вид функций Вингера, можем записать гамильтониан H_S в (1) в виде

$$H_S = \sum_{pk} B_{pS}^k O_p^k,$$

где параметры кристаллического поля равны

$$B_{pS}^k = B_{pSq}^k + B_{pSD}^k + B_{pSQ}^k, \quad (11)$$

$$\begin{aligned}
B_{pSq}^k &= \frac{1}{2} (1 + \delta_{k0}) a_{pk}^2 e^2 \frac{2p+1}{2l+1} \sum_{\nu} \{ 2G_{\nu} S_{\nu}^2 + \\
&+ \sum_{\mu} G_{\mu p} [S_{\mu\sigma}^2 - \Gamma_{\beta}^p (S_{\mu\pi-}^2 + S_{\mu\pi+}^2)] \} \frac{O_p^k(\Theta_{\nu}, \Phi_{\nu})}{R_{\nu}}, \quad (12)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B_{pSD}^k &= a_{pk} e^2 \frac{2p+1}{2l+1} (-1)^k \sqrt{2} \Gamma_{\beta}^p \sum_{\nu\mu} G_{\mu p} \frac{S_{\mu\sigma}}{R_{\nu}} \times \\
&\times [S_{\mu\pi-} (d_{k1}^p - d_{k-1}^p) v_k - S_{\mu\pi+} (d_{k1}^p + d_{k-1}^p) w_k], \quad (13)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B_{pSQ}^k &= a_{pk} e^2 \frac{2p+1}{2l+1} (-1)^k \Gamma_{\beta}^p \sum_{\nu\mu} G_{\mu p} \frac{1}{R_{\nu}} \left[\frac{1}{2} (S_{\mu\pi-}^2 - \right. \\
&\left. - S_{\mu\pi+}^2) (d_{k2}^p + d_{k-2}^p) v_k + S_{\mu\pi-} S_{\mu\pi+} (d_{k2}^p - d_{k-2}^p) w_k \right]. \quad (14)
\end{aligned}$$

Здесь $S_{\nu} = \langle n l 0 | 2s_{\nu} \rangle$; a_{pk} — численные множители, связывающие полиномы Стивенса с тессерольными гармониками $Z_p^k = a_{pk} O_p^k$; явный вид вещественных функций $d_{kk'}^p(\Theta_{\nu}) = D_{kk'}^p(0, \Theta_{\nu}, 0)$ приведен в [5]; δ_{k_0} — символ Кронекера,

$$\begin{aligned}
v_0 &= 1, \quad v_k = \cos k\Phi_{\nu} (k > 0), \quad v_k = \sin k\Phi_{\nu} (k < 0), \\
w_0 &= 0, \quad w_k = \sin k\Phi_{\nu} (k > 0), \quad w_k = -\cos k\Phi_{\nu} (k < 0). \quad (15)
\end{aligned}$$

Величины G_{ν} , $G_{\mu p}$ — феноменологические параметры рассматриваемой модели. Отдельные слагаемые в (11) можно интерпретировать следующим образом. Структура выражения (12) аналогична структуре параметров поля точечных зарядов,

поэтому этот вклад можно назвать обменно-точечным. Угловая зависимость выражений (13) и (14) — поля обменных диполей и обменных квадруполей соответственно. Виртуальные дипольные $\sigma-\pi$ и квадрупольные $\pi^--\pi^+$ переходы могут быть разрешены вследствие смешивания σ - и π -орбиталей в ковалентном комплексе. Наиболее простой — однопараметрический — вариант модели получаем, положив $G_s = G_{\mu p} = G$. В этом случае $B_{ps}^k \sim G$, а относительная роль полей обменных зарядов, диполей и квадруполей определяется величинами

$$n_a^y = \sum_{\mu} (\alpha_{\mu}^y)^2, \quad n_{\beta^2 + \gamma^2} = \sum_{\mu} ((\beta_{\mu}^y)^2 + (\gamma_{\mu}^y)^2), \quad (16)$$

$$n_{\beta\gamma}^y = \sum_{\mu} \beta_{\mu}^y \gamma_{\mu}^y, \quad n_{\beta^2 - \gamma^2} = \sum_{\mu} ((\beta_{\mu}^y)^2 - (\gamma_{\mu}^y)^2), \quad (17)$$

$$n_{\alpha\beta}^y = \sum_{\mu} \alpha_{\mu}^y \beta_{\mu}^y, \quad n_{\alpha\gamma}^y = \sum_{\mu} \alpha_{\mu}^y \gamma_{\mu}^y. \quad (18)$$

Величина обменного заряда в (12) определяется квадратами интегралов перекрытия (см. (10)), но в отличие от ионных соединений [3] с множителями (16), зависящими от ориентации МК. При переходе от ковалентного к ионному характеру связи в МК величины (17), (18) стремятся к нулю, т. е. поля обменных диполей и квадруполей исчезают.

2. Штарковская структура спектров ионов Yb^{3+} и Nd^{3+} в кристалле Y_2SiO_5

Монокристаллы Y_2SiO_5 принадлежат к моноклинной сингонии (пространственная группа $C_{2h}^2 - I2/c$ [6]). Элементарная ячейка содержит 8 формульных единиц. Атомы иттрия занимают две неэквивалентные кристаллографические позиции (Y_1 и Y_2) с триклинной локальной симметрией C_1 . Кремний и кислород также занимают позиции с симметрией C_1 , четыре атома кислорода O1—O4 в молекуле Y_2SiO_5 образуют искаженный кремниевый тетраэдр SiO_4 . В ближайшее окружение ионов Y^{3+} входят как связанные в МК атомы кислорода, так и свободные O5. Геометрические характеристики ближайшего окружения позиций Y1 и Y2 приведены в табл. 1. Системы координат локализованы на ионах иттрия, ось X направлена вдоль оси a, ось Y параллельна кристаллографической оси симметрии второго порядка b, ось Z перпендикулярна осям X и Y.

Примесные P3 ионы замещают в решетке Y_2SiO_5 ионы иттрия в обеих позициях. Штарковская структура нескольких термов ионов неодима в Y_2SiO_5 была измерена в работе [4]. Замещение ионов Y^{3+} ионами Nd^{3+} вследствие значительного различия их ионных радиусов сопровождается существенной ло-

Таблица 1

Координаты атомов кислорода, образующие ближайшее окружение позиций ионов иттрия в кристалле Y_2SiO_5 (Å)

Атом	X	Y	Z	R	Атом	X	Y	Z	R
Позиция Y1					Позиция Y2				
O4	-0.609	-2.064	0.719	2.27	O1	-1.767	-0.202	1.889	2.59
O5	1.218	0.134	-1.901	2.26	O2	-0.168	1.714	1.536	2.31
O3	2.185	-0.235	0.744	2.32	O5	-0.549	-2.319	0.268	2.40
O1	0.001	2.251	-0.280	2.27	O1	-2.162	-0.202	-0.987	2.39
O5	-1.612	0.134	-1.535	2.23	O2	1.444	1.741	-0.634	2.35
O4	1.140	0.342	1.947	2.28	O5	1.825	-0.948	0.634	2.15
					O3	0.858	-0.578	-2.011	2.26

Таблица 2

Штарковская структура ионов Yb^{3+} и Nd^{3+} в кристалле Y_2SiO_5 (см^{-1})

Уровень	Yb1		Yb2	
	экспер.	теория	экспер.	теория
${}^2F_{5/2}$	558	587	420	467
	238	216	202	227
	(10508) 0	0	(10435) 0	0
${}^2F_{7/2}$	723	730	576	583
	427	446	337	330
	283	267	225	212
	0	0	0	0
Уровень	Nd1		Nd2	
	экспер. [⁴]	теория	экспер. [⁴]	теория
${}^4I_{9/2}$	472	475	472	466
	354	364	357	360
	216	166	229	220
	66	55	88	82
	0	0	0	0

кальной деформацией решетки, учет которой в расчете кристаллического поля представляет нетривиальную задачу. Нами измерены оптические спектры кристаллов Y_2SiO_5 , активированных ионами иттербия. Монокристаллы были выращены методом Чохральского, концентрация примесных ионов составила 0.5 ат.%. Энергии штарковских подуровней основного и первого возбужденного мультиплетов ионов Yb^{3+} в двух неэквивалентных позициях, полученные из анализа температурной зависимости спектров поглощения и из спектров люминесценции при селективном возбуждении, представлены в табл. 2.

Расчет штарковской структуры был выполнен в рамках выше однопараметрической модели. Волновые функции комплекса $[\text{SiO}_4]^{4-}$ получены с использованием программы MONSTERGAUSS-81, любезно предоставленной Специализированным фондом квантовохимических программ (г. Новосибирск). Расчет молекулярных орбиталей в минимальном базисе СТО-ЗГФ был выполнен для одного из восьми комплексов с реальными координатами атомов в решетке Y_2SiO_5 ; волновые функции остальных семи комплексов в элементарной ячейке получены в результате применения операций симметрии пространственной группы кристалла.

Величины зарядов атомов комплекса, вычисленные по Малликену, равны $q(\text{Si}) = 0.55 e$, $q(\text{O1}) = -1.14 e$ ($i = 1 - 4$). Эти величины, как и заряды ионов иттрия ($+3e$) и кислорода ($q(\text{O5}) = -2e$), были использованы при вычислении параметров B_{pq}^k поля точечных зарядов. Рассчитанная заселенность $2s$ -орбитали кислорода в МК равна 1.9. Функции «амплитуд» заселенностей $2p$ -орбиталей (16) — (18) для лигандов РЗ иона в одной из возможных позиций приведены в табл. 3. Значения феноменологического параметра G определялись из сравнения вычисленного полного расщепления основного мультиплета РЗ иона с измеренной величиной. Для описания спектров ионов иттербия в обеих позициях оказалось возможным использовать одно и то же значение $G = 11$, согласующееся с оценками этого параметра при анализе кристаллического поля в ионных кристаллах [3]. Сопоставление результатов расчета с данными измерений для ионов неодима показало, что пренебрежение локальной деформацией может быть частично компенсировано использованием различных величин параметра G в разных

Таблица 3

Значения параметров обменного взаимодействия для второй позиции иттрия

Атом	n_{α^2}	$n_{\beta^2 + \gamma^2}$	$n_{\alpha\beta}$	$n_{\alpha\gamma}$	$n_{\beta\gamma}$
O1	1.875	3.115	0.074	0.122	-0.312
O2	1.894	3.134	0.171	-0.113	0.335
O5	2.0	4.0	0.0	0.0	0.0
O1	1.65	3.34	-0.125	0.313	0.162
O2	1.429	3.6	-0.332	0.152	0.066
O5	2.0	4.0	0.0	0.0	0.0
O3	1.673	3.298	-0.34	0.008	0.006

позициях: $G(\text{Nd}1) = 3.4$ и $G(\text{Nd}2) = 4.5$. Расщепления мультиплетов ${}^2F_{7/2}$, ${}^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+} и ${}^4F_{9/2}$ ионов Nd^{3+} в кристаллическом поле были вычислены без учета J -смешивания; результаты расчетов в сравнении с экспериментальными данными представлены в табл. 2.

Введение одного подгруппочного параметра G вместо 27 параметров кристаллического поля позволяет достаточно хорошо описать штарковскую структуру спектров ионов Yb^{3+} и Nd^{3+} в силикате иттрия. Результаты вычислений штарковской структуры возбужденных мультиплетов ионов Nd^{3+} согласуются с данными измерений [4] несколько хуже, чем в основном мультиплете, что может быть связано и с погрешностями в экспериментальном разделении спектральных линий, отвечающих различным центрам. Отметим, что описание спектра центров Nd^{3+}

Таблица 4

Параметры кристаллического поля B_p^k (в см^{-1}) в Y_2SiO_5

p	k	Yb1	Yb2	Nd1	Nd2	Nd2*
2	0	189	79	143	-178	-105
2	1	42	155	-0.6	186	223
2	-1	-606	-148	-515	246	20
2	2	267	313	198	131	39
2	-2	59	-68	48	-307	-223
4	0	-26	3	45	7	11
4	1	-655	-692	-1057	-1200	-640
4	-1	306	570	463	1020	568
4	2	766	28	1224	93	70
4	-2	-118	-171	-191	-319	-168
4	-3	318	-1406	475	-2463	-1418
4	3	1148	1128	1870	2107	1216
4	4	623	24	983	74	46
4	-4	-269	-546	-405	-955	-543
6	0	-15	-3	-24	-6	-1
6	1	-94	41	-160	84	41
6	-1	-90	-135	-136	-262	89
6	2	109	-18	166	-40	-18
6	-2	-35	-50	-47	-85	-10
6	-3	-78	160	-139	296	115
6	3	-232	-158	-371	-338	-123
6	4	109	86	173	154	32
6	-4	-51	72	-74	141	48
6	5	136	-380	186	-659	-264
6	-5	-418	15	-717	57	-74
6	6	-17	-115	-22	-201	-89
6	-6	17	9	37	28	24

* Вклады поля точечной решетки B_{pq}^k ($\text{Nd}2$).

несколько лучше, чем в позиции Nd1, поскольку релаксация решетке вблизи этих центров (с большим средним расстоянием $Y2 - O$) меньше. Используемые в расчете штарковских расщеплений параметры кристаллического поля, полученные в рамках введенной в настоящей работе модели, приведены в табл. 4. По-видимому, квадрупольная составляющая кристаллического поля, определяемая параметрами B_2^k , в которые существенные вклады могут вносить мультипольные моменты электронной плотности удаленных от РЗ иона атомов, сильно занижена. Вычисленное расщепление мультиплета ${}^4F_{3/2}$ (Nd2), зависящее только от параметров $B_2^k = B_{2q}^k + B_{2s}^k$, составляет 88 см^{-1} , а измеренное в [4] — 175 см^{-1} . Рассчитанные в соответствии с (13), (14) вклады обменных диполей и квадруполь в параметры кристаллического поля по абсолютной величине не превышают 20 см^{-1} . Как видно из табл. 4, вклады обменных и точечных зарядов (B_{psq}^k, B_{pq}^k) во все параметры B_p^k сравнимы по величине. В соединениях с более ярко выраженной анизотропией электронной плотности МК, таких как купраты, ванадаты, величины вкладов обменных диполей и квадруполь могут быть существенно больше за счет смешивания p -орбиталей кислорода с $3d$ -орбиталями центрального атома.

В заключение отметим, что, поскольку вычисления параметров кристаллического поля выполнены в кристаллографической системе координат, полученные волновые функции штарковских подуровней могут быть использованы для интерпретации спектров ЭПР и расчета ориентационных зависимостей для излучения — излучательного времени жизни и коэффициентов ветвления люминесценции.

Список литературы

- [1] Каминский А. А., Аминов Л. К., Ермолаев В. Л. и др. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. М., 1986. 272 с.
- [2] Newman D. J. // Adv. Phys. 1971. V. 20. N 84. P. 197—256.
- [3] Malkin B. Z. // Spectroscopy of solids containing rareearth ions / Ed. A. A. Kaplyanskii, R. M. Macfarlane. Amsterdam, 1987. P. 13—50.
- [4] Ткачук А. М., Пржевуцкий А. К., Морозова Л. Г., Полетимова А. В., Петров М. В., Коровкин А. Н. // Опт. и спектр. 1986. Т. 60. № 2. С. 288—296.
- [5] Варшалович Д. А., Москалев А. Н., Херсонский В. К. Квантовая теория углового момента. Л., 1975. 439 с.
- [6] Максимов Б. А. и др. // ДАН СССР. 1968. Т. 183. № 5. С. 1072—1075.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова (Ленина)

Поступило в Редакцию
20 апреля 1992 г.