

Лигандное сверхтонкое взаимодействие Yb^{3+} в кристаллах CsCaF_3 и Cs_2NaYF_6

© О.А. Аникеенко

Казанский федеральный университет,
Казань, Россия

E-mail: Oleg.Anikeenok@ksu.ru

(Поступила в Редакцию 26 апреля 2011 г.)

В представлении вторичного квантования с базисом частично неортогональных орбиталей получен оператор, определяющий вклад в лигандное сверхтонкое взаимодействие (ЛСТВ) процессов, включающих поляризацию остова центрального иона. Вычислены также вклады в параметры ЛСТВ примесного иона Yb^{3+} в кристаллах Cs_2NaYF_6 , CsCaF_3 от механизмов, рассмотренных ранее. По сравнению с нашей предыдущей работой расширен базис одночастичных орбиталей. Получено достаточно хорошее согласие с экспериментом.

1. Введение

В работах [1–4] развивается представление вторичного квантования с частично неортогональным одночастичным базисом. В [1–3] получены выражения для произвольного одночастичного и двухчастичного операторов в этом представлении, а также выражения для амплитуд перехода электрона между ионами. В [4] с помощью результатов работ [1–3] получены выражения для вычисления вкладов в параметры лигандного сверхтонкого взаимодействия (ЛСТВ) от процессов, предложенных в работах [5,6]. Там же параметры ковалентности и, следовательно, амплитуды перехода электронов являлись подгоночными параметрами. Кроме того, форма оператора определялась только с точностью до квадратов интегралов перекрытия. В результате этого вклад эффектов неортогональности выше второго порядка теории возмущений оставался неясным. В [4] эффекты неортогональности во всех рассматриваемых порядках теории возмущений учтены точно, а амплитуды вычислялись в выбранном одночастичном базисе. В [7] было предложено учитывать при вычислении параметров ЛСТВ процессы, включающие поляризацию остова центрального иона. Однако и в [7] и в [4] оценка этого механизма проводилась в рамках приближений, использованных в работах [5,6].

В настоящей работе получен оператор, учитывающий вклад в ЛСТВ процессов с включением поляризации остова центрального иона. В отличие от [4] эффекты неортогональности в выражении для этого оператора учтены точно также, как в [4] это было сделано для других механизмов. Дано диаграммное представление этого оператора, позволяющее достаточно просто определить его общий вид. В качестве одночастичного базиса использовались $5s$, $5p$, $4f$, $5d$, $6s$ орбитали центрального иона и $2s$, $2p$ орбитали лигандов свободных ионов. Амплитуды перехода электрона с лиганда в оболочку центрального иона вычислялись в этом базисе.

2. Оператор

Рассмотрим следующий процесс третьего порядка. Электрон из орбитали $|\alpha\rangle$ заполненной оболочки центрального иона переходит под действием кулоновского взаимодействия g на орбиталь $|\varphi\rangle$ вышележащей пустой оболочки. Далее электрон с лиганда переходит на орбиталь $|\alpha\rangle$, а электрон из орбитали $|\varphi\rangle$ переходит на лиганд.

Используя результаты работы [4], для оператора, учитывающего эти процессы и обозначенного в [4] как V_5 , получим следующее выражение:

$$\begin{aligned} V_5 = & - \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \frac{\langle \varphi_{\xi} | g(1-P) | \alpha_{\xi'} \rangle}{2|\Delta_{\varphi\xi}|} \left[\frac{1}{2} \langle \alpha | \xi \rangle \langle \theta | \varphi \rangle \right. \\ & \left. - \langle \alpha | \xi \rangle \bar{\gamma}_{\theta\varphi} \right] \langle \xi | \nu | \theta \rangle - \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \frac{(\langle \varphi | \varphi \rangle + \langle \alpha | \alpha \rangle)}{2|\Delta_{\varphi\alpha}|} \\ & \times \langle \varphi_{\xi} | g(1-P) | \alpha_{\xi'} \rangle \left[\frac{1}{4} \langle \alpha | q | \xi \rangle \langle \theta | q | \varphi \rangle + \frac{1}{2} \frac{\langle \alpha | G^{\varphi} | \xi \rangle}{\Delta_{\varphi\xi}} \langle \theta | \varphi \rangle \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} \langle \alpha | \xi \rangle \bar{\gamma}_{\theta\varphi} - \frac{\langle \alpha | G^{\varphi} | \xi \rangle}{|\Delta_{\varphi\xi}|} \bar{\gamma}_{\theta\varphi} \right] \langle \xi | \nu | \theta \rangle + H.c., \quad (1) \end{aligned}$$

где ξ, ξ' — квантовые числа электронов на орбиталях валентной, α — заполненной, φ — пустой оболочек центрального иона соответственно, ξ, θ — квантовые числа электронов на орбиталях оболочек лиганда; ν — оператор сверхтонкого взаимодействия; $\langle \alpha | G^{\varphi} | \xi \rangle$ — амплитуда перехода электрона с орбитали $|\xi\rangle$ лиганда на орбиталь $|\alpha\rangle = |n'l'm'\rangle$ при условии, что на орбитали $|\varphi\rangle = |nlm\rangle$ находится электрон; $|\Delta_{\varphi\xi}|$ — энергия перехода электрона с орбитали $|\xi\rangle$ на орбиталь $|\varphi\rangle$; $\langle \alpha | \xi \rangle$, $\langle \theta | \varphi \rangle$ — матричные элементы матрицы $(I+S)^{-1}$, где I — единичная матрица, S — матрица перекрытия одночастичных орбиталей выбранного базиса; $q = \ln(I+S)$ — оператор, определенный в [4]; $\bar{\gamma}_{\theta\varphi} = -\langle \varphi | G | \theta \rangle / |\Delta_{\varphi\theta}|$ — параметры ковалентности, где $\langle \varphi | G | \theta \rangle$ — амплитуда перехода электрона с лиганда на одну из орбиталей пустой оболочки центрального иона.

Приведем диаграммное представление оператора V_5 . На рисунке диаграмму a можно назвать образующей. Ей соответствуют первое и четвертое слагаемое во вторых квадратных скобках в (1). Диаграммам b, c, d, e соответствуют первое и второе слагаемое в первых квадратных скобках и второе и третье слагаемое во вторых квадратных скобках в (1). Видно, что диаграммы b, c, d, e можно получить из диаграммы a вставкой матричных элементов матрицы $(I + S)^{-1}$.

3. Амплитуды перехода электрона

Выражение для вычисления амплитуд перехода электрона с лиганда в валентную оболочку центрального иона приведено в [4]. Вывод выражения для вычисления амплитуд перехода с лиганда в пустые оболочки центрального иона дан в работе [3]. Однако в приведенном в работе [3] выражении часть слагаемых, виду их очевидной малости, была опущена, так как определялась сама возможность использования такого подхода для оценок амплитуд перехода путем сравнения с соответствующими подгоночными параметрами [5,6]. Поэтому в настоящей работе мы приведем полное выражение, получаемое в результате вывода, предложенного в [3]. Так как в настоящей работе проводится сравнение с конкретным экспериментом, численные оценки проводятся для всех слагаемых, входящих в выражения для амплитуд перехода. Таким образом, для амплитуды $\langle \varphi | G | \xi \rangle$ имеем

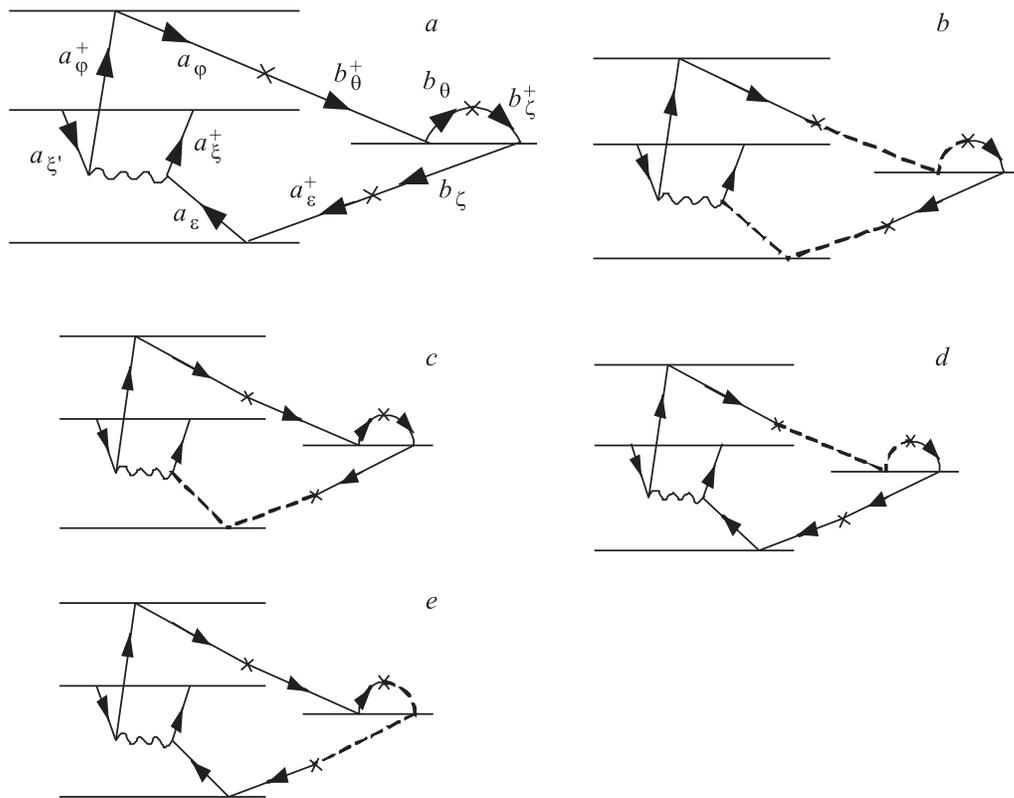
$$\begin{aligned}
2\langle \varphi | G | \xi \rangle = & \langle \varphi | \xi \rangle \left[\varepsilon_{\varphi}^{q_e-1} + \sum_{\dot{\eta}_e} \langle \varphi \dot{\eta}_e | g(1-P) | \varphi \dot{\eta}_e \rangle \right. \\
& \times ((\dot{\eta}_e | \dot{\eta}_e) - 1) - \sum_k c_k^2 \langle \varphi \xi_k | g(1-P) | \varphi \xi_k \rangle (\langle \xi_k | \xi_k \rangle - 1) \\
& + h_M^{\varphi} - \langle \varphi | \frac{n_b + m_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} | \varphi \rangle + \sum_{\dot{\eta}_b \neq \xi} \langle \varphi \dot{\eta}_b | g | \varphi \dot{\eta}_b \rangle \langle \dot{\eta}_b | \dot{\eta}_b \rangle \\
& + \varepsilon_{\xi}^{q_b} + \sum_{\dot{\eta}_b} \langle \xi \dot{\eta}_b | g(1-P) | \xi \dot{\eta}_b \rangle (\langle \dot{\eta}_b | \dot{\eta}_b \rangle - 1) + h_M^{\xi} \\
& - \langle \xi | \frac{n_e + m_e}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_e|} | \xi \rangle + \sum_{\dot{\eta}_e \neq \varphi} \langle \xi \dot{\eta}_e | g(1-P) | \xi \dot{\eta}_e \rangle \langle \dot{\eta}_e | \dot{\eta}_e \rangle \\
& - \sum_k c_k^2 \langle \xi \xi_k | g(1-P) | \xi \xi_k \rangle \langle \xi_k | \xi_k \rangle \left. \right] + ((\varphi | \varphi) + \langle \xi | \xi \rangle) \\
& \times \left[\langle \varphi | h_k | \xi \rangle + h_M^{\varphi \xi} - \langle \varphi | \frac{n_e + m_e}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_e|} | \xi \rangle \right. \\
& + \sum_{\dot{\eta}_e} \langle \varphi \dot{\eta}_e | g(1-P) | \xi \dot{\eta}_e \rangle \langle \dot{\eta}_e | \dot{\eta}_e \rangle \\
& - \sum_k c_k^2 \langle \varphi \xi_k | g(1-P) | \xi \xi_k \rangle \langle \xi_k | \xi_k \rangle - \langle \varphi | \frac{n_b + m_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} | \xi \rangle \\
& \left. + \sum_{\dot{\eta}_b} \langle \varphi \dot{\eta}_b | g(1-P) | \xi \dot{\eta}_b \rangle \langle \dot{\eta}_b | \dot{\eta}_b \rangle \right], \quad (2)
\end{aligned}$$

где все величины, относящиеся к центральному иону, отмечаются индексом e , а к лиганду — индексом b ,

g — кулоновское взаимодействие электронов, P — оператор перестановки квантовых чисел. Суммирование по индексу $\dot{\eta}_e$ включает суммирование по всем орбиталям заполненным оболочек основной конфигурации и по всем орбиталям валентной оболочки центрального иона. Суммирование по индексу $\dot{\eta}_b$ включает в себя суммирование по всем орбиталям лиганда в основной конфигурации. Суммирование по k обозначает суммирование по квантовым числам орбиталей, входящих в рассматриваемый кramerсов дублет. Величины $\varepsilon_{\varphi}^{q_e-1}$ и $\varepsilon_{\xi}^{q_b}$ — энергии Хартри-Фока электрона на орбитали $|\varphi\rangle$ центрального иона и на орбитали $|\xi\rangle$ лиганда соответственно, определенные для свободных ионов, h_k — оператор кинетической энергии, h_M^{φ}, h_M^{ξ} — одноцентровый матричный элемент дальнедействующего кулоновского взаимодействия на орбиталах $|\varphi\rangle$ и $|\xi\rangle$ соответственно; $h_M^{\varphi \xi}$ — двухцентровый матричный элемент дальнедействующего кулоновского взаимодействия. $h_l = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_l|^{-1}$, $l = e, b$; $n_e + m_e$, $n_b + m_b$ — сумма чисел электронов и отклонений от величины заряда иона в беспримесном кристалле в основной конфигурации центрального иона и лиганда соответственно.

Вывод выражения для амплитуды перехода электрона в заполненную оболочку аналогичен выводу, сделанному в работе [3], и для амплитуды $\langle \alpha | G^{\varphi} | \xi \rangle$ получим:

$$\begin{aligned}
2\langle \alpha | G^{\varphi} | \xi \rangle = & \langle \alpha | \xi \rangle \left[\varepsilon_{\alpha}^{q_e} + \sum_{\dot{\eta}_e} \langle \alpha \dot{\eta}_e | g(1-P) | \alpha \dot{\eta}_e \rangle \right. \\
& \times ((\dot{\eta}_e | \dot{\eta}_e) - 1) - \sum_k c_k^2 \langle \alpha \xi_k | g(1-P) | \alpha \xi_k \rangle (\langle \xi_k | \xi_k \rangle - 1) \\
& + \langle \alpha \dot{\varphi} | g(1-P) | \alpha \dot{\varphi} \rangle \langle \dot{\varphi} | \dot{\varphi} \rangle + h_M^{\alpha} - \langle \alpha | \frac{n_b + m_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} | \alpha \rangle \\
& + \sum_{\dot{\eta}_b \neq \xi} \langle \alpha \dot{\eta}_b | g | \alpha \dot{\eta}_b \rangle \langle \dot{\eta}_b | \dot{\eta}_b \rangle + \varepsilon_{\xi}^{q_b} + \sum_{\dot{\eta}_b} \langle \xi \dot{\eta}_b | g(1-P) | \xi \dot{\eta}_b \rangle \\
& \times ((\dot{\eta}_b | \dot{\eta}_b) - 1) + \langle \xi \dot{\varphi} | g | \xi \dot{\varphi} \rangle \langle \dot{\varphi} | \dot{\varphi} \rangle + h_M^{\xi} \\
& - \langle \xi | \frac{n_e + m_e}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_e|} | \xi \rangle + \sum_{\dot{\eta}_e \neq \alpha} \langle \xi \dot{\eta}_e | g(1-P) | \xi \dot{\eta}_e \rangle \langle \dot{\eta}_e | \dot{\eta}_e \rangle \\
& - \sum_k c_k^2 \langle \xi \xi_k | g(1-P) | \xi \xi_k \rangle \langle \xi_k | \xi_k \rangle \left. \right] + ((\alpha | \alpha) + \langle \xi | \xi \rangle) \\
& \times \left[\langle \alpha | h_k | \xi \rangle + h_M^{\alpha \xi} - \langle \alpha | \frac{n_e + m_e}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_e|} | \xi \rangle + \sum_{\dot{\eta}_e} \langle \alpha \dot{\eta}_e | g(1-P) \right. \\
& \times |\xi \dot{\eta}_e \rangle \langle \dot{\eta}_e | \dot{\eta}_e \rangle - \sum_k c_k^2 \langle \alpha \xi_k | g(1-P) | \xi \xi_k \rangle \langle \xi_k | \xi_k \rangle \\
& + \langle \alpha \dot{\varphi} | g(1-P) | \xi \dot{\varphi} \rangle \langle \dot{\varphi} | \dot{\varphi} \rangle - \langle \alpha | \frac{n_b + m_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} | \xi \rangle \\
& \left. + \sum_{\dot{\eta}_b} \langle \alpha \dot{\eta}_b | g(1-P) | \xi \dot{\eta}_b \rangle \langle \dot{\eta}_b | \dot{\eta}_b \rangle \right]. \quad (3)
\end{aligned}$$



Диаграммы, включающие поляризацию остова центрального иона, где $a_\varphi^+(a_\varphi)$, $a_\xi^+(a_\xi)$, $a_\varepsilon^+(a_\varepsilon)$ — операторы рождения (уничтожения) пустой оболочки, частично заполненной оболочки, заполненной оболочки соответственно, $b_\lambda^+(b_\lambda)$ — оператор рождения (уничтожения) электрона лиганда.

Все величины, входящие в (3), определены в формуле (2) и выше. Следует отметить, что в формулах (2) и (3), несмотря на достаточно сложный вид матричных элементов оператора \bar{g} (см. [3,4]), отсутствуют матричные элементы оператора g вида $\langle \alpha\xi | g | \alpha\xi \rangle$ и ему подобных. Все слагаемые, содержащие такие матричные элементы, сокращаются. Это обстоятельство является следствием того, что рассматривается один и тот же электрон, перешедший с лиганда на центральный ион.

4. Yb^{3+} в октаэдрическом окружении

Введем следующие обозначения: $q_{nls} = \langle nl0 | q | 2s \rangle$, $q_{nl\sigma} = \langle nl0 | q | 2p0 \rangle$, $q_{nl\pi} = \langle nl1 | q | 1p1 \rangle$, $p_{nls} = \langle nl0 || 2s \rangle$, $p_{nl\sigma} = \langle nl0 || 2p0 \rangle$, $p_{nl\pi} = \langle nl1 || 2p1 \rangle$, а также диагональные матричные элементы $\bar{p}_{nls} = \bar{p}_{nl\sigma} = \langle nl0 || nl0 \rangle$, $\bar{p}_{nl\pi} = \langle nl1 || nl1 \rangle$ матрицы $(I + S)^{-1}$, где $|nl0\rangle$, $|nl1\rangle$ — орбитали центрального иона. Обозначения для амплитуд перехода $\langle \varphi | G | \theta \rangle$, $\langle \alpha | G^\varphi | \xi \rangle$ и параметров ковалентности $\bar{\gamma}_{\varphi\theta}$ введем аналогично. Например, $G_{nls} = \langle nl0 | G | 2s \rangle$, $G_{nl\sigma}^\varphi = \langle nl0 | G^\varphi | 2p0 \rangle$, $\bar{\gamma}_{nl\pi} = \bar{\gamma}_{nl1,2p1}$. Кроме того, обозначим $\Delta_{nl,2s} = \Delta_{nls}$, $\Delta_{nl,2p0} = \Delta_{nl\sigma}$, $\Delta_{nl,2p1} = \Delta_{nl\pi}$, $\Delta_{nl\sigma} = \Delta_{nl\pi}$. Аналогично работе [4] введем функции, через которые будут выражаться вклады от рассматриваемых процессов. При условии малости двух-

частичных поправок к амплитудам переходов вклады от рассматриваемых процессов для других ионов будут также выражаться через эти функции:

$$f_{nl,n'l'}^{(5)}(i) = \left[\frac{1}{2|\Delta_{nli}|} \left(\frac{1}{2} p_{nli} - \bar{\gamma}_{nli} \right) p_{n'l'i} + \frac{(\bar{p}_{nli} + \bar{p}_{n'l'i})}{2|\Delta_{nl,n'l'}|} \right. \\ \left. \times \left(\frac{1}{4} q_{nli} q_{n'l'i} + \frac{p_{nli}}{2|\Delta_{nli}|} G_{n'l'i}^\varphi - \frac{1}{2} \bar{\gamma}_{nli} p_{n'l'i} - \frac{\bar{\gamma}_{nli}}{|\Delta_{nli}|} G_{n'l'i}^\varphi \right) \right], \\ i = s, \sigma, \pi, \quad (4)$$

$$f_{nl,n'l'}^{(5)}(\sigma\pi) = \left[\frac{1}{2|\Delta_{nli}|} \sum_{i \neq j} \left(\frac{1}{2} p_{nli} - \bar{\gamma}_{nli} \right) p_{n'l'j} \right. \\ \left. + \sum_{i \neq j} \frac{(\bar{p}_{nli} + \bar{p}_{n'l'j})}{2|\Delta_{nl,n'l'}|} \left(\frac{1}{4} q_{nli} q_{n'l'j} + \frac{p_{nli}}{2|\Delta_{nli}|} G_{n'l'j}^\varphi \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{2} \bar{\gamma}_{nli} p_{n'l'j} - \frac{\bar{\gamma}_{nli}}{|\Delta_{nli}|} G_{n'l'j}^\varphi \right) \right], \quad i, j = \sigma, \pi. \quad (5)$$

В некоторых работах при полуэмпирическом подходе вводятся параметры ковалентности для заполненных оболочек центрального иона. Однако видно, что в выражениях (4) и (5) при корректном учете эффектов неортогональности в рамках теории возмущений появляются только амплитуды перехода в заполненные оболочки.

Основным состоянием Yb^{3+} в октаэдрическом окружении является крамеров дублет Γ_6 . Для компонент тензора ЛСТВ $T_{\parallel}^{(5)}(5d, 5s)$ и $T_{\perp}^{(5)}(5d, 5s)$ от процессов перехода электрона из $5s$ - в $5d$ -оболочку получим

$$T_{\parallel}^{(5)}(5d, 5s) = \frac{R^{(3)}(4f, 5d; 5s, 4f)}{63\sqrt{5}} \left[16f_{5d,5s}^{(5)}(s)a_s + (32f_{5d,5s}^{(5)}(\sigma) - 6\sqrt{3}f_{5d,5s}^{(5)}(\sigma\pi))a_p \right], \quad (6)$$

$$T_{\perp}^{(5)}(5d, 5s) = \frac{R^{(3)}(4f, 5d; 5s, 4f)}{63\sqrt{5}} \left[-8f_{5d,5s}^{(5)}(s)a_s + (8f_{5d,5s}^{(5)}(\sigma) - 3\sqrt{3}f_{5d,5s}^{(5)}(\sigma\pi))a_p \right]. \quad (7)$$

Для компонент тензора ЛСТВ $T_{\parallel}^{(5)}(6s, 5s)$ и $T_{\perp}^{(5)}(6s, 5s)$ от процессов перехода электрона из $5s$ - в $6s$ -оболочку получим

$$T_{\parallel}^{(5)}(6s, 5s) = -\frac{2R^{(3)}(4f, 6s; 5s, 4f)}{21} \times (f_{6s,5s}^{(5)}(s)a_s + 2f_{6s,5s}^{(5)}(\sigma)a_p), \quad (8)$$

$$T_{\perp}^{(5)}(6s, 5s) = -\frac{2R^{(3)}(4f, 6s; 5s, 4f)}{21} \times (f_{6s,5s}^{(5)}(s)a_s - f_{6s,5s}^{(5)}(\sigma)a_p). \quad (9)$$

Для компонент тензора ЛСТВ $T_{\parallel}^{(5)}(6p, 5p)$ и $T_{\perp}^{(5)}(6p, 5p)$ от процессов перехода электрона из $5p$ - в $6p$ -оболочку получим

$$T_{\parallel}^{(5)}(6p, 5p) = \left(\frac{6R^{(2)}}{175} - \frac{8R^{(4)}}{3 \times 189} \right) (f_{6p,5p}^{(5)}(s)a_s + 2f_{6p,5p}^{(5)}(\sigma)a_p) + \left(\frac{36R^{(2)}}{175} + \frac{64R^{(4)}}{3 \times 189} \right) f_{6p,5p}^{(5)}(\pi)a_p - \left(\frac{9R^{(2)}}{175} + \frac{3R^{(4)}}{189} \right) f_{6p,5p}^{(5)}(\sigma\pi)a_p, \quad (10)$$

$$T_{\perp}^{(5)}(6p, 5p) = \left(\frac{18R^{(2)}}{175} + \frac{32R^{(4)}}{3 \times 189} \right) (-f_{6p,5p}^{(5)}(s)a_s + f_{6p,5p}^{(5)}(\sigma)a_p) + \left(\frac{15R^{(2)}}{175} - \frac{13R^{(4)}}{3 \times 189} \right) f_{6p,5p}^{(5)}(\pi)a_p - \frac{1}{2} \left(\frac{159R^{(2)}}{175} + \frac{87R^{(4)}}{189} \right) f_{6p,5p}^{(5)}(\sigma\pi)a_p, \quad (11)$$

где $R^{(2)}=R^{(2)}(4f, 6p; 5p, 4f)$, $R^{(4)}=R^{(4)}(4f, 6p; 5p, 4f)$.

5. Вычисления

В настоящей работе использовался базис из работы [3]. Он включает в себя $5s$ -, $5p$ -, $4f$ -орбитали [8], $5d$ -,

$6s$ -орбитали [9] центрального иона и $2s$ -, $2p$ -орбитали лигандов [8]. В отличие от базиса работы [4] в базис работы [3] включена $6s$ -орбиталь и матрица $(I+S)^{-1}$ является матрицей 41-го порядка. Включение $6s$ -орбитали не меняет значений матричных элементов q_{5di} , p_{5di} , q_{4fi} , p_{4fi} , q_{5pi} , p_{5pi} , $i = s, \sigma, \pi$, а для диагональных матричных элементов приводит к небольшим изменениям только в матричных элементах $\langle 5s || 5s \rangle$, $\langle 2s || 2s \rangle$, $\langle 2p0 || 2p0 \rangle$ (см. [3,4]). Таким образом, в работах [3,4] даны все необходимые матричные элементы для вычисления параметров ковалентности для $4f$ -, $5d$ -оболочек. Для параметров ковалентности $4f$ -оболочки (см. формулу (6) работы [4]) получим

$$\bar{v}_{4fs} = -0.0134, \quad \bar{v}_{4f\sigma} = -0.0653, \quad \bar{v}_{4f\pi} = 0.0298. \quad (12)$$

Все величины приводятся в а.е.

Для параметров $5d$ -оболочки, согласно (2), получим

$$\bar{v}_{5ds} = 0.152, \quad \bar{v}_{5d\sigma} = 0.167, \quad \bar{v}_{5d\pi} = -0.0906. \quad (13)$$

Для сравнения приведем параметры ковалентности для $4f$ -оболочки из работы [4]: $\bar{v}_{4fs} = -0.0125$, $\bar{v}_{4f\sigma} = -0.0624$, $\bar{v}_{4f\pi} = 0.0320$. Видно, что произошла только небольшая коррекция значений параметров. То же самое относится и к параметрам ковалентности для $5d$ -оболочки. Вычисление амплитуд перехода для $6s$ -оболочки по формуле (2) приводит к следующим значениям: $G_{6ss} = -0.4642$, $G_{6s\sigma} = -0.1293$. Согласно работе [6], энергии $|\Delta_{5d,2s}| = 1.503$ а.е., $|\Delta_{5d,2p}| = 0.683$ а.е. Энергия $|\Delta_{6s,5d}| \approx 0.097$ а.е. для настоящих вычислений взята из работы [9]. Отсюда энергии $|\Delta_{6s,2s}| = 1.60$ а.е., $|\Delta_{6s,2p}| = 0.78$ а.е. Для параметров ковалентности получим

$$\bar{v}_{6ss} = 0.290, \quad \bar{v}_{6s\sigma} = 0.165. \quad (14)$$

Вычислим амплитуды перехода в $5s$ -оболочку, определяемые формулой (3). В качестве примера рассмотрим амплитуду перехода электрона G_{5s}^{5d} . Значения матричных элементов одночастичных операторов и матричных элементов кулоновского взаимодействия даны в табл. 1 и 2. Обменными интегралами, величина которых порядка 10^{-4} а.е., пренебрегается, поэтому они в таблице не приводятся. В результате вычислений получим

$$\varepsilon_{5s}^{\text{Yb}^{3+}} = -3.2, \quad p_{5ss} = -0.0624073, \quad q_{5ss} = 0.0352362, \quad (15a)$$

$$p_{5s\sigma} = -0.129379, \quad q_{5s\sigma} = 0.107093. \quad (15b)$$

Значения диагональных матричных элементов матрицы $(I+S)^{-1}$ и $\varepsilon_{2p}^{F^-}$, h_M^e , h_M^b даны в [3,4]. Проводя аналогичные вычисления для других амплитуд перехода в $5s$ -оболочку, получим

$$G_{5ss}^{5d} = G_{5s\sigma}^{6s} = 0, \quad G_{5s\sigma}^{5d} = -0.0638, \quad G_{5s\sigma}^{6s} = -0.0581. \quad (16)$$

Вычисления для амплитуд G_{5ss}^{5d} , $G_{5s\sigma}^{6s}$ приводят к значениям $G_{5ss}^{5d} \approx G_{5s\sigma}^{6s} \approx 0.003$, т.е. к величинам как минимум на порядок меньше остальных амплитуд перехода. В рассматриваемом приближении эти амплитуды можно положить равными нулю.

Таблица 1. Матричные элементы одночастичных операторов (а.е.)

a, b, i	$5s, 2p0, k$	$5s, 2p0, e$	$5s, 2p0, b$	$2p0, 2p0, e$	$5s, 5s, b$
$\langle a h_i b\rangle$	-0.0066657	0.0609914	0.0344602	0.251663	0.240807

Таблица 2. Интегралы кулоновского взаимодействия электронов (а.е.): в матричном элементе $\langle ab|g|cd\rangle$ — состояние $|a\rangle = |5s\rangle$, в $\langle \xi b|g|cd\rangle$ — состояние $|\xi\rangle = |2p0\rangle$

bcd	$2s, 2p0, 2s$	$2s, 2s, 2p0$	$2p0, 2p0, 2p0$	$2p1, 2p0, 2p1$	$5s, 2p0, 5s$
$\langle ab g cd\rangle$	0.0339332	0.00247879	0.035668	0.0323105	0.0572319
bcd	$5p0, 2p0, 5p0$	$5p0, 5p0, 2p0$	$5p1, 2p0, 5p1$	$5p1, 5p1, 2p0$	$4f0, 2p0, 4f0$
$\langle ab g cd\rangle$	0.0574324	0.0203064	0.0541699	0.0110537	0.0614190
bcd	$4f0, 4f0, 2p0$	$4f1, 2p0, 4f1$	$4f2, 2p0, 4f2$	$4f3, 2p0, 4f3$	$5s, 5s, 5s$
$\langle ab g cd\rangle$	0.00103640	0.0612495	0.0607854	0.060098	0.691463
bcd	$5p0, 5s, 5p0$	$5p0, 5p0, 5s$	$5p1, 5s, 5p1$	$5p1, 5p1, 5s$	$5d0, 5s, 5d0$
$\langle ab g cd\rangle$	0.652841	0.150267	0.652841	0.150267	0.505909
bcd	$5d0, 5d0, 5s$	$2p0, 5s, 2p0$	$2p0, 2p0, 5s$	$2p1, 5s, 2p1$	$2s, 5s, 2s$
$\langle ab g cd\rangle$	0.0372448	0.251182	0.00614791	0.234503	0.240769
bcd	$5d0, 2p0, 5d0$	$5d0, 5d0, 2p0$	bcd	$5d0, 2p0, 5d0$	$5d0, 5d0, 2p0$
$\langle ab g cd\rangle$	0.0480572	0.00957309	$\langle \xi b g cd\rangle$	0.275605	0.0270593
bcd	$2p0, 2p0, 2p0$	$2s, 2p0, 2s$	$2s, 2s, 2p0$	$2p1, 2p0, 2p1$	$2p1, 2p1, 2p0$
$\langle \xi b g cd\rangle$	0.812545	0.816127	0.162110	0.734330	0.0391072
bcd	$5p0, 2p0, 5p0$	$5p0, 5p0, 2p0$	$5p1, 2p0, 5p1$	$5p1, 5p1, 2p0$	$4f0, 2p0, 4f0$
$\langle \xi b g cd\rangle$	0.265798	0.0106865	0.242832	0.00119066	0.254389
bcd	$4f1, 2p0, 4f1$	$4f2, 2p0, 4f2$	$4f3, 2p0, 4f3$		
$\langle \xi b g cd\rangle$	0.253470	0.251222	0.248108		

Рассмотрим далее процессы, связанные с $5p$ - и $6p$ -оболочками. Для этого необходимо вычислить G_{5pi}^{6p} и G_{6pi} -амплитуды перехода. Как отмечалось в [4], $6p$ -оболочку используют в полуэмпирических расчетах. Однако для включения этих орбиталей в схему теории возмущений, возможно, недостаточно приближений, которые используются в [3,4] для амплитуд перехода. Перекрывание орбиталей $6p$ -оболочки с орбиталями лиганда становится достаточно большим. Поэтому для амплитуд перехода G_{6pi} необходимо оценить члены, содержащие матричные элементы, пропорциональные третьей степени интегралов по области перекрывания металл-лиганд, отброшенные при выводе выражений для амплитуд в [3,4]. Для оценок по порядку величины и знака вкладов от $6p$ -оболочки с базисом настоящей работы примем

$$q_{6ps} \approx -p_{6ps} \approx \gamma_{6ps} \approx -0.30,$$

$$q_{6p\sigma} \approx -p_{6p\sigma} \approx \gamma_{6p\sigma} \approx -0.16, \quad (17a)$$

$$q_{6p\pi} \approx -p_{6p\pi} \approx \gamma_{6p\pi} \approx 0.16, \quad (17b)$$

т. е. величины порядка интегралов перекрывания. Обсуждение орбиталей нулевого приближения незаполненных оболочек будет дано ниже.

Для $5p$ -оболочки матричные элементы p и q будут равны

$$p_{5ps} = 0.054505, \quad p_{5p\sigma} = 0.121861, \quad p_{5p\pi} = -0.029299, \quad (18)$$

$$q_{5ps} = -0.053854, \quad q_{5p\sigma} = -0.118897, \quad q_{5p\pi} = 0.032085. \quad (19)$$

Используя значения, определяемые равенствами (17), (18), и проводя вычисления, аналогичные вычислениям для амплитуд G_{5si}^{5d} , для G_{5pi}^{6p} получим

$$G_{5ps}^{6p} \approx 0, \quad G_{5p\sigma}^{6p} \approx 0.06623, \quad G_{5p\pi}^{6p} \approx -0.026487. \quad (20)$$

В экспериментальных работах обычно приводится изотропная часть тензора ЛСТВ, определяемая как $A_s = (T_{\parallel} + 2T_{\perp})/3$, и анизотропная $A_p = (T_{\parallel} - T_{\perp})/3$. Используя вычисленные значения $R^{(3)}(4f, 5d; 5s, 4f) = 0.06$, $R^{(3)}(4f, 6s; 5s, 4f) = -0.034$, $R^{(2)}(4f, 6p; 5p, 4f) = -0.0318$, $R^{(4)}(4f, 6p; 5p, 4f) = -0.0272$ (см. также [10]), получим

$$A_s^{(5)}(5d, 5s) = 0.59 \text{ МГц}, \quad A_p^{(5)}(5d, 5s) = 1.81 \text{ МГц}, \quad (21)$$

Таблица 3. Теоретические величины ЛСТВ-параметров A_s и A_p (в МГц) первой координационной сферы F^- для Yb^{3+} в $CsCaF_3$ и Cs_2NaYF_6

Кристалл	Параметр	A_d	V_1	V_2	V_3	V_4	V_5	Сумма	Эксперимент [4]
$CsCaF_3$	A_s	0	9.88	4.34	0.68	0	5.18	20.08	20.577
Cs_2NaYF_3						0.9		20.98	22.111
$CsCaF_3$	A_p	-9.0	2.89	1.38	-0.95	0	0.62	-5.06	-5.963
Cs_2NaYF_6						-0.8		-5.86	-6.208

$$A_s^{(5)}(6s, 5s) = 2.76 \text{ МГц}, \quad A_p^{(5)}(5d, 5s) = 0.16 \text{ МГц}, \quad (22)$$

$$A_s^{(5)}(6p, 5p) = 1.83 \text{ МГц}, \quad A_p^{(5)}(5p, 5p) = -1.35 \text{ МГц}. \quad (23)$$

Сумма все вкладов, включая процессы, рассмотренные в [4], с параметрами ковалентности для $4f$ -, $5d$ -оболочек настоящей работы, дана в табл. 3.

6. Обсуждение результатов

По сравнению с вычисленной в [4] изотропной частью ЛСТВ вычисления для A_s настоящей работы приводят к лучшему согласию с экспериментом, дальнейшее улучшение которого требует рассмотрения уже самих приближений, сделанных в рамках теории возмущений. Для Cs_2NaYF_6 вычисленная анизотропная часть ЛСТВ, которую обозначим, как A_{p1} , также лучше согласуется с экспериментом. Для $CsCaF_3$ вычисленная анизотропная часть (обозначим ее как A_{p2}) сдвигается в нужную сторону, при этом величина этого сдвига несколько увеличивается по сравнению с работой [4]. Экспериментальное значение $\Delta A_p = A_{p2} - A_{p1} = 0.245 \text{ МГц}$. Вычисленное в настоящей работе значение $\Delta A_p = 0.8 \text{ МГц}$. Однако в отличие от изотропной части A_s в анизотропную часть A_p входит прямое диполь-дипольное взаимодействие A_d примесного иона с ядром лиганда. Уменьшение расстояния между ионом Yb^{3+} и лигандом в $CsCaF_3$ по сравнению с расстоянием в Cs_2NaYF_6 на величину $\Delta R = 0.04 \text{ \AA}$ приводит к значению $\Delta A_p = 0.244 \text{ МГц}$, совпадающему с экспериментом. На то, что относительный сдвиг порядка $\Delta R = 0.02-0.04 \text{ \AA}$ возможен, указывают экспериментальные данные по ЛСТВ для вторых координационных сфер [4].

Как показывают вычисления, параметры ковалентности γ и матричные элементы p и q имеют величину порядка интегралов перекрывания и пропорциональны им (по крайней мере, в рамках теории возмущений). Изменение интегралов перекрывания s при сдвиге $\Delta R = 0.04 \text{ \AA}$ для $4f$ -оболочки составляет величину порядка $\Delta s \approx 0.0003$, а для $5d$ -оболочки $\Delta s \approx 0.002$. Изменение параметров ковалентности для $4f$ -оболочки при переходе от [4] к настоящей работе составляет $\Delta\gamma_{4fi} \approx 0.002$, а для $5d$ -оболочки $\Delta\gamma_{5di} \approx 0.02$.

Величина вклада в каждом из рассмотренных выше процессов изменяется в среднем на 0.5 МГц , например, вклад в A_s от $4f$ -оболочки не увеличивается, а уменьшается (см. табл. 3). Поэтому изменения порядка $\Delta R = 0.02-0.04 \text{ \AA}$ практически не приведут к изменениям вкладов от эффектов ковалентности и перекрывания.

В заключение рассмотрим орбитали нулевого приближения вышележащих пустых оболочек, таких как $5d$, $6s$ и т. п. Нулевое приближение основного состояния системы из N -частиц практически всегда находится методом Хартри-Фока. Решения $\psi_p(\mathbf{r}, \sigma)$ ($p \leq N$), являющиеся собственными функциями (здесь орбиталями) уравнений Хартри-Фока, определяют конфигурацию основного состояния системы. Для $\psi_p(\mathbf{r}, \sigma)$ ($p > N$) не происходит компенсации в прямом и обменном членах уравнений Хартри-Фока. Поэтому на электрон в состоянии $\psi_p(\mathbf{r}, \sigma)$ ($p > N$) действует потенциал, создаваемый не $N-1$ -электронами, а всеми N -электронами системы (см., например, [11]). Таким образом, с одной стороны $\psi_p(\mathbf{r}, \sigma)$ ($p > N$) не принадлежат системе из N -частиц, а с другой — вычисляются в среднем поле Хартри-Фока, образуемом $\psi_p(\mathbf{r}, \sigma)$ ($p \leq N$), т.е. решениями для системы из N -частиц. В то же время в работе [12] отмечалось, что для виртуальных процессов перехода электрона в рамках теории возмущений при вычислениях следует использовать орбитали основной конфигурации. Функции $\psi_p(\mathbf{r}, \sigma)$ ($p > N$) вычисляются в среднем поле основной конфигурации и, следовательно, должны быть хорошим нулевым приближением для вышележащих пустых орбиталей рассматриваемого иона в случае таких виртуальных переходов. Приведенные выше рассуждения остаются справедливыми также, когда орбитали свободных ионов из-за большой величины интегралов перекрывания не могут быть использованы в рамках теории возмущений. Как отмечалось в [4], тогда нулевое приближение должно находиться с учетом, по крайней мере, ближайшего окружения.

Список литературы

- [1] О.А. Аникеев. ФТТ **45**, 5, 812 (2003).
- [2] О.А. Аникеев. ФТТ **47**, 6, 1065 (2005).

- [3] О.А. Аникеенок. ФТТ **48**, 10, 2006 (2006).
- [4] M.L. Falin, O.A. Anikeenok, V.A. Latypov, N.M. Khaidukov, F. Callens, H. Vrielinck, A. Hoefstaetter. Phys. Rev. B **80**, 174 110 (2009).
- [5] O.A. Anikeenok, M.V. Eremin, M.L. Falin, V.P. Meiklyar. J. Phys. C: Solid State Phys. **15**, 1557 (1982).
- [6] O.A. Anikeenok, M.V. Eremin, M.L. Falin, A.L. Konkin, V.P. Meiklyar. J. Phys. C: Solid State Phys. **17**, 2813 (1984).
- [7] M.L. Falin, M.V. Eremin, H. Bill, D. Lovy. Appl. Magn. Reson. **9**, 329 (1995).
- [8] E. Clementi, L. Roetti. Atom. Data Nucl. Data **14**, 177 (1974).
- [9] K. Rajnak. J. Chem. Phys. **37**, 2440 (1962).
- [10] 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**, 2331 (1989).
- [11] М.Г. Веселов, Л.Н. Лабзовский. Теория атома: строение электронных оболочек. Наука, М. (1989). 250 с.
- [12] N.L. Huang, R. Orbach, E. Simanek, J. Owen, D.R. Taylor. Phys. Rev. **156**, 383 (1967).