

# Кристаллическое поле на примесных центрах в ионных кристаллах

© О.А. Аникеенок

Казанский государственный университет,  
420008 Казань, Россия

E-mail: anikeenok@rambler.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 22 октября 2004 г.)

Развивается теория возмущений с базисом частично неортогональных орбиталей в представлении вторичного квантования. Предлагается использовать такой подход для расчета параметров кристаллического поля на примесных центрах в кристаллах из первых принципов. В качестве примера при оценке параметров кристаллического поля  $\text{Yb}^{3+}:\text{KZnF}_3$  для части подгоночных параметров использовались значения, вычисленные в рамках развиваемого метода. Достаточно хорошее согласие теории с экспериментом указывает на возможность развития теории в данном направлении.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-02-16648).

Понятие кристаллического поля является одним из важнейших при интерпретации экспериментальных данных о примесных центрах в кристаллах. Однако вычисление его параметров из первых принципов представляет собой чрезвычайно сложную задачу даже для центров с высокой симметрией и даже в кластерном приближении, когда учитывается только ближайшее окружение. Поэтому большие усилия прилагаются для создания полуэмпирических моделей с подгоночными параметрами, введение которых оправдывается теми или иными общими соображениями. Такие модели способны предсказать поведение физических характеристик примесного иона при изменении подгоночных параметров [1,2]. В то же время очевидно, что только квантово-механические расчеты могут прояснить роль тех или иных механизмов взаимодействия примесного иона с окружением и определить корректность введения самих этих параметров. Наиболее прямым способом сравнения теории с экспериментом, очевидно, является получение аналитических выражений для параметров кристаллического поля (ПКП) из первых принципов. В работах [3,4] в рамках суперпозиционной модели дан вывод оператора кристаллического поля с учетом эффектов перекрытия и процессов перехода электрона с лиганда на центральный ион, а также проведено сравнение с экспериментом для ионов группы железа. В [5,6] в рамках того же подхода вычислены ПКП ионов  $\text{LiYF}_4:\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{KZnF}_3:\text{Er}^{3+}$ . Однако и в этих работах некоторые величины, входящие в выражения для ПКП, рассматривались как параметры. Например, параметры ковалентности брались из работ [7,8], где они являлись подгоночными при интерпретации данных по двойному электронно-ядерному резонансу. Во всех перечисленных выше работах достигалось хорошее согласие с экспериментом. Следует отметить, что само введение таких параметров возможно, если известны одноэлектронные орбитали основного состояния центрального иона и ионов или молекулярных комплексов, которые его окружают. Отсюда можно предположить, что эти

орбитали являются достаточно хорошим нулевым приближением для подобных задач. Все отмеченное выше указывает на возможность развития теории возмущений с базисом одноэлектронных состояний, составленным из частично неортогональных орбиталей. Определенные шаги с этом направлении сделаны в [9,10]. В [9] были получены выражения для произвольного оператора в представлении вторичного квантования в таком базисе. В [9,10] были вычислены амплитуды перехода электрона с  $2s$ ,  $2p$ -оболочек лиганда на  $4f$ -оболочку редкоземельного иона. Значения параметров ковалентности, вычисленные с их помощью, хорошо согласуются с экспериментом. В настоящей работе, используя результаты [9] и не опираясь на модель суперпозиции, мы получили оператор кристаллического поля, учитывающий вклады возбужденных конфигураций, соответствующих переходам электрона на пустые и частично заполненную оболочку. В предположении существования матрицы  $(I + S)^{-1}$  эффекты неортогональности во всех рассматриваемых порядках теории возмущений учтены точно. В качестве примера рассматриваются ПКП для  $\text{Yb}^{3+}:\text{KZnF}_3$ . Из-за отсутствия в настоящее время вычисленных амплитуд перехода электрона с лиганда на пустые  $5d$ ,  $6s$ ,  $6p$ -оболочки и ряда матричных элементов при оценке рассматривались только члены, пропорциональные квадратам интегралов перекрытия. Тем не менее показано, что существует ряд слагаемых, которые отсутствуют в выражениях, предложенных в [5,6]. Кроме того, оценка вкладов, связанных с переходом электрона с лиганда на  $4f$ -оболочку, проводилась с использованием амплитуд, вычисленных в [9,10].

## 1. Оператор числа частиц

В работе [9] было получено вторично-квантованное выражение для произвольного оператора в базисе частично неортогональных орбиталей. Вид оператора в этом базисе будем называть далее  $\Psi$ -представлением.

Найдем вид оператора числа частиц в этом представлении. Согласно [9], для произвольного одночастичного оператора имеем

$$H_\Psi = \exp\left(\frac{1}{2}Q\right) \cdot \tilde{H} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2}Q\right), \quad (1)$$

$$\tilde{H} = \sum a_\xi^+ a_{\xi'} \langle \xi | (I + S)^{-1} | \theta \rangle \langle \theta | h | \xi' \rangle, \quad (2)$$

где оператор  $Q = \sum a_\xi^+ a_{\xi'} \langle \xi | q | \xi' \rangle$ ,  $I$  — единичный оператор,  $S$  — матрица перекрытия одноэлектронных орбиталей,  $h$  — координатное представление данного оператора. Но для оператора числа частиц в координатном представлении  $h \equiv 1$ . Подставляя это значение в (2), получим

$$\tilde{N} = \sum a_\xi^+ a_\xi \quad (3)$$

и, следовательно,

$$N_\Psi = \sum a_\xi^+ a_\xi. \quad (4)$$

Назовем оператор, определяемый равенством (2), неэрмитовым представлением (НЭП). Видно, что оператор числа частиц как в НЭП, так и в  $\Psi$ -представлении имеет свой обычный вид. Более того, поскольку операторы в этих представлениях связаны преобразованием подобия, спектр их собственных значений совпадает и, следовательно, могут существовать системы, для которых можно проводить вычисления непосредственно в НЭП. К таким системам можно отнести, например, системы с небольшим числом частиц или системы, где целесообразно применение температурных функций Грина [11], в которых экспоненциальные множители в (1) под знаком шпура просто сокращаются.

И в заключение этого раздела сделаем еще одно замечание общего свойства. Хорошо известно, что вид операторов в представлении вторичного квантования в случае ортонормированного одночастичного базиса для бозонов и фермионов одинаков. Проводя те же анализ и преобразования, что и в [9,12], можно показать, что все выражения раздела „Теория“ работы [9], а также формулы (3), (4) настоящей работы сохраняют свой вид и для бозонов. Для этого необходимо, только чтобы операторы рождения и уничтожения удовлетворяли бозонным коммутационным соотношениям, т.е.

$$\begin{aligned} a_\xi a_{\xi'}^+ - a_{\xi'}^+ a_\xi &= \delta_{\xi\xi'}, \\ a_\xi a_{\xi'} - a_{\xi'} a_\xi &= a_\xi^+ a_{\xi'}^+ - a_{\xi'}^+ a_\xi^+ = 0, \end{aligned} \quad (5)$$

а все вычисления проводились на так называемых перманентах — симметризованных относительно парных перестановок произведениях одночастичных орбиталей. Тогда в обозначениях работы [9] функции  $|\{\eta\}\rangle$  должны

иметь вид

$$|\{\eta\}\rangle = \prod \frac{(a_\xi^+)^{n_\xi}}{\sqrt{n_\xi!}} |0\rangle, \quad (6)$$

где  $n_\xi$  — числа заполнения орбиталей. Такой подход может оказаться полезным, если одночастичное приближение будет достаточно хорошим нулевым приближением для системы взаимодействующих бозонов.

## 2. Гамильтониан системы ионов

Рассмотрим систему, состоящую из произвольного числа ионов. Индексами  $\xi, \xi', \eta, \eta' \dots$  обозначим положения ионов и квантовые числа орбиталей ионов, т.е.  $\xi = (\mathbf{R}_i, nlm_s)$ . Назовем конфигурацией некоторое распределение электронов по орбиталам ионов. Тогда гамильтониан системы запишется в виде

$$\begin{aligned} H = \sum_i h_k(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,j} \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \\ + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}, \end{aligned} \quad (7)$$

где  $h_k(\mathbf{r})$  — кинетическая энергия,  $Z_i$  — заряд ядра иона. Представим заряд ядра в виде  $Z_i = q_i + n_i + m_i$ , где  $q_i$  — заряд иона в кристалле без примеси,  $n_i$  — число электронов иона для некоторой конфигурации,  $m_i$  — отклонение от числа электронов в кристалле без примеси для этой конфигурации. Тогда  $m_i > 0$  соответствует недостатку электронов, а  $m_i < 0$  — избытку электронов. Будем называть далее числа  $m_i$  зарядовым дефектом. Подставляя последнее выражение для заряда ядра в (7), получим

$$\begin{aligned} H = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} + \sum_{i \neq j} \frac{m_i q_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{m_i m_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \\ + \sum_i h_k(\mathbf{r}_i) - \sum_{i,j} \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \sum_{i \neq j} \frac{n_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \\ + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{n_i n_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}. \end{aligned} \quad (8)$$

Первое слагаемое в (8) — электростатическая энергия кристалла в ионном приближении, второе — взаимодействие зарядового дефекта с решеткой. Видно, что понижение энергии кристалла соответствует удалению электрона для узлов с положительной энергией Маделунга или добавлению для узлов с отрицательной энергией. Третье слагаемое — взаимодействие зарядовых дефектов. Если в остальных слагаемых выделить внутрионные взаимодействия, то межсионные взаимодействия примут вид разности величин одинакового порядка, т.е. можно ожидать, что они могут рассматриваться как возмущение. Такое представление гамильтониана удобно при рассмотрении процессов виртуального перехода

электрона с иона на ион, и переход к представлению вторичного квантования не вызывает трудности, так как оператор числа частиц в развиваемом формализме выше уже определен.

### 3. Теория возмущений

Для решения рассматриваемой в работе задачи необходима теория возмущений для вырожденного случая. Возьмем ее в форме, которая уже использовалась в [13] и подробно описана в [14]. Как показано в [9,10], отношение амплитуды перехода электрона к энергии перехода имеет значение порядка величины интеграла перекрытия, соответствующего этому переходу. Поэтому, используя результаты [9], гамильтониан рассматриваемой системы с точностью до членов третьего порядка по энергии перехода включительно можно записать в виде

$$H = \bar{H} - \frac{1}{8} [Q, \bar{H}]^{(2)} + \frac{1}{2} [\bar{H}, S_1] + \frac{1}{2} [\bar{H}, S_2], \quad (9)$$

$$\bar{H} = \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \langle \xi | \bar{h} | \xi' \rangle + \frac{1}{2} \sum a_{\xi}^+ a_{\eta}^+ a_{\eta'} a_{\xi'} \langle \xi \eta | \bar{g} | \xi' \eta' \rangle, \quad (10)$$

$$\langle \xi | (I + S)^{-1} | \theta \rangle \equiv \langle \xi | | \theta \rangle,$$

$$\langle \xi | (I + S)^{-1} | \theta \rangle \langle \eta | (I + S)^{-1} | \xi \rangle \equiv \langle \xi \eta | | \theta \xi \rangle, \quad (11)$$

$$\langle \xi | \bar{h} | \xi' \rangle = \frac{1}{2} \sum \langle \xi | | \theta \rangle \langle \theta | h | \xi' \rangle + \frac{1}{2} \sum \langle \xi | h | \theta \rangle \langle \theta | | \xi' \rangle, \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \langle \xi \eta | \bar{g} | \xi' \eta' \rangle &= \frac{1}{2} \sum \langle \xi \eta | | \theta \xi \rangle \langle \theta \xi | g | \xi' \eta' \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum \langle \xi \eta | g | \theta \xi \rangle \langle \theta \xi | | \xi' \eta' \rangle. \end{aligned} \quad (13)$$

Матрицы  $S_1, S_2$  определены в [13,14]. В выражении для оператора  $Q$ , которое приведено выше,  $q = \ln(I + S)$ . Отметим, что число возможных орбиталей, которые можно включить в частично неортогональный базис, определяется только матрицей  $(I + S)^{-1}$ , так как из ее существования следует существование матрицы  $q$ . Для коммутатора  $[Q, \bar{H}]^{(2)}$ , входящего в (9), получим следующее выражение:

$$\begin{aligned} [Q, \bar{H}]^{(2)} &= \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \langle \xi | [q[q, \bar{h}}] | \xi' \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum a_{\xi}^+ a_{\eta}^+ a_{\eta'} a_{\xi'} \langle \xi \eta | [q[q, \bar{g}}] | \xi' \eta' \rangle, \end{aligned} \quad (14)$$

$$\langle \xi | [q[q, \bar{h}}] | \xi' \rangle = \langle \xi | q^2 \bar{h} - 2q \bar{h} q + \bar{h} q^2 | \xi' \rangle, \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \langle \xi \eta | [q[q, \bar{g}}] | \xi' \eta' \rangle &= \langle \xi_1 \eta_2 | (q_1^2 + q_2^2) \bar{g}_{12} + 2q_1 q_2 \bar{g}_{12} \\ &- 4q_1 \bar{g}_{12} q_1 - 4q_1 \bar{g}_{12} q_2 + 2\bar{g}_{12} q_1 q_2 + \bar{g}_{12} (q_1^2 + q_2^2) | \xi'_1 \eta'_2 \rangle, \end{aligned} \quad (16)$$

где матричные элементы в правых частях (15), (16) имеют вид, например,

$$\langle \xi | q^2 \bar{h} | \xi' \rangle = \sum \langle \xi | q | \theta \rangle \langle \theta | q | \xi \rangle \langle \xi | \bar{h} | \xi' \rangle, \quad (17)$$

$$\langle \xi_1 \eta_2 | q_1 \bar{g}_{12} q_2 | \xi'_1 \eta'_2 \rangle = \sum \langle \xi | q | \theta \rangle \langle \theta | \bar{g} | \xi' \xi \rangle \langle \xi | q | \eta' \rangle. \quad (18)$$

Остальные слагаемые могут быть представлены аналогичным образом. Видно, что в развиваемом подходе одностичные операторы взаимодействия имеют одностичный вид, а двухстичные — двухстичный, т. е. не возникает так называемых  $n$ -стичных взаимодействий.

### 4. Оператор кристаллического поля

Получим оператор кристаллического поля. Для этого проанализируем последовательно все слагаемые, входящие в (9). В [5,6] показано, что из возбужденных конфигураций в первую очередь следует учесть процессы перехода электрона с лиганда на частично заполненную и пустые оболочки центрального иона. Оператор в представлении вторичного квантования, учитывающий указанные возбужденные конфигурации и действующий в пространстве основной конфигурации, строится обычным образом [15]. Для этого во всех операторах, входящих в (9), операторы рождения (уничтожения) электронов заполненных и частично заполненной оболочек обозначим как  $a_{\xi}^+$  ( $a_{\xi'}$ ), пустых оболочек — как  $d_{\eta}^+$  ( $d_{\eta'}$ ), лигандов — как  $b_{\theta}^+$  ( $b_{\theta'}$ ), воспользуемся соотношениями, справедливыми для основной конфигурации, т. е.  $d_{\eta} d_{\eta}^+ = \delta_{\eta \eta'}$ ,  $b_{\theta}^+ b_{\theta'} = \delta_{\theta \theta'}$ . Орбитали  $|\xi_a\rangle$  — далее обозначают состояния электронов центрального иона, а  $|\xi_b\rangle$  — состояния электронов лигандов. Для первого слагаемого в (9) получим

$$\begin{aligned} \bar{H} &= \frac{1}{2} \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \left[ \delta_{\xi \xi'} \sum_b \frac{q_b + m_b}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|} \right. \\ &+ \langle \xi | | \theta \rangle \left\langle \theta \left| h_k - \frac{Z_a}{|\mathbf{r}|} - \sum_b \frac{q_b + n_b + m_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} \right| \xi' \right\rangle \left. \right] \\ &+ \frac{1}{4} \sum a_{\xi}^+ a_{\eta}^+ a_{\eta'} a_{\xi'} \langle \xi \eta | | \theta \xi \rangle \langle \theta \xi | g | \xi' \eta' \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \langle \xi \dot{\theta}_b | | \theta \xi \rangle \langle \theta \xi | g (1 - P) | \xi' \dot{\theta}_b \rangle + \text{h.c.}, \end{aligned} \quad (19)$$

где суммирование по  $\dot{\theta}_b$  обозначает суммирование только по заполненным оболочкам основной конфигурации,  $P$  — оператор перестановки. Значения  $q_b, n_b, m_b$  также относятся к основной конфигурации; h.c. — оператор, эрмитово-сопряженный по отношению к выражению, стоящему перед ним. В (19) отсутствуют три первых слагаемых из (8), так как они, очевидно, приводят к сдвигу и войдут в знаменатели ряда теории возмущений.

Рассмотрим второе слагаемое в (9). Если матричные элементы оператора  $Q$  не являются малыми, то гамильтониан системы необходимо взять в виде (8), чтобы выделить члены, относящиеся к нулевому гамильтониану и к возмущению. Однако в случае ионных кристаллов можно предположить, что эти матричные элементы достаточно малы, чтобы отнести к возмущению весь коммутатор. Тогда гамильтониан взаимодействия можно

взять в виде (7). Выделяя в (14) члены не выше третьего порядка, получим

$$\begin{aligned}
[Q, \bar{H}]^{(2)} &= \sum a_{\xi}^{+} a_{\xi'} \langle \xi | q | \theta_b \rangle \left[ \langle \theta_b | q | \eta_a \rangle \langle \eta_a | \bar{h} | \xi' \rangle \right. \\
&- \langle \theta_b | \bar{h} | \xi_b \rangle \langle \xi_b | q | \xi' \rangle \left. \right] + \sum a_{\xi}^{+} a_{\eta}^{+} a_{\eta'} a_{\xi'} \langle \xi | q | \theta_b \rangle \\
&\times \left[ \langle \theta_b | q | \alpha_a \rangle \langle \alpha_a \eta | \bar{g} | \xi' \eta' \rangle - \langle \theta_b \eta | \bar{g} | \xi_b \eta' \rangle \langle \xi_b | q | \xi' \rangle \right] \\
&+ \sum a_{\xi}^{+} a_{\xi'} \langle \dot{\theta}_b | q | \alpha_a \rangle \left[ \langle \alpha_a | q | \xi_b \rangle \langle \xi_b \xi | \bar{g} | \dot{\theta}_b \xi' \rangle \right. \\
&- 2 \langle \xi | q | \xi_b \rangle \langle \alpha_a \xi_b | \bar{g} | \xi' \dot{\theta}_b \rangle \left. \right] + \sum a_{\xi}^{+} a_{\xi'} \langle \xi | q | \xi_b \rangle \left[ \langle \xi_b | q | \alpha_a \rangle \right. \\
&\times \langle \dot{\theta}_b \alpha_a | \bar{g} | \dot{\theta}_b \xi' \rangle - \langle \dot{\theta}_b \xi_b | \bar{g} | (1-P) | \dot{\theta}_b \beta_b \rangle \langle \beta_b | q | \xi' \rangle \left. \right] \\
&- \sum a_{\xi}^{+} a_{\xi'} \langle \dot{\theta}_b | q | \alpha_a \rangle \langle \alpha_a \xi | \bar{g} | (1-P) | \beta_a \xi' \rangle \langle \beta_a | q | \dot{\theta}_b \rangle + \text{h.c.} \quad (20)
\end{aligned}$$

Видно, что в (20), как и в (19), в предположении существования матрицы  $(I+S)^{-1}$  все эффекты неортогональности учтены точно. Поэтому данные выражения легко анализируются. Группируя в (20) одночастичные и двухчастичные одноцентровые взаимодействия в первых двух слагаемых, сразу получим, что наибольшими членами будут энергии Хартри–Фока, энергии Маделунга и энергия взаимодействия зарядового дефекта с решеткой, перенормированные матричными элементами матриц  $Q$  и  $(I+S)^{-1}$ . Например, для редкоземельных элементов наибольшими членами в последнем слагаемом в (20) будут выражения типа  $S_{b,5d} \langle 5d, 4f | g(1-P) | 5d, 4f \rangle S_{5d,b}$ , которые в выражениях для ПКП, полученных в работах [5,6], отсутствуют. Отметим, что подобные вклады с участием заполненных оболочек взаимно компенсируются такими же вкладами во втором слагаемом. Это сразу видно, если в нем пара операторов  $a_{\xi}^{+} a_{\xi'}$  будет относиться к электронам заполненных оболочек. Остальные слагаемые представляют собой взаимодействия типа плотность–плотность, которые в рамках феноменологического подхода обсуждались, например, в [16].

Перейдем к рассмотрению третьего слагаемого в (9). Амплитуда перехода электрона между двумя состояниями  $|\{\xi\}\rangle$ ,  $|\{\xi'\}\rangle$ , различающимися одним квантовым числом, определена в [9]. Введем для нее обозначение, которое будем использовать в дальнейшем:  $\langle \{\xi\} | H_{\Psi} | \{\xi'\} \rangle = \langle \xi | G | \xi' \rangle$ . Здесь  $|\xi\rangle$  — состояние, в котором электрон уничтожается, а  $|\xi'\rangle$  — состояние, в котором он рождается. Тогда имеем

$$\begin{aligned}
[\bar{H}, S_1] &= \sum a_{\xi}^{+} a_{\xi'} \frac{\langle \xi | G | \dot{\theta}_b \rangle \langle \dot{\theta}_b | G | \xi' \rangle}{|\Delta_{\dot{\theta}_b, \xi}|} \\
&- \sum \frac{\langle \xi_a | G | \dot{\theta}_b \rangle \langle \dot{\theta}_b | G | \xi_a \rangle}{|\Delta_{\dot{\theta}_b, \xi_a}|} \\
&- \sum a_{\xi}^{+} a_{\xi'} \frac{\langle \dot{\theta}_b \xi | \bar{g} | (1-P) | \eta_d \xi' \rangle \langle \eta_d | G | \dot{\theta}_b \rangle}{|\Delta_{\dot{\theta}_b, \eta_d}|} + \text{h.c.}, \quad (21)
\end{aligned}$$

где  $|\Delta_{\dot{\theta}_b, \eta_d}|$  — энергия перехода электрона с лиганда на центральный ион. Видно, что в (21), как и выше,

вклады от заполненных оболочек в первых двух слагаемых взаимно компенсируются. Суммирование по пустым оболочкам во втором слагаемом, как и должно быть, приводит к понижению энергии всей конфигурации. Третий член может вносить заметный вклад, скорее всего, только для редкоземельных элементов.

В последнем слагаемом в (9) оставим только процессы, связанные с переходом электрона в пустые оболочки центрального иона. Как следует из цитирувавшихся выше работ, вклады от них необходимо учитывать для редкоземельных элементов. Тогда получим

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2} [\bar{H}, S_2]_d &= \sum a_{\xi}^{+} a_{\xi'} \\
&\times \frac{\langle \dot{\theta}_b | G | \eta_d \rangle \langle \xi \eta_d | \bar{g} | (1-P) | \xi' \alpha_d \rangle \langle \alpha_d | G | \dot{\theta}_b \rangle}{|\Delta_{\dot{\theta}_b, \eta_d}| |\Delta_{\alpha_d, \dot{\theta}_b}|}. \quad (22)
\end{aligned}$$

Этот член может быть заметным и в случае ионов группы железа, если некоторые ионы ближайшего окружения окажутся на достаточно большом расстоянии от центрального иона [17]. Отметим, что все приведенные выражения могут быть использованы для учета эффектов ковалентности и в беспримесных ионных кристаллах.

## 5. Оценка ПКП для $\text{Yb}^{3+} : \text{KZnF}_3$

Вывод аналитических выражений для всех операторов предыдущего раздела представляет собой очень трудную задачу, так как кроме знания матриц  $(I+S)^{-1}$  и  $Q$  необходимо получение аналитических выражений для матричных элементов операторов при произвольном положении ионов. Тем не менее при существующем в настоящее время уровне вычислительных возможностей она представляется выполнимой. В качестве первого шага рассмотрим самый простой из полученных операторов. Обозначим его как  $h_c^a$

$$\begin{aligned}
h_c^a &= \frac{1}{2} \sum a_{\xi}^{+} a_{\xi'} \left[ \langle \xi | (I+S)^{-1} | \xi_a \rangle \right. \\
&\times \left. \left\langle \xi_a \left| - \sum_b \frac{q_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} \right| \xi' \right\rangle \right] + \text{h.c.} \quad (23)
\end{aligned}$$

и, следуя [15], перейдем от представления вторичного квантования к неприводимым тензорным операторам. Тогда получаем

$$\sum a_{\xi}^{+} a_{\xi'} \left\langle \xi \left| - \sum_b \frac{q_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} \right| \xi' \right\rangle = \sum_{k,q} a_q^k v_q^k, \quad (24)$$

$$\left\langle \xi \left| - \sum_b \frac{q_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} \right| \xi' \right\rangle = \sum_{k,q} (-1)^{l-m_l^{\xi}} \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m_l^{\xi} & q & m_l^{\xi'} \end{pmatrix} a_q^k, \quad (25)$$

$$W_{0q}^{0k} = 2^{-\frac{1}{2}} (2k+1)^{\frac{1}{2}} v_q^k, \quad k \neq 0,$$

$$W_{00}^{00} = N [2(2l+1)]^{-\frac{1}{2}}, \quad (26)$$

$$\langle \xi | (I + S)^{-1} | \xi' \rangle = \sum_{k,q} (-1)^{l-m_k} \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m_k & q & m_k \end{pmatrix} s_q^k, \quad (27)$$

где  $s_q^k$  имеют смысл, аналогичный  $a_q^k$  в равенстве (24). Подставляя (25) и (27) в (23) и переходя к неприводимым тензорным операторам, получим

$$h_c^a = \sum_{j_1 j_2 m_1 m_2 k q} s_{m_1}^{j_1} a_{m_2}^{j_2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & k \\ m_1 & m_2 & -q \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & k \\ l & l & l \end{Bmatrix} \times \frac{[k](-1)^{l+q}}{[l] \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}} C_q^k = \sum_{kq} B_q^k(a, c) C_q^k, \quad (28)$$

где  $(: : :)$ ,  $\{ : : : \}$  —  $3j$ ,  $6j$ -символы,  $[l] = 2l + 1$ ,  $C_q^k$  — сферический тензорный оператор. Величины  $s_{m_1}^{j_1}$ ,  $a_{m_2}^{j_2}$  по своему смыслу определяются распределением электронной плотности во всем кристалле. В случае кубической симметрии экспериментально определяются две величины  $b_4$  и  $b_6$ , которые вводятся следующим образом:

$$H_{cr} = \sum_{kq} B_q^k C_q^k, \quad b_4 = \frac{1}{8} B_0^4, \quad b_6 = \frac{1}{16} B_0^6. \quad (29)$$

Если использовать гауссово разложение хартри-фоковских функций [18] (где  $a_i$ ,  $\alpha_i$  — коэффициенты этого разложения), то для  $4f$ -оболочки получим

$$a_0^0 = -\frac{\sqrt{7}}{16} \sum_b q_b \sum_{i,j} a_i a_j \left( \frac{1}{\alpha_i \alpha_j} \right)^4 \int_0^1 dx [105(1-x^2)^3 + 210\alpha_{ij} R_{ab}^2 x^4 (1-x)^2 + 84\alpha_{ij}^2 R_{ab}^4 x^8 (1-x^2) + 8\alpha_{ij}^3 R_{ab}^6 x^{12}] \times \exp(-\alpha_{ij} R_{ab}^2 x^2) C_0^0(\theta_b, \varphi_b), \quad (30)$$

$$a_0^4 = -\frac{9}{4} \sqrt{\frac{2 \times 7}{11}} \sum_b q_b R_{ab}^4 \sum_{i,j} a_i a_j \left( \frac{1}{\alpha_i \alpha_j} \right)^2 \times \int_0^1 dx [11x^8 (1-x^2) + 2\alpha_{ij} R_{ab}^2 x^{12}] \times \exp(-\alpha_{ij} R_{ab}^2 x^2) C_0^4(\theta_b, \varphi_b), \quad (31)$$

$$a_0^6 = 5 \sqrt{\frac{7 \times 13}{3 \times 11}} \sum_b q_b R_{ab}^6 \sum_{i,j} a_i a_j \left( \frac{1}{\alpha_i \alpha_j} \right) \times \int_0^1 dx [x^{12} \exp(-\alpha_{ij} R_{ab}^2 x^2)] C_0^6(\theta_b, \varphi_b), \quad (32)$$

где  $\alpha_{ij} = \alpha_i + \alpha_j$ ,  $R_{ab}$  — расстояние между ядрами ионов,  $C_{ij}^k(\theta_b, \varphi_b)$  — сферический тензор углов  $\theta_b$ ,  $\varphi_b$ ,

фиксирующих направление оси пары  $a-b$  в выбранной системе координат. Выражения (30)–(32) выполняются при любых расстояниях  $R_{ab}$ . Они были получены с использованием преобразований

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dy \exp[-(\mathbf{r} - \mathbf{R})^2 y^2], \quad y^2 = \frac{\alpha_{ij} x^2}{1 - x^2}. \quad (33)$$

Эти преобразования отличаются от предложенных в [18]. При преобразованиях (33) подынтегральные выражения представляют собой суперпозицию полиномов типа  $x^{2n}(1-x^2)^m$ , а не  $x^n$  (как в [18]). Поэтому все выражения получаются заметно короче. Отметим, что и матричные элементы кулоновского взаимодействия электронов при подобных преобразованиях приводятся к виду (30)–(32), т.е. являются аналитическими функциями положения ионов.

Выше для матричных элементов операторов, входящих в (9), приводились их точные выражения. Однако пока были вычислены амплитуды перехода электрона только на  $4f$ -оболочку [9,10], т.е.  $\langle 4f0|G|2s \rangle = G_{4fs}$ ,  $\langle 4f0|G|2p0 \rangle = G_{4f\sigma}$ ,  $\langle 4f1|G|2p1 \rangle = G_{4f\pi}$ , и до сих пор отсутствуют численные оценки амплитуд перехода на  $5d$ ,  $6s$ ,  $6p$ -оболочки и оценки матричных элементов операторов  $(I + S)^{-1}$  и  $Q$ . Поэтому оценку вкладов от операторов, полученных в разделе 4, проведем с точностью до квадратов интегралов перекрытия, но учтем вклады, отсутствующие в [5,6], и уже вычисленные амплитуды переходов. Оценки остальных величин возьмем согласно общепринятым приближениям. Исходя из этого для ПКП  $B_0^4, B_0^6$  в случае октаэдрического окружения редкоземельного иона получим следующие выражения:

$$B_0^4 = \frac{9}{2} \left[ \left( \frac{G_{4fs}}{|\Delta_{4fs}|} - S_{4fs} \right) G_{s4f} + \left( \frac{G_{4f\sigma}}{|\Delta_{4f\sigma}|} - S_{4f\sigma} \right) G_{\sigma4f} + \frac{1}{3} \left( \frac{G_{4f\pi}}{|\Delta_{4f\pi}|} - S_{4f\pi} \right) G_{\pi4f} \right] + B_0^4(a, c) + h_p^4 + \frac{9}{8} (\epsilon_{XF}^{Yb^{3+}} + h_M^a - h_M^b - h_m - 4\alpha - 2\langle 4f, 4f | g | 4f, 4f \rangle) \left( S_{4fs}^2 + S_{4f\sigma}^2 + \frac{1}{3} S_{4f\pi}^2 \right) - \frac{9}{8} \left[ \epsilon_{XF}^{2s} S_{4fs}^2 + \epsilon_{XF}^{2p} \left( S_{4f\sigma}^2 + \frac{1}{3} S_{4f\pi}^2 \right) \right] + \left[ F^{(4)}(f, d) - \frac{99}{70} G^{(1)}(f, d) - \frac{22}{35} G^{(3)}(f, d) - \frac{5}{154} G^{(5)}(f, d) \right] \left[ \frac{1}{4} \left( S_{5ds}^2 + S_{5d\sigma}^2 - \frac{4}{3} S_{5d\pi}^2 \right) + \frac{G_{5ds}^2}{|\Delta_{5ds}|^2} + \frac{G_{5d\sigma}^2}{|\Delta_{5d\sigma}|^2} - \frac{4}{3} \frac{G_{5d\pi}^2}{|\Delta_{5d\pi}|^2} \right], \quad (34)$$

$$\begin{aligned}
B_0^6 = & \frac{39}{28} \left[ \left( \frac{G_{4fs}}{|\Delta_{4fs}|} - S_{4fs} \right) G_{s4f} + \left( \frac{G_{4f\sigma}}{|\Delta_{4f\sigma}|} - S_{4f\sigma} \right) G_{\sigma 4f} \right. \\
& - \left. \frac{3}{2} \left( \frac{G_{4f\pi}}{|\Delta_{4f\pi}|} - S_{4f\pi} \right) G_{\pi 4f} \right] + B_0^6(a, c) + h_\rho^6 + \frac{39}{112} (\epsilon_{XF}^{Yb^{3+}} \\
& + h_M^a - h_M^b - h_m - 4\alpha - 2(4f, 4f|g|4f, 4f)) \left( S_{4fs}^2 + S_{4f\sigma}^2 \right. \\
& \left. - \frac{3}{2} S_{4f\pi}^2 \right) - \frac{39}{112} \left[ \epsilon_{XF}^{2s} S_{4fs}^2 + \epsilon_{XF}^{2p} \left( S_{4f\sigma}^2 - \frac{3}{2} S_{4f\pi}^2 \right) \right]. \quad (35)
\end{aligned}$$

Оценку  $B_0^4, B_0^6$  проведем для расстояния  $R = 4.16$  а.е., соответствующего соединению  $KZnF_3:Yb^{3+}$ . Тогда получаем  $B_0^4(a, c) = 592 \text{ см}^{-1}$ ,  $B_0^6(a, c) = 23 \text{ см}^{-1}$ . Величины  $S_{4fs} = 0.009019$ ,  $S_{4f\sigma} = -0.013558$ ,  $S_{4f\pi} = 0.008142$  вычислены на функциях из работы [19]. Величины  $G_{4fs} = -0.01297$  а.е.,  $G_{4f\sigma} = 0.01530$  а.е.,  $G_{4f\pi} = -0.01013$  а.е. определены в работах [9,10], а величины  $|\Delta_{4fs}| \approx 1$  а.е.,  $|\Delta_{4f\sigma}| \approx |\Delta_{4f\pi}| \approx 0.3$  а.е. — в работе [7]. Энергии Хартри-Фока составляют  $\epsilon_{XF}^{Yb^{3+}} = -2.01$  а.е.,  $\epsilon_{XF}^{2s} = -1.07$  а.е.,  $\epsilon_{XF}^{2p} = -0.18$  а.е., энергии Маделунга  $h_M^a = 0.82$  а.е.,  $h_M^b = -0.42$  а.е., а энергия дырки  $h_m = -0.23$ . Остальные параметры, необходимые для вычислений, возьмем такими же, как в работе [6]. Параметры кулоновского  $f-d$ -взаимодействия равны  $F^{(4)}(f, d) = 0.05129$  а.е.,  $G^{(1)}(f, d) = 0.04495$  а.е.,  $G^{(3)}(f, d) = 0.03728$  а.е.,  $G^{(5)} = 0.02856$  а.е.,  $\alpha = 0.43$ ,  $S_{5ds} = 0.19$ ,  $S_{5d\sigma} = -0.18$ ,  $S_{5d\pi} = 0.12$ , а величины  $-G_{5di}/|\Delta_{5di}| = \gamma_{5di}$  имеют смысл параметров ковалентности и составляют  $\gamma_{5ds} = 0.02$ ,  $\gamma_{5d\sigma} = -0.13$ ,  $\gamma_{5d\pi} = 0.09$ . Наконец, величины перекрытия плотность-плотность равны  $h_\rho^4 = 441 \text{ см}^{-1}$ ,  $h_\rho^6 = -19.2 \text{ см}^{-1}$ . Подставляя перечисленные выше значения в (34), (35) и используя (29), получим  $b_4 = 130 \text{ см}^{-1}$ ,  $b_6 = 8.4 \text{ см}^{-1}$ . При этом экспериментальные значения данных величин для  $KZnF_3:Yb^{3+}$  [20] составляют  $b_4 = 302 \text{ см}^{-1}$ ,  $b_6 = 13 \text{ см}^{-1}$ . Видно, что для оценок с целью выяснения применимости развиваемой теории возмущений согласие достаточно хорошее. В то же время ясно, что при использовании более точных выражений для операторов  $(I+S)^{-1}$  и  $Q$  значения ПКП будут корректироваться. Например, интегралы перекрытия орбиталей лиганда с  $5d, 6s, 6p$ -орбиталями центрального иона являются достаточно большими, и ограничения членами, пропорциональными квадратам этих интегралов, при вычислении из первых принципов явно недостаточно. Кроме того, сама возможность их включения в базис определяется существованием матрицы  $(I+S)^{-1}$ . Поэтому следующим естественным шагом было бы вычисление данной матрицы с участием этих орбиталей, а также амплитуд перехода электрона на эти орбитали с лиганда.

## Список литературы

- [1] D.J. Newman. Adv. Phys. **20**, 84; 197 (1971).
- [2] B.Z. Malkin. Spectroscopy of Solids Containing Rareearth Ions. Amsterdam (1987).
- [3] M.V. Eremin, A.A. Kornienko. Phys. Stat. Sol. **79**, 2, 775 (1977).
- [4] М.В. Еремин. Парамагнитный резонанс (КГУ, Казань) **20**, 84 (1984).
- [5] М.В. Еремин. ФТТ **29**, 1, 254 (1987).
- [6] M.L. Falin, M.V. Eremin, M.M. Zaripov, I.R. Ibragimov, A.M. Leushin, R.Yu. Abdulsabirov, S.L. Korableva. J. Phys.: Cond. Matter **1**, 13, 2331 (1989).
- [7] О.А. Анিকেенок, М.В. Еремин, М.Л. Фалин, А.Л. Конкин, В.Р. Меиклыар. J. Phys. C: Solid State Phys. **17**, 15, 2813 (1984).
- [8] О.А. Анিকেенок, М.В. Еремин, О.Г. Хуцишвили. ФТТ **28**, 6, 1690 (1986).
- [9] О.А. Анিকেенок. ФТТ **45**, 5, 812 (2003).
- [10] О.А. Anikeenok et al. Phys. Rev. B, in press.
- [11] А.А. Абрикосов, Л.П. Горьков, И.Е. Дзялошинский. Методы квантовой теории поля в статистической физике. Физматгиз, М. (1962).
- [12] О.А. Анিকেенок. Деп. в ВИНТИ (06.04.1987), рег. № 2442-B87.
- [13] О.А. Анিকেенок, М.В. Еремин. ФТТ **23**, 3, 706 (1981).
- [14] Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. Наука, М. (1972).
- [15] V.R. Dudd. Second Quantization and Atomic Spectroscopy. The Johns Hopkins Press, Baltimore (1967).
- [16] D. Garcia, M. Faucher. Phys. Rev. B **30**, 4, 1703 (1984).
- [17] В.А. Уланов, О.А. Анিকেенок, М.М. Зарипов, И.И. Фазлижанов. ФТТ **45**, 10, 1814 (2003).
- [18] H. Taketa, S. Huzinaga, K.J. O-hata. J. Phys. Soc. Jap. **21**, 11, 2313 (1966).
- [19] E. Clementi, R. Roetti. Atom. Data. Nucl. Data Tabl. **14**, 177 (1974).
- [20] А.А. Антипин, А.А. Федий, Е.А. Цветков. Парамагнитный резонанс. (КГУ, Казань) **12**, 133 (1976).