

УДК 535.371

## ВЛИЯНИЕ ОБМЕННЫХ ЭФФЕКТОВ НА ИНТЕНСИВНОСТИ $f-f$ ПЕРЕХОДОВ

А. А. Корниенко, А. А. Каминский, А. В. Королев

Выполнены микроскопические расчеты параметров интенсивности  $f-f$  переходов через импульс и дипольный момент. Как и следовало ожидать, полученные результаты приблизительно одинаковы, но схема расчета через дипольный момент удобнее тем, что можно ограничиться более низкими порядками теории возмущений. Для оценки величины вкладов обменных эффектов в параметры интенсивности получена удобная формула. Сделан вывод, что значение вкладов очень чувствительно к точности определения параметров ковалентности.

Известно [1], что для расчета вероятности электрических дипольных переходов существует несколько эквивалентных схем: через дипольный момент, импульс и через ускорение. Поскольку в реальных расчетах используются приближенные волновые функции, то результаты, полученные в различных схемах, могут существенно отличаться.

В данной работе в схеме расчета через дипольный момент и через импульс исследуется влияние процессов переноса заряда лиганд-металл на интенсивности электрических дипольных переходов.

По методу, изложенному в [2, 3], для эффективного оператора электрического дипольного момента получим

$$D_{\pi}^1 = \sum_{k p \lambda q b} \sqrt{2p+1} (-1)^{k+\pi} \begin{pmatrix} 1 & k & p \\ \pi & q & -\lambda \end{pmatrix} [S^{(1k)p} U_{-q}^k + \Lambda^{(1k)p} V_{-q}^k] C_{\lambda}^p(\Theta_{ab}, \Phi_{ab}). \quad (1)$$

Здесь  $\begin{pmatrix} \dots \\ \dots \end{pmatrix}$  — 3j-символ;  $S^{(1k)p}$  и  $\Lambda^{(1k)p}$  — определенные комбинации двух-центровых интегралов, параметров ковалентности и интегралов перекрытия;  $U_q^k$  — единичный неприводимый тензорный оператор ранга  $k$ ;  $C_{\lambda}^p(\Theta_{ab}, \Phi_{ab})$  — сферический тензор углов  $\Theta_{ab}, \Phi_{ab}$ , фиксирующий направление на лиганд  $b$ ,

$$V_q^k = \sum_{k_1, k_2 \neq 0} T^{(k_1 k_2) k} \{U^{k_1} U^{k_2}\}_q^k, \quad (2)$$

где

$$T^{(k_1 k_2) k} = (2k_1 + 1) (3 \| C^{k_2} \| 1) (3 \| C^{k_2} \| 3) \begin{Bmatrix} k_1 & k_2 & k \\ 1 & 3 & 3 \end{Bmatrix} F^{k_2}(4f4f, 5p4f) + \\
 + (2k_2 + 1) (1 \| C^{k_1} \| 3) (3 \| C^{k_1} \| 3) \begin{Bmatrix} k_1 & k_2 & k \\ 3 & 1 & 3 \end{Bmatrix} F^{k_1}(4f4f, 5p4f), \quad (3)$$

$k_1, k_2, k$  — четные;  $p$  — нечетное;  $F^k(4f4f, 5p4f)$  — обменный интеграл внутриатомного взаимодействия  $4f$ - и  $5p$ -электронов;  $\begin{Bmatrix} \dots \\ \dots \end{Bmatrix}$  — 6j-символ.

Используя формулу (1), легко получить выражение для силы линии междумультиплетных электрических дипольных переходов

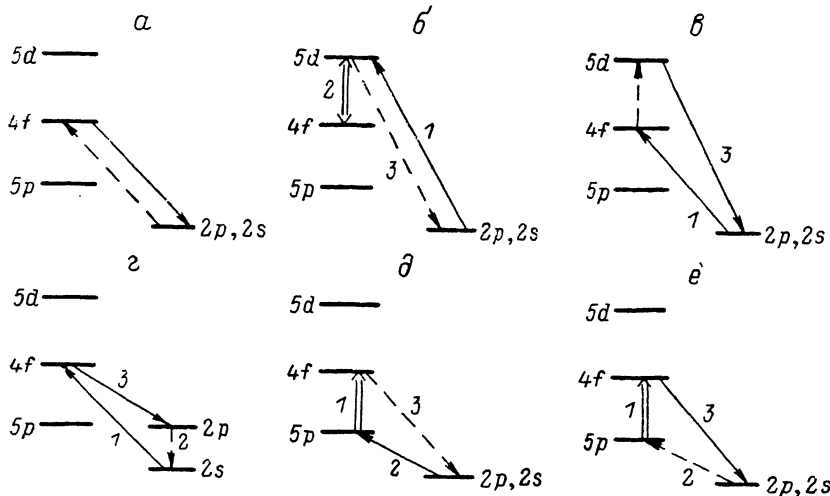
$$S_{\mathcal{J}\mathcal{J}'} = \sum_{k=2, 4, 6} \Omega_k (\gamma\mathcal{J} \| U^k \| \gamma'\mathcal{J}')^2 + 2 \sum_{k=2, 4} D_k (\gamma\mathcal{J} \| U^k \| \gamma'\mathcal{J}') (\gamma\mathcal{J} \| V^k \| \gamma'\mathcal{J}'), \quad (4)$$

где

$$\Omega_k = \frac{1}{(2k+1)e^2} \sum_{p\lambda} \left| \sum_b S^{(1k)p} PC_{\lambda}^p(\Theta_{ab}, \Phi_{ab}) \right|^2, \quad (5)$$

$$D_k = \frac{1}{2(2k+1)e^2} \sum_{p\lambda} \left[ \left( \sum_b S^{(1k)p} PC_{\lambda}^p(\Theta_{ab}, \Phi_{ab}) \right) \times \right. \\ \left. \times \left( \sum_b \Lambda^{(1k)p} PC_{\lambda}^p(\Theta_{ab}, \Phi_{ab}) \right)^* + \text{с. с.} \right]. \quad (6)$$

Согласно (2), оператор  $V^k$  обладает сложной тензорной структурой. В формулах (1) и (4) члены, содержащие эти операторы, обусловлены эф-



Диаграммы обменных механизмов  $a-e$ , индуцирующих электрический дипольный момент.

Сплошная линия — перескок электрона, штриховая — оператор дипольного момента, двойная — кулоновское внутриатомное взаимодействие.

фектами поляризации  $5p$ -оболочки редкоземельного иона или эффектами электронной корреляции. В отличие от [4] ранг  $k$  в формулах (1), (2) может быть только четным. Появление нечетных рангов в [4], возможно, объясняется тем, что там использованы неортогонализированные волновые функции различных центров.

С помощью эффективного оператора импульса из [5] для сил линий межмультиплетных электрических-дипольных переходов можно получить точно такую же формулу, как и (4). Естественно, конкретные выражения для  $S^{(1k)p}$  и  $\Lambda^{(1k)p}$  в схеме расчета через импульс отличаются от аналогичных выражений, полученных в схеме через дипольный момент.

Расчеты значений  $S^{(1k)p}$  (см. таблицу) через дипольный момент и импульс были выполнены на примере  $\text{Er}^{3+}$  в  $\text{LaF}_3$ . Исследовались величины обменных вкладов от пяти механизмов ( $a-e$ ). На рисунке эти механизмы изображены в виде диаграмм. Например, диаграмма  $e$  отвечает перескоку электрона из  $2p$ - или  $2s$ -оболочки лиганда в  $4f$ -оболочку  $\text{Ln}^{3+}$  иона, затем электрон из  $4f$ -оболочки возбуждается в  $5d$ -состояние и после возвращается на лиганд.

Из таблицы (два последних столбца) следует, что значения  $S^{(1k)p}$ , рассчитанные через импульс и дипольный момент, достаточно близки. Но для достижения той же самой точности при расчете через импульс приходится использовать более высокие порядки теории возмущений. Таким образом, если за начальное приближение выбрать ортогонализированные и антисимметризованные произведения волновых функций

	Механизм												Суммарное значение					
	а			б			в			г			д			е		
	$p$	$D$	$p$	$D$	$p$	$D$	$p$	$D$	$p$	$D$	$p$	$D$	$p$	$D$	$p$	$D$	$p$	$D$
$S^{(12)1}$	-1.843	0.662	-17.275	-0.276	-13.762	-28.785	0.204	-0.302	0.906	0.002	-0.184	-1.323	-31.957	-30.022				
$S^{(12)3}$	1.137	-2.405	6.380	-9.590	5.372	11.187	-0.625	0.938	-0.361	0.252	0.376	1.156	12.279	1.538				
$S^{(14)3}$	2.501	0.006	0.587	0.226	18.899	39.353	-0.122	0.183	-0.046	0.020	0.076	0.020	21.895	39.778				
$S^{(14)5}$	-0.530	2.887	0.426	0.272	-1.115	-2.231	1.111	-1.666	0.024	0.023	-0.079	-0.283	-0.163	-1.018				
$S^{(16)5}$	-2.088	-0.917	0.0	0.0	-10.802	-21.616	-0.120	0.180	0.0	0.0	0.0	0.0	-13.010	-22.353				
$S^{(16)7}$	-0.769	-1.198	0.0	0.0	0.0	0.0	-2.137	3.206	0.0	0.0	0.0	0.0	-2.906	2.008				

отдельных ионов [2], то, как и следовало ожидать, в отличие от [7] результаты расчета через импульс и дипольный момент эквивалентны.

Значения параметров интенсивности:  $\Omega_2 = 4.8 \cdot 10^{-21}$ ,  $\Omega_4 = 0.94 \cdot 10^{-21}$ ,  $\Omega_6 = 1.0 \cdot 10^{-20}$  см<sup>2</sup>, вычисленные по формуле (5) в соответствии с результатами таблицы (последний столбец) имеют тот же порядок величины, как и экспериментальные  $\Omega_{\text{вк}} \sim 10^{-20}$  см<sup>2</sup> [8]. Следовательно, как и предполагалось в [6] и было затем подтверждено в [9], обменные эффекты дают вклады в параметры интенсивности, сравнимые по величине с экспериментальными значениями, и поэтому в последовательных микроскопических расчетах ими нельзя пренебрегать.

Из сравнения величины вкладов эффектов электронной корреляции (механизм д, е) с результирующими значениями можно сделать вывод, что влияние эффектов корреляции на значения параметров интенсивности  $\Omega_k$  будет мало заметным, но, как показано в [3], эти эффекты могут быть важными при описании нескольких сверхчувствительных переходов.

Последовательный микроскопический расчет величин обменных вкладов в дипольный момент — довольно трудоемкая задача. Однако для предварительных оценок можно ограничиться механизмом в, так как, согласно данным таблицы, он является определяющим. Для параметров  $S^{(1k)p}$ , обусловленных механизмом в, справедлива формула

$$S^{(1k)p} = -2 |e| (2k+1) (l|r|l') \times \\ \times \sqrt{(2p+1)(2l+1)(2l'+1)} \times \\ \times \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \sum_q (-1)^q \begin{pmatrix} 1 & k & p \\ -q & q & 0 \end{pmatrix} \sum_{mm'} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \left( \frac{|\Delta_{l'l_b}|}{|\Delta_{l'l}|} \gamma_{l'l_b m'} \gamma_{l'l_b m'} - \right. \\ \left. - \gamma_{l'l_b m'} (l_b m' | l m') \right),$$

где  $e$  — заряд электрона;  $l'$  — орбитальное квантовое число  $5p$ -электрона,  $l$  —  $4f$ -электрона;  $\gamma_{l'l_b m}$  — параметры ковалентности, соответствующие перескоку электрона из  $|l, m\rangle$ -орбитали лиганда на  $|l', m\rangle$ -орбиталь  $\text{Ln}^{3+}$  иона;  $\Delta_{l'l_b}$  — энергия переноса. Следует заметить, что параметры  $S^{(1k)p}$  пропорциональны  $\gamma^2$ , а  $\Omega_k$  пропорционально  $\gamma^4$ . При конкретных расчетах использовались параметры ковалентности из [10], где они определены из энергетических интервалов. Энергетические интервалы пропорциональны  $\gamma^2$ , поэтому результаты микроскопических расчетов параметров интенсивности более чувствительны к точности определения  $\gamma$ , чем расчеты энергетических интервалов, и обладают меньшей устойчивостью.

- [1] *Собельман И. И.* В кн.: Введение в теорию атомных спектров. М.: ГИФМЛ, 1963. 640 с.
- [2] *Еремин М. В., Корниенко А. А.* ФТТ, 1982, т. 24, № 5, с. 1476—1477.
- [3] *Kaminskii A. A., Kornienko A. A., Chertanov M. I.* Phys. St. Sol. (b), 1986, vol. 134, N 2, p. 717—729.
- [4] *Jankowski K., Smentek-Mielczarek L.* Mol. Phys., 1979, vol. 38, N 5, p. 1445—1457.
- [5] *Каминский А. А., Корниенко А. А., Королев А. В.* Деп. в ВИНТИ 10.03.87, № 1725-B87.
- [6] *Еремин М. В., Корниенко А. А.* ФТТ, 1977, т. 19, № 10, с. 3024—3030.
- [7] *Malta O. L.* Revista Brasileira de Fisica, 1982, vol. 12, N 3, p. 413—430.
- [8] *Peacock R. D.* Struct. Bonding, 1975, vol. 22, p. 83—122.
- [9] *Poon Y. M., Newman D. J.* J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1984, vol. 17, N 24, p. 4319—4325.
- [10] *Аникеенок О. А., Еремин М. В., Фалин М. Л.* et al. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1984, vol. 17, N 15, p. 2813—2823.

**Витебский государственный  
педагогический институт  
им. С. М. Кирова  
Витебск**

Поступило в Редакцию  
8 сентября 1987 г.  
В окончательной редакции  
18 апреля 1988 г.