

На правах рукописи

Ириняков Евгений Николаевич

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ
ОСНОВНЫХ КОНФИГУРАЦИЙ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ ГРУПП
И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Специальность: 01.04.05 – оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Казань – 2007

Работа выполнена на кафедре теоретической физики Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина»

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,
доцент Леушин Анатолий Максимович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Еремин Михаил Васильевич

кандидат физико-математических наук,
доцент Зенцов Василий Павлович

Ведущая организация: Институт спектроскопии РАН, г. Троицк

Защита состоится "____" мая 2007 г. в _____ часов на заседании диссертационного Совета Д 212.081.07 в Казанском государственном университете по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского государственного университета

Автореферат разослан "____" апреля 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Сарандаев Евгений Владимирович

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Ионы группы переходных металлов и редкоземельных элементов, входя в качестве примесей в различные кристаллы, наделяют их очень важными в технологическом отношении свойствами. Наиболее интересными с прикладной точки зрения применениями активированных кристаллов является их использование в качестве активных сред для твердотельных лазеров [1].

Теория, описывающая положение уровней энергии парамагнитных ионов группы переходных металлов и редких земель с незаполненными d - и f -оболочками строится обычно в рамках одноконфигурационного приближения и в большинстве случаев из всех взаимодействий, имеющих место в свободном многоэлектронном атоме, принимаются во внимание только самые существенные по величине, такие как электростатическое отталкивание электронов и спин-орбитальное взаимодействие. При этом последовательные квантовомеханические расчеты дают положения уровней энергии на несколько десятков, а нередко и сотен см^{-1} , не согласующиеся с экспериментальными значениями. В связи с этим, широкое распространение получили полуэмпирические методы анализа энергетических спектров, в которых путем варьирования радиальных интегралов, рассматриваемых в качестве свободных параметров, добиваются, насколько это возможно, наилучшего согласия теории с экспериментом.

В таких полуэмпирических вариантах теории появляется возможность выйти за рамки одноконфигурационного приближения и учесть корреляционные эффекты, а также включить в рассмотрение и все релятивистские взаимодействия. Осуществляется это заменой матрицы реального гамильтониана матрицей эффективного оператора энергии, в которой помимо известных взаимодействий, связывающих состояния основной конфигурации, включаются вклады “конфигурационных взаимодействий” (КВ), приводящие к появлению новых двухчастичных [2] и трехчастичных [3,4] операторов. В результате общее число необходимых радиальных параметров, входящих в эффективный гамильтониан, описывающий d^N -конфигурации свободного иона, становится равным 11, а для конфигураций f^N увеличивается до 19 [5].

Тем не менее, эффективный гамильтониан с 19-ю операторами и параметрами свободного атома с незаполненной $4f$ -оболочкой очень часто используется в практических расчетах для интерпретации наблюдаемых спектров редкоземельных ионов в кристаллах и позволяет получать положение

ние теоретических уровней энергии, нередко всего на несколько см^{-1} отличающихся от экспериментальных [5-8].

Что же касается элементов переходных групп, обладающих незаполненными 3d и 4d-оболочками, то при описании их оптических спектров в кристаллах, полный эффективный гамильтониан с 11-ю параметрами и операторами не использовался никогда. В лучшем случае ограничиваются гамильтонианом свободного иона, содержащим 4 параметра [9-12]: B и C , характеризующими электростатическое взаимодействие электронов, ζ_{nd} , представляющим спин-орбитальное взаимодействие и α , обусловленным КВ. Причина этого обстоятельства отчасти заключается в том, что спектры ионов переходных металлов в кристаллах, помимо узких линий, всегда состоят из широких полос, которые носят электронно-колебательный характер [13] и для объяснения происхождения которых в гамильтониан необходимо включать слагаемые, описывающие взаимодействия иона с колебаниями кристаллической решетки, превышающие по величине не учитываемые взаимодействия в свободном ионе. Между тем, нередко на фоне широких полос проявляются эффекты слабых (релятивистских и конфигурационных) взаимодействий, да и положение самих полос без привлечения этих взаимодействий часто оказывается невозможно объяснить. В таких случаях возникает необходимость привлечения более точного гамильтониана свободного иона.

По этим причинам представляется весьма интересным нахождение параметров полных эффективных гамильтонианов физических взаимодействий свободных ионов для d-оболочек по аналогии с параметризационной схемой f-оболочек [5]. Имеющийся на сегодня богатый экспериментальный материал по уровням энергий основных конфигураций ионов элементов группы железа а также элементов группы палладия позволяет произвести детальные исследования внутриаомных взаимодействий.

Необходимым условием для успешного применения эффективного гамильтониана при учете эффектов конфигурационного взаимодействия, является полная изолированность уровней энергии основной конфигурации. Отметим, что данная ситуация имеет место для ионов элементов переходных групп, обладающих конфигурациями только с двумя и тремя электронами (дырками) на незаполненных электронных d-оболочках.

Что касается ионов группы редких земель, которые часто используются в качестве активаторов в различных кристаллах, то спектры свободных ионов редкоземельных элементов изучены в меньшей степени, чем спектры свободных ионов элементов группы железа. Отчасти это связано с трудностями их

получения в свободном состоянии. Большинство работ, где изучались спектры ионов с незаполненными электронными 4f-оболочками, посвящены интерпретации спектров данных ионов в различных кристаллах и водных растворах. В 2006 году впервые были экспериментально определены положения 37 из 41 уровней энергии свободного иона Nd^{3+} [14], при этом теоретическая интерпретация уровней энергии Nd^{3+} производилась при помощи эффективного гамильтониана, содержащего 26 параметров, 13 из которых построены из теоретико-групповых соображений и учитывают магнитные взаимодействия. Во многих работах (см. ссылки в [5-8]), посвященных исследованию примесных центров Nd^{3+} в кристаллах, теоретическое объяснение уровней энергии Nd^{3+} производится с использованием традиционного 19-ти параметрического гамильтониана f-оболочек, однако с этим гамильтонианом для свободного иона Nd^{3+} теоретическая интерпретация уровней энергии не проводилась из-за отсутствия необходимой экспериментальной информации о спектре свободного Nd^{3+} .

Следует особо отметить, что электронная конфигурация $4f^3$ иона Nd^{3+} является первой полностью изолированной конфигурацией редкоземельных ионов $4f^N$ с $N > 2$ [14], что создает возможность исследования корреляционных эффектов взаимодействия конфигураций и проверки существующей теории КВ [3,4] для редкоземельных ионов на примере свободного иона Nd^{3+} в рамках традиционного 19-параметрического гамильтониана.

Цель работы. Исследование влияния корреляционных эффектов взаимодействия конфигураций и внутриатомных взаимодействий на структуру уровней свободных ионов переходных групп и редкоземельных элементов, обладающих двух и трехэлектронными конфигурациями ($3d^2$: Ti^{2+} , V^{3+} , Cr^{4+} , $3d^8$: Ni^{2+} , Cu^{3+} , Zn^{4+} , $3d^3$: V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{5+} , Co^{6+} , $3d^7$: Co^{2+} , Ni^{3+} , Cu^{4+} , Zn^{5+} , $4d^3$: Mo^{3+} , $4d^7$: Pd^{3+} , $4f^3$: Nd^{3+}) и определение параметров этих взаимодействий; Исследование нелинейных поправок от конфигурационного взаимодействия в ионах элементов переходных групп.

Для достижения поставленной цели в диссертационной работе решались следующие задачи:

1. Разработка программ для полуэмпирических расчетов уровней энергии и волновых функций свободных и примесных ионов с незаполненными электронными d и f-оболочками.

2. Теоретическая интерпретация уровней энергии ионов элементов переходных групп и редкоземельных элементов, обладающих конфигурациями, содержащими по два и три электрона (дырки) на незаполненных элек-

тронных 3d, 4d и 4f-оболочках с конфигурациями 3d²: Ti²⁺, V³⁺, Cr⁴⁺, 3d⁸: Ni²⁺, Cu³⁺, Zn⁴⁺, 3d³: V²⁺, Cr³⁺, Mn⁴⁺, Fe⁵⁺, Co⁶⁺, 3d⁷: Co²⁺, Ni³⁺, Cu⁴⁺, Zn⁵⁺, 4d³: Mo³⁺, 4d⁷: Pd³⁺ и 4f³: Nd³⁺.

3. Теоретическое исследование нелинейных эффектов КВ для ионов элементов переходных групп (V²⁺, Cr³⁺, Mn⁴⁺, Fe⁵⁺, Co⁶⁺, Co²⁺, Ni³⁺, Cu⁴⁺, Zn⁵⁺, Mo³⁺, Pd³⁺) и вычисление из первых принципов параметров, характеризующих данные взаимодействия.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Эффективный гамильтониан, учитывающий корреляционные эффекты конфигурационного взаимодействия (КВ), полученный во 2-м порядке теории возмущений, позволяет с высокой точностью описывать экспериментальные положения уровней энергии для изолированных основных конфигураций эквивалентных электронов в ионах элементов переходных групп.

2. Нелинейные поправки от КВ наилучшим образом могут быть представлены операторами, полученными из теоретико-групповых соображений.

3. Квантовомеханические вычисления параметров нелинейной теории КВ для ионов элементов переходных групп позволяют утверждать, что главным механизмом, ответственным за КВ являются эффекты, обусловленные переходами s-электронов с внутренних заполненных оболочек на незаполненные электронные d-оболочки.

Научная новизна результатов заключается в следующем:

– впервые использован гамильтониан, полученный из теоретико-групповых соображений для описания нелинейных поправок от конфигурационного взаимодействия для ионов элементов переходных групп;

– определены параметры, характеризующие внутриатомные взаимодействия для ряда свободных ионов элементов группы железа: Ti²⁺, V³⁺, Cr⁴⁺, Ni²⁺, Cu³⁺, Zn⁴⁺, V²⁺, Cr³⁺, Mn⁴⁺, Fe⁵⁺, Co⁶⁺, Co²⁺, Ni³⁺, Cu⁴⁺, Zn⁵⁺, группы палладия: Mo³⁺, Pd³⁺ и редкоземельного иона Nd³⁺, позволяющие значительно повысить точность теоретических расчетов спектров данных примесных ионов в кристаллах;

– впервые проведены квантовомеханические вычисления из первых принципов параметров, характеризующих нелинейные эффекты КВ и показано, что существенную роль играют одноэлектронные возбуждения основных s-электронов.

Научная и практическая значимость работы. Найденные параметры полных эффективных гамильтонианов для свободных ионов Ti²⁺, V³⁺, Cr⁴⁺, Ni²⁺, Cu³⁺, Zn⁴⁺, V²⁺, Cr³⁺, Mn⁴⁺, Fe⁵⁺, Co⁶⁺, Co²⁺, Ni³⁺, Cu⁴⁺, Zn⁵⁺, Mo³⁺, Pd³⁺ и

Nd^{3+} могут послужить надежной основой для интерпретации оптических спектров данных ионов в кристаллах.

Разработано программное обеспечение для расчетов в одноконфигурационном приближении уровней энергии и волновых функций свободных и примесных ионов группы переходных металлов (d^N -оболочки) и редкоземельных элементов (f^N -оболочки) в кристаллах. В гамильтониане свободного иона реализована возможность учета кулоновского отталкивания и спин-орбитального взаимодействия электронов, линейных и нелинейных поправок от взаимодействия конфигураций, электростатически скорелированного спин-орбитального взаимодействия электронов, а также тонких магнитных взаимодействий типа “спин-спин” и “спин-чужая-орбита”. В гамильтониане кристаллического поля имеется возможность учета КП с симметрией любой из 32-х кристаллографических точечных групп. Точность и высокая скорость всех вычислений достигается благодаря полному использованию алгебры Вигнера-Рака и специальных алгоритмов. Таким образом, появилась возможность проведения теоретических расчетов спектров ПЦ парамагнитных ионов практически в любых кристаллах, где приближение КП будет иметь смысл.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием проверенных математических методов теории атома, согласованностью с результатами подобных расчетов других авторов и соответствием экспериментальным данным для целых групп ионов в изоэлектронных последовательностях.

Личный вклад автора в совместных публикациях заключается в следующем:

- участие в постановке задач, теоретической интерпретации экспериментальных данных и анализе полученных результатов;
- разработка программ для расчета уровней энергии и волновых функций свободных и примесных ионов в кристаллах с незаполненными электронными d и f -оболочками;
- разработка программ и проведение теоретических расчетов из первых принципов параметров нелинейной теории КВ для ионов элементов переходных групп.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на итоговой конференции им. Н.И. Лобачевского (Казань, 2002), Юбилейной научной конференции физического факультета КГУ (Казань, 2004), международной конференции “Modern Development of Magnetic Resonance” (Казань, 2004), VIII и IX международных молодежных научных школах “New Aspects of Magnetic Resonance Application” (Казань, 2004, 2005), на V, VI, IX и X Все-

российских молодежных научных школах “Когерентная оптика и оптическая спектроскопия” (Казань, 2001, 2002, 2005, 2006), VI научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра КГУ “Материалы и технологии XXI века” (Казань, 2006), итоговой научной конференции физического факультета КГУ (Казань, 2007).

Публикации. Основное содержание работы отражено в 13 публикациях и 6 тезисах докладов.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, приложения и списков авторской и цитируемой литературы, содержащей 111 наименований. Работа изложена на 131 странице машинописного текста, включая 6 рисунков и 77 таблиц.

Основное содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность проблемы, научная и практическая значимость работы, сформулирована цель исследований.

В **главе I**, которая носит обзорный характер, кратко изложена история и результаты полуэмпирического подхода к расчету спектров атомов.

Глава II содержит краткое описание взаимодействий в многоэлектронном атоме и расчетные формулы для вычисления матричных элементов различных взаимодействий. В §2.1 рассматривается гамильтониан многоэлектронного атома, в §2.2 приводятся гамильтонианы рассматриваемых взаимодействий, их параметризация и способы вычисления матричных элементов.

В **главе III** представлены результаты исследований влияния различных внутриатомных взаимодействий в свободных ионах переходных групп и редкоземельных элементов. В §3.1 рассматриваются ионы группы железа, обладающие конфигурациями $3d^2$: Ti^{2+} , V^{3+} , Cr^{4+} и $3d^8$: Ni^{2+} , Cu^{3+} , Zn^{4+} , §3.2 посвящен ионам, содержащим три электрона (дырки) в незаполненных электронных $3d$ и $4d$ оболочках: V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{5+} , Co^{6+} ($3d^3$), Co^{2+} , Ni^{3+} , Cu^{4+} , Zn^{5+} ($3d^7$), Mo^{3+} ($4d^3$), Pd^{3+} ($4d^7$), в §3.3 исследуется ион Nd^{3+} ($4f^3$).

Эффективный гамильтониан, в рамках которого описывались экспериментальные уровни энергии ионов двухэлектронных конфигураций $3d^2$ (Ti^{2+} , V^{3+} , Cr^{4+}) и $3d^8$ (Ni^{2+} , Cu^{3+} , Zn^{4+}) имеет вид:

$$H = \sum_{k=0,2,4} F^k f_k + \zeta_{3d} A_{so} + \alpha L(L+1) + \beta G(R_5) + \sum_{k=2,4} M^k m_k \quad (1)$$

Первый член представляет собой электростатическое отталкивание электронов, величина которого определяется кулоновскими интегралами Слэтера F^k (или параметрами Рака B и C), далее следует спин-орбитальное взаимодействие электронов, величина которого характеризуется параметром ζ_{3d} . Третье и четвертое слагаемые позволяют учесть “линейные” эффекты взаимодействия конфигураций и взаимодействия типа “орбита-орбита”, величина которых зависит от параметров α и β . Последнее слагаемое в (1) учитывает магнитные взаимодействия типа “спин-чужая орбита” и “спин-спин”, их величина определяется интегралами Марвина M^0 и M^2 . Качество теоретического описания экспериментальных спектров характеризуется величиной среднеквадратичной погрешности $\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n (E_i^T - E_i^E)^2 / (n - m)}$ (n – число экспериментальных уровней энергии, m – число параметров).

Для исследования роли различных внутриатомных взаимодействий проводились несколько вариантов расчета, отличающиеся количеством слагаемых гамильтониана (1). Окончательные результаты варианта, в котором одновременно учитывались все взаимодействия гамильтониана (1), представлены в таблице 1.

Таблица 1

**Численные значения параметров (в см^{-1})
для ионов Ti^{2+} , V^{3+} , Cr^{4+} , Ni^{2+} , Cu^{3+} , Zn^{4+}**

Ион	B	C	ζ	α	β	M^0	M^2	σ
Ti^{2+}	732	2419	123	57	124	0.6	0.4	0.5
V^{3+}	909	3260	214	74	-90	1.1	0.8	0.5
Cr^{4+}	1070	3967	332	91	-232	1.7	1.1	0.8
Ni^{2+}	1092	4086	657	79	244	1.9	1.2	1.2
Cu^{3+}	1275	4718	896	91	32	2.6	1.6	2.6
Zn^{4+}	1442	5323	1185	103	-117	3.3	2.0	4.2

Для ионов, обладающих двухэлектронными конфигурациями $3d^2$ (Ti^{2+} , V^{3+} , Cr^{4+}) и $3d^8$ (Ni^{2+} , Cu^{3+} , Zn^{4+}), учет линейных членов конфигурационного взаимодействия и магнитных взаимодействий типа “спин-спин” и “спин-чужая орбита” позволяет с хорошей точностью (в пределах нескольких см^{-1}) описать мультиплетную структуру всех термов.

Для описания экспериментальных уровней энергии конфигураций с тремя электронами/дырками $3d^3$: V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{5+} , Co^{6+} , $3d^7$: Co^{2+} , Ni^{3+} , Cu^{4+} , Zn^{5+} , $4d^3$: Mo^{3+} и $4d^7$: Pd^{3+} , в гамильтониан (1) были включены члены,

учитывающие “нелинейные” поправки от конфигурационного взаимодействия и члены, описывающие электростатически-скоррелированное спин-орбитальное взаимодействие электронов:

$$H = \sum_{k=0,2,4} F^k f_k + \zeta_{3d} A_{so} + \alpha L(L+1) + \beta G(R_5) + \sum_{k=2,4} M^k m_k + \sum_{k=2,3} T^k t_k + \sum_{k=2,4} P^k p_k, \quad (2)$$

величина которых характеризуется параметрами T^2 , T^3 , и P^2 , P^4 .

Для изучения влияния различных взаимодействий на структуру уровней данных конфигураций были произведены 5 вариантов расчета, отличающихся количеством учитываемых параметров гамильтониана (3). Окончательные результаты расчетов представлены в таблице 2.

Таблица 2

Численные значения параметров (в см^{-1}) для ионов V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{5+} , Co^{6+} , Co^{2+} , Ni^{3+} , Cu^{4+} , Zn^{5+} , Mo^{3+} и Pd^{3+}

Ион	B	C	ζ	α	β	T^2	T^3	M^0	M^2	P^2	P^4	σ
V^{2+}	786	2701	175	59	149	2	-339	1.1	0.5	34	29	5.4
Cr^{3+}	975	3488	285	76	-60	31	-467	1.6	0.8	39	33	5.0
Mn^{4+}	1137	4174	425	92	-201	47	-552	2.2	1.0	48	33	4.2
Fe^{5+}	1291	4808	601	106	-300	59	-617	2.9	1.4	54	42	5.0
Co^{6+}	1438	5408	817	118	-369	73	-665	3.8	1.8	64	47	4.4
Co^{2+}	1038	3836	533	75	113	-65	-381	1.8	1.1	71	76	3.6
Ni^{3+}	1216	4474	736	88	12	-14	-454	2.8	1.3	87	83	3.0
Cu^{4+}	1381	5096	985	100	-124	11	-506	3.9	1.7	100	92	5.7
Zn^{5+}	1537	5694	1288	110	-393	31	-546	5.0	2.1	114	94	7.6
Mo^{3+}	655	2624	798	47	-523	-46	-8.8	0.083	0.079	43	82	13
Pd^{3+}	777	3493	1706	44	-401	1.5	-130	0.9	0.3	110	120	5.0

Уровни энергии основной конфигурации свободных ионов V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{5+} , Co^{6+} ($3d^3$), Co^{2+} , Ni^{3+} , Cu^{4+} , Zn^{5+} ($3d^7$), Mo^{3+} ($4d^3$), Pd^{3+} ($4d^7$) удовлетворительно интерпретируются теоретически только при привлечении трехчастичных операторов, представляющих в гамильтониане эффекты корреляции электростатического взаимодействия электронов смешиванием конфигураций. Более точного соответствия теории эксперименту удастся достичь при дополнительном и одновременном учете всех зависящих от спина релятивистских взаимодействий и корреляционных эффектов спин-орбитального взаимодействия. Полученные величины интегралов Марвина близки к “хартри-фоковским”, а точность описания уровней энергии составляет около десяти см^{-1} .

Теоретическое описание экспериментального спектра Nd IV [14] проводилось с использованием эффективного гамильтониана свободного иона, который традиционно используется при интерпретации оптических спектров редкоземельных элементов в кристаллах [5]:

$$H = \sum_{k=0,1,2,3} E^k e_k + \zeta_{4f} A_{so} + \alpha L(L+1) + \beta G(G_2) + \gamma G(R_7) + \quad (3)$$

$$+ \sum_{k=2,3,4,6,7,8} T^k t_k + \sum_{k=0,2,4} M^k m_k + \sum_{k=2,4,6} P^k p_k$$

Первое слагаемое в (3) представляет кулоновское отталкивание электронов (H_{EL}), характеризуемое радиальными параметрами Рака E^k , выражаемые через интегралы Слэтера $F^k(4f,4f)$. Далее идет обычное спин-орбитальное взаимодействие электронов (H_{SO}), величина которого определяется одноэлектронным параметром спин-орбитального взаимодействия ζ_{4f} . Затем следуют слагаемые, позволяющие учитывать линейные поправки от КВ (H_{LCI}), и взаимодействие типа “орбита-орбита”, величина которых характеризуются параметрами α , β и γ . В операторе $L(L+1)$, L – величина углового момента иона. В слагаемых $\beta G(G_2)$ и $\gamma G(R_7)$ множители $G(G_2)$ и $G(R_7)$ являются операторами Казимира групп G_2 и R_7 соответственно. Шестое слагаемое позволяет учесть нелинейные эффекты КВ (H_{NLCI}) (эффективные трехчастичные операторы), обусловленные одноэлектронными возбуждениями. Эти взаимодействия для f-оболочек характеризуются шестью параметрами T^k ($k = 2,3,4,6,7,8$). Следующий член описывает релятивистские взаимодействия типа “спин-спин” (H_{SS}) и “спин-чужая-орбита” (H_{SOO}), определяемые радиальными интегралами Марвина $M^k(4f,4f)$ ($k = 0,2,4$). Последнее слагаемое представляет собой “электростатически коррелированное спин-орбитальное взаимодействие” электронов (H_{ELSO}), которое характеризуется параметрами P^k , ($k = 2,4,6$). Полная матрица гамильтониана (3) составлялась на 41 состояниях конфигурации $4f^3$, представленных в схеме полного углового момента $\gamma SLJJ$.

В таблице 3 представлены параметры взаимодействий, полученные в результате четырех вариантов расчетов (I, II, III, IV), отличающихся количеством учитываемых взаимодействий гамильтониана (3). В первом столбце даны обозначения использованных параметров и ряда величин, характеризующих качество проведенных расчетов. Величины: n – число экспериментально измеренных уровней энергии ($n = 37$ для иона Nd^{3+}) и m – число варьируемых параметров необходимы для вычисления среднеквадратичной по-

грешности σ каждого варианта расчета, $\Delta = \max(E^T - E^{\text{Э}})$ – максимальное отклонение вычисленной энергии уровня E^T от определенной из эксперимента $E^{\text{Э}}$.

Таблица 3

Численные значения различных наборов полуэмпирических параметров (в см^{-1}) для конфигурации $4f^3$ иона Nd^{3+}

Параметр	I	II	III	IV	[14]
E^0	4803	4143	4185	4205	–
E^1	5036	5011	4999	5007.2	5009.0
E^2	23	25	25	24.47	24.45
E^3	525	519	508	508.07	507.94
ζ	900	899	891	892	894
α		24	23	22.73	22.83
β		-677	-580	-584	-590
γ		1477	1313	1263	1249
T^2			275	267	270
T^3			46	44.8	44.6
T^4			57	53.3	52.6
T^6			-287	-306	-305
T^7			346	355	356
T^8			308	311	321
M^0				1.96	13 параметров $a^0 - a^{11}, a^c$ см. табл. 4
M^2				1.41	
M^4				0.70	
P^2				254	
P^4				163	
P^6				117	
n	37	37	37	37	37
m	5	8	14	20	26
σ	338.51	72.15	23.41	7.51	9.35
Δ	601 (${}^2L_{15/2}$)	-347 (${}^2P_{1/2}$)	82 (${}^4D_{1/2}$)	13.2 (${}^4D_{1/2}$)	-9.7 (${}^4I_{15/2}$)

Таблица 4

Сравнение наборов параметров (в см^{-1}) магнитных взаимодействий для иона Nd^{3+} , найденных в [14] (вторая строка) и вычисленных через параметры M^k и P^k полученные нами (третья строка)

a^0	a^1	a^2	a^3	a^4	A^5	a^6	a^7	a^8	a^9	a^{10}	a^{11}	a^c
0.38	0.26	-0.07	41	-32	4.9	-98	2.3	-186	-15.4	47.3	259	4.0
	0.26	-0.04	8.1	-72	3.8	-109	5.2	-184	-15.5	41.3	232	

В таблице 4 для сравнения с результатами работы [14] приведены численные значения параметров магнитных взаимодействий $a^1 - a^{11}$, вычисленные

при помощи полученных нами интегралов Марвина M^0 - M^4 и параметров P^2 - P^6 .

Уровни энергии основной конфигурации свободного иона Nd^{3+} удовлетворительно интерпретируются теоретически только при привлечении трехчастичных операторов, представляющих в гамильтониане эффекты корреляции электростатического взаимодействия электронов смешиванием конфигураций.

Более точного соответствия теории эксперименту удастся достичь, если дополнительно принять во внимание одновременно все зависящие от спина магнитные взаимодействия. Эти тонкие эффекты можно учесть, включив в гамильтониан 13 параметров ортогональных операторов, как это сделано в работе [14], а можно обойтись и 6-ю параметрами, представляющими реальные спин-спиновые, спин-чужая-орбита и эффективное “электростатически коррелированное спин-орбитальное” взаимодействия.

Теоретическое описание экспериментально установленных энергий уровней при использовании шести параметров осуществляется с меньшим стандартным отклонением σ .

Глава IV посвящена проблеме расчета параметров нелинейной теории КВ из первых принципов для ионов элементов переходных групп, обладающих основными конфигурациями $3d^3$ (V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{5+} , Co^{6+}) $3d^7$ (Co^{2+} , Ni^{3+} , Cu^{4+} , Zn^{5+}), $4d^3$ (Mo^{3+}) и $4d^7$ (Pd^{3+}).

Для вычисления радиальных волновых функций и нахождения значений орбитальных энергий электронов решались уравнения Хартри-Фока-Слэтера с использованием обменного потенциала Хермана-Скиллмана [15] с коэффициентом $\alpha=0.8$.

Радиальные параметры T^2 и T^3 , характеризующие нелинейные эффекты конфигурационного взаимодействия в ионах элементов переходных групп вычислялись по формуле [2,4]:

$$T^i = \sum_{k_1, k_2, k_3, n'l'} Q(k_1 k_2; n'l') \frac{\sqrt{(2k_3 + 1)}}{\sqrt{(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)}} \times \langle k_1 k_2 k_3 | W \rangle \times \left(2 \| C^{(k_1)} \| 2 \right) \left(2 \| C^{(k_1)} \| l' \right) \left(2 \| C^{(k_2)} \| 2 \right) \left(2 \| C^{(k_2)} \| l' \right) \left\{ \begin{matrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ 2 & 2 & l' \end{matrix} \right\}, \quad (4)$$

где $\left\{ \begin{matrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ 2 & 2 & l' \end{matrix} \right\}$ – 6j-символы, $\left(l \| C^{(k)} \| l' \right)$ – приведенные матричные элементы операторов сферических функций, а величины

$Q(k_1 k_2; n'l') = \frac{R^{(k_1)}(n'l')R^{(k_2)}(n'l')}{E_{nd} - E_{n'l'}}$ характеризуют вклады в параметры T^i от различных типов электронных возбуждений.

Отметим, что в формуле (4) производится суммирование по всем возможным l' , при этом бј-символ и матричные элементы операторов сферических функций $(2\|C^{(k)}\|l')$ ограничивают суммирование только s, d, g и i-электронами.

В качестве примера в табл. 5-7 приведены подробные результаты расчетов параметров T^2 и T^3 для иона Co^{6+} . В табл. 5 приводятся полученные нами численные значения орбитальных энергий электронов и соответствующих радиальных интегралов, табл. 6 содержит численные значения величин $Q(k_1 k_2; \xi)$, в табл. 7 представлены вклады в параметры T^2 и T^3 от различных типов одноэлектронных возбуждений для иона Co^{6+} .

Таблица 5

Численные значения орбитальных энергий электронов ε и радиальных интегралов $R^{(k)}(3d, 3d, 3d, \xi)$ для иона Co^{6+} (в ат.ед.)

ξ	$-\varepsilon$	$R^{(2)} \times 10^4$	$R^{(4)} \times 10^4$
1s	294.69	14.018	—
2s	39.3282	-1597.932	—
3s	8.22304	5999.358	—
3d	4.68372	5980.608	3813.254
4s	3.10607	-108.919	—
5s	1.6992	-121.060	—
6s	1.06714	-93.855	—
7s	0.7311	-73.249	—
4d	2.12254	270.373	387.873
5d	1.27787	-17.007	123.590
6d	0.85073	-67.425	47.599
5g	0.98266	295.810	144.177
6g	0.685	310.286	154.308
7i	0.5	4.545	1.654

Таблица 6

Величины $Q(k_1k_2;\xi) \times 10^6$ для иона Co^{6+} (в ат.ед.)

ξ	$Q(22;\xi)$	$Q(24;\xi)$	$Q(44;\xi)$
1s	0.007	–	–
2s	737.025	–	–
3s	101692.682	–	–
4s	-75.196	–	–
5s	-49.105	–	–
6s	-24.357	–	–
7s	-13.574	–	–
4d	-285.422	-409.462	-587.407
5d	-0.849	6.171	-44.848
6d	-11.861	8.373	-5.911
5g	-236.429	-115.234	-56.165
6g	-240.770	-119.737	-59.547
7i	-0.049	-0.018	-0.007

Таблица 7

Вклады в параметры T^2 и T^3 от различных типов одноэлектронных возбуждений для иона Co^{6+} (в см^{-1})

Тип возбуждения	ξ	T^2	T^3
$ns^23d^3 \rightarrow ns3d^4$	1s	0.000007	-0.000043
	2s	0.713139	-4.730427
	3s	98.39688	-652.69108
$3d^3 \rightarrow 3d^2ns$	4s	-0.072759	0.482630
	5s	-0.047514	0.315169
	6s	-0.023567	0.156328
	7s	-0.013134	0.087124
$3d^3 \rightarrow 3d^2nd$	4d	-0.631414	-0.038520
	5d	0.110603	-0.070563
	6d	-0.030652	-0.075278
$3d^3 \rightarrow 3d^2ng$	5g	0.302461	0.657094
	6g	0.295609	0.681069
$3d^3 \rightarrow 3d^2ni$	7i	0.000034	0.000012
Суммарное значение		99	-655
Эксперимент [1]		72	-673

Результаты расчетов параметров T^2 и T^3 , характеризующих нелинейные эффекты КВ, для ионов V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{5+} , Co^{6+} , Co^{2+} , Ni^{3+} , Cu^{4+} , Zn^{5+} , Mo^{3+} и Pd^{3+} представлены в таблице 8. Экспериментальные значения взяты из [1].

Численные значения параметров T^2 и T^3 (в см^{-1}) для ионов V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{5+} , Co^{6+} , Co^{2+} , Ni^{3+} , Cu^{4+} , Zn^{5+} , Mo^{3+} и Pd^{3+}

Ион	T^2		T^3	
	Эксперимент	Теория	Эксперимент	Теория
V^{2+}	2	12	-339	-82
Cr^{3+}	31	53	-467	-356
Mn^{4+}	47	73	-552	-488
Fe^{5+}	59	87	-617	-577
Co^{6+}	72	99	-673	-655
Co^{2+}	-65	42	-378	-302
Ni^{3+}	-14	63	-454	-439
Cu^{4+}	11	77	-506	-527
Zn^{5+}	30	88	-550	-598
Mo^{3+}	-46	-48	-8.8	318
Pd^{3+}	1.4	-2.9	-132	22

Основные вклады в параметры T^2 и T^3 для ионов группы железа с конфигурациями $3d^3$ и $3d^7$, вносят два конкурирующих механизма: это переходы одного электрона с полностью заполненной $3s$ -оболочки, и переход одного из $3d$ -электронов на $4s$ -оболочку. Следует также отметить, что остальные механизмы (возбуждения остовных $1s$ и $2s$ электронов и переходы одного из $3d$ -электронов на оболочки $5s$, $6s$, $7s$, $4d$, $5d$, $6d$, $5g$, $6g$ и $7i$) для ионов элементов группы железа существенного вклада в параметры T^2 и T^3 не дают.

Для ионов элементов группы палладия Mo^{3+} и Pd^{3+} , обладающих основными электронными конфигурациями $4d^3$ и $4d^7$, основной вклад в параметры T^2 и T^3 также обусловлен двумя механизмами: переходом на $4d$ -оболочку одного из электронов с полностью заполненной оболочки $4s$ и возбуждением одного из $4d$ -электронов на оболочку $5s$. В отличие от ионов элементов группы железа, величины кулоновских интегралов Слэтера $R^{(2)}(4d,4d,4d,4d)$, $R^{(2)}(4d,4d,4d,4s)$ и $R^{(2)}(4d,4d,4d,5s)$ для Mo^{3+} и Pd^{3+} имеют одинаковый порядок. Для иона Mo^{3+} и Pd^{3+} вклады в параметры, обусловленные $5s$ -электронами, оказываются больше, чем от возбуждений остовных $4s$ -электронов. Это приводит к тому, что теоретические значения параметра T^3 для этих ионов получаются положительными.

Таким образом, основной вклад в параметры T^2 и T^3 для рассмотренных нами ионов элементов переходных групп обусловлен двумя механизмами: одноэлектронные возбуждения одного из остовных s -электронов (возбужде-

ния остова $3s$ для ионов элементов группы железа и остова $4s$ для ионов элементов группы палладия) и переходами одного из d -электронов на незаполненную s -оболочку ($4s$ для ионов элементов группы железа и $5s$ для ионов группы палладия).

В **приложении** кратко представлены основные возможности программы “Optical Spectra Analyser”, которая была разработана для анализа экспериментальных данных оптической и ЭПР спектроскопии в приближении кристаллического поля (КП). В §П.1 приведена аннотация основных возможностей программы, в §П.2 описаны гамильтонианы, §П.3 содержит описание вычислительной стороны задачи и алгоритмов, которые используются в программе.

В **заключении** приводятся основные выводы и результаты проведенной работы.

Основные результаты диссертационной работы следующие:

1. Найдены параметры полных эффективных гамильтонианов ряда свободных ионов элементов группы железа: Ti^{2+} , V^{3+} , Cr^{4+} , Ni^{2+} , Cu^{3+} , Zn^{4+} , V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{5+} , Co^{6+} , Co^{2+} , Ni^{3+} , Cu^{4+} , Zn^{5+} , группы палладия: Mo^{3+} , Pd^{3+} и редкоземельного иона Nd^{3+} , позволяющие значительно повысить точность теоретических расчетов спектров данных примесных ионов в кристаллах.

2. Исследованы корреляционные эффекты, обусловленные конфигурационным взаимодействием и показано, что для ионов, обладающих двухэлектронными конфигурациями $3d^2$ и $3d^8$, учет линейных членов КВ и магнитных взаимодействий типа “спин-спин” и “спин-чужая орбита” позволяет с хорошей точностью (в пределах нескольких cm^{-1}) описать мультиплетную структуру всех термов.

3. Обнаружено, что для конфигураций, содержащих три электрона (дырки) на незаполненных d -оболочках ($3d^3$, $3d^7$, $4d^3$, $4d^7$) правильный порядок расположения термов в одноконfigurационном приближении возможен только при учете “нелинейных” поправок от КВ, обусловленных одноэлектронными возбуждениями. Дальнейшее улучшение описания тонкой структуры термов достигается учетом магнитных взаимодействий типа “спин-спин” и “спин-чужая орбита” и скоррелированного спин-орбитального взаимодействия.

Показано, что имеющая место в настоящее время практика анализа поведения ионов элементов переходных групп в кристаллах с использованием в гамильтониане свободного иона слагаемых лишь с четырьмя параметрами (B ,

C , ζ , α) представляется некорректной, поскольку не в состоянии правильно воспроизвести даже уровни свободного иона и может привести к ошибочным заключениям относительно эффектов кристаллического поля и электрон-фононного взаимодействия.

4. С использованием радиальных волновых функций и орбитальных энергий, полученных решением уравнений Хартри-Фока-Слэтера, для ионов элементов группы железа и группы палладия, обладающих основными конфигурациями $3d^3$ (V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{5+} , Co^{6+}), $3d^7$ (Co^{2+} , Ni^{3+} , Cu^{4+} , Zn^{5+}), $4d^3$ (Mo^{3+}) и $4d^7$ (Pd^{3+}) вычислены параметры, характеризующие нелинейные эффекты КВ и показано, что существенную роль играют одноэлектронные возбуждения s -электронов. Основной вклад в параметры T^2 и T^3 обусловлен двумя механизмами: одноэлектронные возбуждения одного из основных s -электронов (возбуждения остова $3s$ для ионов элементов группы железа и остова $4s$ для ионов элементов группы палладия) и переходами одного из d -электронов на незаполненную s -оболочку ($4s$ для ионов элементов группы железа и $5s$ для ионов группы палладия).

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Ириняков Е.Н. К интерпретации оптических спектров ионов элементов группы железа / Леушин А.М., Ириняков Е.Н. // Оптика и спектроскопия.– 2006.– т.100.– №3.– С. 368–373.
2. Irinyakov E.N. The Program for Calculation the Electronic Structure of the Impurity Centers in Crystals / Irinyakov E.N. // International Conference “Modern Development of Magnetic Resonance”: EPR–60: ABSTRACTS – Kazan.– 2004.– P. 129–130.
3. Ириняков Е.Н. Об интерпретации оптического и ЭПР – спектров иона Cr^{3+} в кристалле ниобата лития / Леушин А.М., Ириняков Е.Н. // Физика твердого тела.– 2005.– т. 47.– №10.– С. 1788–1790.
4. Ириняков Е.Н. К интерпретации уровней энергии основных конфигураций свободных ионов Mo^{3+} и Pd^{3+} / Леушин А.М., Ириняков Е.Н. // Ученые записки Казанского Университета, 2006.– т. 148.– кн.1.– С. 115–125.
5. Ириняков Е.Н. Вычисление параметров нелинейной теории конфигурационного взаимодействия для иона Cr^{3+} / Ириняков Е.Н. Леушин А.М. // X всероссийская молодежная научная конференция "Когерентная оптика и оптическая спектроскопия": Сб. ст. – Казань, 2006. –С. 115–118.
6. Ириняков Е.Н. Программа для расчета электронной структуры примесных центров в кристаллах / Ириняков Е.Н. // IX всероссийская молодежная научная конференция "Когерентная оптика и оптическая спектроскопия": Сб. ст. – Казань.– 2005.– С. 174–178.

7. Ириняков Е.Н. К интерпретации оптического спектра иона Cr^{3+} / Леушин А.М., Ириняков Е.Н. // VI всероссийская молодежная научная конференция "Когерентная оптика и оптическая спектроскопия": Сб. ст. – Казань.– 2002.– С. 359–363.
8. Ириняков Е.Н. Конфигурационное взаимодействие в d–оболочках / Ириняков Е.Н., Михайлов С.А. // Юбилейная Научная Конференция Физического Факультета КГУ: Сб. тезисов. – Казань.– 2004.– С. 97–97.
9. Ириняков Е.Н. К интерпретации оптических спектров ионов Cr^{3+} в кристаллах рубина и ниобата лития / Леушин А.М., Ириняков Е.Н. // IX всероссийская молодежная научная конференция "Когерентная оптика и оптическая спектроскопия": Сб. ст. – Казань.– 2005.– С. 103–106.
10. Ириняков Е.Н. К интерпретации оптических спектров ионов элементов группы железа / Леушин А.М., Ириняков Е.Н. // IX международная молодежная научная конференция "Actual Problems of Magnetic Resonance and its application": Сб. трудов.– Казань.– 2005.– С. 57–58.
11. Ириняков Е.Н. К интерпретации оптического спектра Cr^{3+} в ниобате лития / Леушин А.М., Ириняков Е.Н. // V всероссийская молодежная научная конференция "Когерентная оптика и оптическая спектроскопия": Сб. ст. – Казань.– 2001.– С. 228–235.
12. Irinyakov E.N. The Electronic Structure of Cr^{3+} in Crystals of Ruby and Lithium Niobate / Leushin A.M., Irinyakov E.N. // International Conference "Modern Development of Magnetic Resonance": EPR–60: ABSTRACTS – Kazan.– 2004.– P. 140–141.
13. Ириняков Е.Н. Теоретическая интерпретация оптических спектров ионов группы железа / Ириняков Е.Н., Михайлов С.А. // VI всероссийская молодежная научная конференция "Когерентная оптика и оптическая спектроскопия": Сб. ст. – Казань.– 2002.– С. 88–94.
14. Ириняков Е.Н. Теоретическая интерпретация оптических спектров ионов группы железа: Ti^{2+} , V^{3+} , Cr^{4+} , Ni^{2+} , Cu^{3+} , Zn^{4+} / Михайлов С.А., Ириняков Е.Н. // VI всероссийская молодежная научная конференция "Когерентная оптика и оптическая спектроскопия": Сб. ст. – Казань.– 2002.– С. 101–106.
15. Ириняков Е.Н. Теоретическая интерпретация оптических спектров ионов группы железа: V^{2+} , Mn^{4+} , Fe^{5+} , Co^{2+} , Ni^{3+} , Cu^{4+} / Михайлов С.А., Ириняков Е.Н. // VI всероссийская молодежная научная конференция "Когерентная оптика и оптическая спектроскопия": Сб. ст. – Казань.– 2002.– С. 95–100.

Цитированная литература

1. Henderson B., Bartram R.H. Crystal–Field Engineering of Solid–State Laser Materials (Cambridge Studies in Modern Optics).– Cambridge: Cambridge University Press, 2000.– 398 p.

2. Rajnak K. Configuration interaction effects in l^N configurations / Rajnak K., Wybourne B.G. // *Phys. Rev.* 1963.– Vol. 132.– № 1.– P. 280–290.
3. Judd B.R. Three-particle operators for equivalent electrons / Judd B.R. // *Phys. Rev.* 1966.– Vol. 141.– № 1.– P. 4–14.
4. Feneuille S. Operateurs a trois particules pour des electrons d equivalents / Feneuille S. // *C.R. Acad. Sc. Paris* 1966.– Vol. t.262B.– № 1.– P. 23–26.
5. Crosswhite H.M. Parametric model for f-shell configurations. I. The effective-operator Hamiltonian / Crosswhite H.M., Crosswhite H. // *J. Opt. Soc. Am.* 1984.– Vol. 1B.– № 2.– P. 246–254.
6. Carnall W. T. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF_3 / Carnall W. T., Goodman G. L., Rajnak K., Rana R.S. // *J. Chem. Phys.* 1989.– Vol. 90.– № 7. P. 3443–3457.
7. Tanner P. A. Analysis of spectral data and comparative energy level parametrizations for Ln^{3+} in cubic elpasolite crystals / Tanner P. A., Kumar V.V.R.K., Jayasakar C.K., Reid M.F. // *J. Alloys and Comp.* 1994.– Vol. 215.– № 1–2.– P. 349–370.
8. Gruber B.G. Comparative analysis of Nd^{3+} ($4f^3$) energy levels in four garnet hosts / Gruber B.G., Hills M., Alik T., Jayasankar C.K., Quagliano J.R., Richardson F.S. // *Phys. Rev.* 1990.– Vol. B41.– № 12.– P. 7999–8012.
9. Sugano S., Tanabe Y., Kamimura H. Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals.– New York–London: Academic Press, 1970.– 331 p.
10. Дагис Р. Электронное строение и спектры $3d^N$ ионов в кристаллах.– Вильнюс: Ин-т полупроводников АН ЛитССР, 1974.– 105 с.
11. Вонсовский С.В., Грум–Гржимайло С.В., Черепанов В.И. и др. Теория кристаллического поля и оптические спектры примесных ионов с незаполненной d-оболочкой.– М.: Наука, 1969.– 179 с.
12. Свиридов Д.Т., Смирнов Ю.Ф. Теория оптических спектров ионов переходных металлов.– М.: Наука ГРФМЛ, 1977.– 328 с.
13. Перлин Ю.С., Цукерблат Б.С. Эффекты электронно-колебательного взаимодействия оптических спектров примесных парамагнитных ионов.– Кишинев: Штиница, 1974.– 368 с.
14. Wyart J.F. Energy levels of $4f^3$ in the Nd^{3+} free ion from emission spectra / Wyart J.F., Meftah A., Bachelier A., Sinzelle J., Tchang-Brillet Wan-U L., Champion N., Spector N., Sugar J // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 2006.– Vol. 39.– № 5.– P. L77–L82.
15. Hermann F., Skillman S. Atomic Structure Calculations.– New Jersey: Prentice-Hall, 1963, 285 p.