

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



С 342-2
М-347

13/12 - 76

P17 - 9834

З.Матхиз

3600/2-76

ОБ ОЦЕНКЕ ВКЛАДА СПИН-РЕШЕТОЧНОГО
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ШИРИНЫ
ЭЛЕКТРОННЫХ УРОВНЕЙ ПАРАМАГНИТНЫХ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Часть I. Вывод основных формул учета
прямого процесса спин-решеточного взаимодействия
в "векторном приближении"

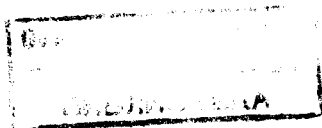
1976

P17 - 9834

З.Маттхиз

**ОБ ОЦЕНКЕ ВКЛАДА СПИН-РЕШЕТОЧНОГО
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ШИРИНЫ
ЭЛЕКТРОННЫХ УРОВНЕЙ ПАРАМАГНИТНЫХ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

**Часть I. Вывод основных формул учета
прямого процесса спин-решеточного взаимодействия
в "векторном приближении"**



I. Введение

Электронные уровни редкоземельных элементов в кристаллическом поле обладают, как показывают оптические спектры и спектры неупруго рассеянных нейтронов, заметными ширинами, которые при комнатных температурах могут достигать нескольких милли-электронвольт [1,2].

В случае слабого взаимодействия редкоземельных ионов друг с другом и малого числа дефектов кристаллической решетки наблюдаемые ширины являются мерой времени жизни соответствующих электронных уровней, которое определяется большим числом механизмов взаимодействия редкоземельного иона с его окружением (магнитное взаимодействие соседей^[3], обменное взаимодействие, взаимодействие с колебаниями решетки^[4] и т.п.). Если редкоземельные ионы находятся на физически эквивалентных местах, то ширина рассматриваемого электронного уровня определяется как сумма ширин, связанных с различными механизмами взаимодействия, и форма линии соответствует так называемому однородному уширению (распределение Лоренца^[5]).

Физически неэквивалентные условия, в которых находятся редкоземельные ионы, как, например, дефекты кристаллической структуры,

поверхностные эффекты, неоднородности внешних полей, сильные флуктуации внутренних магнитных полей (близость магнитного упорядочения), сверхтонкое взаимодействие и т.п., приводят к неоднородному уширению линий (распределение Гаусса).

Вопросы физической природы ширины электронных уровней парамагнитных соединений редкоземельных и переходных ($3d$) элементов, тесно связанные с механизмами парамагнитной релаксации, интенсивно изучаются, начиная с тридцатых годов. Эти исследования получили особое развитие в связи с открытием электронного парамагнитного резонанса, мазеров и лазеров. Подробное изложение результатов исследований различных релаксационных механизмов содержится в монографиях Альтшулера и Сигмена [5]. В этих работах обсуждаются, главным образом, зависимости ширины основных и близлежащих (порядка сотых мэВ) уровней от температуры и от величины внешнего магнитного поля.

Свойства ширины электронных уровней редкоземельных ионов в кристаллическом поле с энергиями в несколько мэВ исследованы как экспериментально, так и теоретически менее подробно [1]. Однако результаты изучения парамагнитной релаксации дают хорошую основу для интерпретации ширины этих уровней, в частности, для отбора главных механизмов, ответственных за наблюдаемые в оптических и нейтронных спектрах ширины переходов.

Ниже рассматриваются механизмы спин-решеточного взаимодействия и более подробно - так называемый прямой процесс, играющий большую роль при низких температурах. Выводятся формулы для приближенного определения вклада этого процесса в ширины уровней. Во второй части настоящего сообщения будет рассмотрен пример оценки ширины электронных уровней Pr^{3+} в PrF_3 , определенных в эксперименте по неупругому рассеянию нейтронов при $T = 20$ К [2]

2. Механизмы спин-решеточного взаимодействия

Если редкоземельный ион находится в неметаллическом парамагнитном кристаллическом соединении и обменное взаимодействие, ответственное за возможное магнитное упорядочение, мало, то основным взаимодействием, определяющим ширины электронных уровней, является спин-решеточное взаимодействие. Наличие тепловых колебаний решетки приводит к возмущению кристаллического поля, действующего на редкоземельный ион. При температурах ниже 70К главным механизмом является так называемый "прямой процесс", при котором разность энергии между двумя электронными уровнями преодолевается путем поглощения или испускания одного фонона. Двухфононный ("рамановский") процесс, который отвечает за ширины уровней при более высоких температурах, связан с неупругим рассеянием фононов на редкоземельных ионах. Теория этих процессов была разработана впервые Кронигом [6] и Ван Флекком [3] применительно к вопросам парамагнитной релаксации.

Гамильтониан кристаллического поля, действующего на редкоземельный ион, можно в хорошем приближении [7,8] представить в виде:

$$H_{кр} = \sum_{p=1}^N \sum_{l=2,4,6} \sum_{m=-l}^l A_{l,m} Y_{l,m}(\Omega_p), \quad (1)$$

где $A_{l,m}$ - параметры кристаллического поля и Ω_p - угловые координаты валентных электронов иона с конфигурацией $(4f)^N$. Прямой процесс в длинноволновом приближении хорошо описывается модельным гамильтонианом типа

$$H_1 = \sum_q \left(\frac{\hbar}{2Mv} \right)^{1/2} \check{C} \omega_q^{1/2} (a_q - a_q^+), \quad (2)$$

а двухфононный - оператором

$$H_2 = \sum_{q,q'} \left(\frac{\hbar}{2Mv} \right) \check{D} \omega_q^{1/2} \omega_{q'}^{1/2} (a_q - a_q^+) (a_{q'} - a_{q'}^+), \quad (3)$$

где $q = |\vec{q}|$ является модулем волнового вектора фонана с частотой ω_q , M - масса кристалла и v - средняя скорость звука [1].

Операторы \check{C} и \check{D} , действующие на волновые функции валентных электронов, имеют структуру типа оператора $H_{кр}$ (1).

В работах [1,9] на основе (2) и (3) были получены следующие выражения для зависимости ширины i -ого кристаллического уровня (с волновой функцией Ψ_i) от температуры:

$$\Delta E_i = \Delta E_i^{(1)} + \Delta E_i^{(2)},$$

$$\Delta E_i^{(1)} = \sum_{j(E_j < E_i)} \beta_{ij} [P_0(\omega_{ij}) + 1] + \sum_{j(E_j > E_i)} \beta_{ij} P_0(\omega_{ij}), \quad (4)$$

$$\beta_{ij} = \frac{2\pi}{2Mv^2} \left(\frac{\omega_{ij}}{\omega_{ij}^0} \right) \rho(\omega_{ij}) |\langle \Psi_j | \check{C} | \Psi_i \rangle|^2$$

$$\Delta E_i^{(2)} = \bar{\alpha}_i (T/\theta)^2 \int_0^{\theta/T} x^2 e^x / (e^x - 1)^2 dx, \quad (5)$$

$$\bar{\alpha}_i = \frac{2\pi}{k\theta} \left\{ \alpha_i^2 + \frac{9k^2}{8\pi^2 \rho^2 v^{10}} \left(\frac{k\theta}{k} \right)^8 \left[\sum_{j \neq i} |\langle \Psi_j | \check{D} | \Psi_i \rangle|^2 + \sum_{i+j+k} \frac{|\langle \Psi_j | \check{C} | \Psi_k \rangle|^2 |\langle \Psi_k | \check{C} | \Psi_i \rangle|^2}{E_{jk} E_{ki}} \right] \right\},$$

$$\alpha_i = \frac{3k}{2\pi^2 \rho v^2} \left(\frac{k\theta}{k} \right)^4 \left[\langle \Psi_i | \check{D} | \Psi_i \rangle - \sum_k \frac{|\langle \Psi_k | \check{C} | \Psi_i \rangle|^2}{E_{ik}} \right].$$

Здесь ρ - плотность данного кристаллического соединения, $\rho(\omega_{ij})$ - фононная плотность при $\omega_{ij} = |E_i - E_j|/k$, θ - температура Дебая и $P_0(\omega_{ij}) = (\exp(T_i/T) - 1)^{-1}$ - распределение Бозе.

При выводе соотношения (5) за $\rho(\omega)$ принималось распределение

Дебая, и N_T учитывался также во втором приближении теории возмущения в предположении $E_{ik} \gg \theta$. Последнее условие не всегда выполняется. В этом случае при расчете величин $\bar{\alpha}_i$ необходимо пользоваться теорией возмущения для близлежащих уровней [10].

В работах [1,9] было показано, что экспериментальные кривые температурной зависимости ширины электронных уровней как переходного (Cr^{3+}), так и редкоземельного (Pr^{3+}) элементов хорошо описываются соотношениями (4) и (5). При этом параметры β_{ij} и $\bar{\alpha}_i$ подгонялись по экспериментальным данным для каждого исследуемого уровня.

Наряду с таким феноменологическим подходом существуют попытки определить эти величины чисто теоретическим путем, опираясь на теорию кристаллического поля и теорию динамики решетки. Основная трудность заключается в выводе явных выражений для операторов \check{C} и \check{D} , а также в возможно более точном учете динамики решетки ($\omega(\vec{q}), v(\vec{q}), \rho(\omega)$).

В наиболее общем виде эта программа была осуществлена Стэдменом и Нюменом [11], которые использовали развитую ими [12] "суперпозиционную модель". Параметры кристаллического поля $A_{e,m}$ из (1) в этой модели рассматриваются как сумма независимых вкладов $a_{e,m}(\vec{R}_I)$ наиболее близких по отношению к редкоземельному иону лигандов I, образующих некоторый "комплекс". Величины $a_{e,m}(\vec{R}_I)$ определяются как

$$a_{e,m}(\vec{R}_I) = A_e \left(\frac{R_0}{R_I} \right)^{t_e} Y_{e,m}^*(\Omega_{\vec{R}_I}), \quad (6)$$

где $R_I, \Omega_{\vec{R}_I}$ - сферические координаты I-го лиганда, R_0 - расстояние порядка среднего радиуса комплекса, а A_e и t_e - параметры, специфические для данной пары "редкоземельный ион - лиганд". Эти параметры определяются либо из экспериментальных значений па-

раметров $A_{e,m}$, либо при помощи квантово-механических расчетов энергетического спектра пары [13].

Расчеты ширин Стэдмен и Ньюмен проводят в два этапа. Решая сначала задачу динамики заданной решетки, они определяют фононный спектр, собственные векторы колебаний и скорость звука $v(\vec{q})$. Каждый тип фононов связан с определенной деформацией комплекса лигандов ($\vec{R}_I \rightarrow \vec{R}_I^*$).

В зависимости от этой деформации изменяется кристаллическое поле, образуемое этим комплексом. Другими словами, операторы \check{C} и \check{D} представляются в виде

$$\check{C} = \sum_{p=1}^N \sum_{\ell,m} C_{\ell,m} Y_{\ell,m}(\Omega_p); \quad \check{D} = \sum_{p=1}^N \sum_{\ell,m} D_{\ell,m} Y_{\ell,m}(\Omega_p), \quad (7)$$

где параметры $C_{\ell,m}$ и $D_{\ell,m}$ в явной форме зависят как от "геометрических" ($R_I, \Omega_{\vec{R}_I}$), так и от "полевых" (A_e, t_e) свойств комплекса, а также от заданной элементарной деформации. Реальные деформации учитываются в гамильтонианах типа (2) и (3) с помощью соответствующих комбинаций фононных операторов. В отличие от статических параметров $A_{e,m}$, которые в зависимости от симметрии кристаллического поля в месте нахождения редкоземельного иона, как правило, не все отличны от нуля [7], все параметры $C_{\ell,m}$ и $D_{\ell,m}$, связанные, грубо говоря, с "несимметричными" деформациями решетки, отличны от нуля. Таким образом, отсутствуют определенные правила отбора, и все недиагональные матричные элементы $\langle \Psi_i | \check{C}, \check{D} | \Psi_i \rangle$ дают, согласно (4) и (5), свой вклад в ширины соответствующих уровней.

Используя это обстоятельство, Скотт и Еффрис [14] предложили подход к оценке ширин, который основывается на приближении

$$C_{\ell,m}; D_{\ell,m} \sim A_{\ell,m} \sim A_{e,0}$$

Это грубое приближение, более или менее правильно (см. (22)) отражающее численный порядок параметров $C_{\ell,m}$ и $D_{\ell,m}$, дает значения для ширин уровней, которые по порядку величины удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Поскольку подход Стэдмена и Ньюмена связан с довольно сложными расчетами, а суперпозиционная модель работает хорошо лишь при определении параметров кристаллического поля $A_{e,m}$ с $\ell = 6$, представляется желательным упростить расчеты по оценке ширин. При этом хотелось бы объединить наиболее сильные стороны подхода Ньюмена и Стэдмена с максимальным использованием экспериментальных данных о статических параметрах $A_{e,m}$, согласно идее Скотта и Еффриса. Попытка вывода такой упрощенной схемы расчета ширин рассмотрена ниже для прямого процесса спин-решеточного взаимодействия.

3. Вывод упрощенной схемы расчета ширин уровней.

С целью вывода упрощенных формул для оценки ширин, рассмотрим сначала изменения гамильтониана кристаллического поля (I), связанные с наличием тепловых колебаний решетки. Выделяя члены, ответственные за прямой процесс спин-решеточного взаимодействия, попытаемся потом свести их к форме (2).

Согласно суперпозиционной модели, параметры кристаллического поля, действующего на редкоземельный ион с номером I' , принимают при наличии колебаний решетки вид

$$\tilde{A}_{e,m}(I') = \sum_{I+I'} a_{\ell,m}(\vec{R}_I - \vec{R}_{I'}),$$

где \vec{R}_k - вектор возмущенного положения k -ого иона. Далее имеем $\vec{R}_k = \vec{R}_k^0 + \vec{\xi}_k$, где \vec{R}_k^0 описывает положение k -ого иона при отсутствии деформаций решетки, а $\vec{\xi}_k$ - смещение этого иона относительно равновесного положения \vec{R}_k^0 . С учетом

малости амплитуд колебаний и соотношения

$$A_{e,m}(I') = \sum_{I+I'} a_{e,m}(\vec{R}_I^{\circ} - \vec{R}_{I'}^{\circ}) \quad (8)$$

получаем

$$\tilde{H}_{e,m}(I') = A_{e,m}(I') + \sum_{I+I'} (\vec{\xi}_I - \vec{\xi}_{I'}) \cdot \nabla_{(\vec{R}_I^{\circ} - \vec{R}_{I'}^{\circ})} a_{e,m}(\vec{R}_I^{\circ} - \vec{R}_{I'}^{\circ}) \dots (9)$$

Рассматривая смещения $\vec{\xi}_k$ в приближении тела однородной деформации, имеем [10]

$$\vec{\xi}_k = \sum_{\vec{r}, \vec{q}} \left(\frac{\hbar}{2M} \right)^{1/2} \frac{\vec{e}_r(\vec{q})}{(\omega_r(\vec{q}))^{1/2}} (a_{\vec{q},r}^- e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_k^{\circ}} + a_{\vec{q},r}^+ e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_k^{\circ}}) \quad (10)$$

где $r = 1, 2, 3$ - номер акустической ветви колебаний, \vec{q} - волновой вектор, $a_{\vec{q},r}^-$ и $a_{\vec{q},r}^+$ - соответственно операторы уничтожения и рождения фонона с частотой $\omega_r(\vec{q})$, а $\vec{e}_r(\vec{q})$ - собственные векторы этих колебаний. Помещая начало координат в центр рассматриваемого иона ($\vec{R}_I^{\circ} = 0$), при помощи (9) и (10) получаем в длинноволновом приближении ($\vec{q} \cdot \vec{R}_k^{\circ} \ll 1$)

$$\tilde{H}_{e,m} = A_{e,m} + i \left(\frac{\hbar}{2M} \right)^{1/2} \sum_{\vec{q}, r} \frac{1}{(\omega_r(\vec{q}))^{1/2}} \sum_I (\vec{e}_r(\vec{q}) \cdot \nabla_{\vec{R}_I^{\circ}} a_{e,m}(\vec{R}_I^{\circ})) \times \\ \times (\vec{q} \cdot \vec{R}_I^{\circ}) (a_{\vec{q},r}^- - a_{\vec{q},r}^+) \equiv A_{e,m} + \sum_{\vec{q}, r} \mathcal{C}_{e,m}(\vec{q}, r) (a_{\vec{q},r}^- - a_{\vec{q},r}^+) \quad (11)$$

Гамильтониан, связанный с второй частью уравнения (11)

$$H_2 = \sum_{\ell, m} \sum_{\vec{q}, r} \mathcal{C}_{\ell, m}(\vec{q}, r) (a_{\vec{q},r}^- - a_{\vec{q},r}^+) \sum_{p=1}^N Y_{\ell, m}(\Omega_p) \quad (12)$$

обладает с учетом (7) структурой, сходной со структурой оператора (2). Между (2) и (12) существует еще ряд отличий, которые нельзя устранить

с помощью простых приближений, не теряя при этом информации о влиянии сделанных упрощений на окончательный результат. Для рассматриваемой задачи, однако, интерес представляет не столько точный вид гамильтониана (12), сколько его вклад в ширину i -ого электронного уровня, т.е. в выражении [10]

$$\Delta E_i = 2\pi \sum_{j \neq i} \sum_{\vec{q}, r} |\langle \tilde{n}(\omega(\vec{q}, r)), \Psi_j | H_2 | n(\omega(\vec{q}, r)), \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_i - E_j - \hbar \omega(\vec{q}, r)) \quad (13)$$

где n и \tilde{n} - квантовые числа заполнения фононного поля соответственно в начале и в конце прямого процесса, а усреднение осуществляется по всем начальным состояниям системы. Это усреднение мы учитываем тем, что для $n(\omega(\vec{q}, r))$ и $\tilde{n}(\omega(\vec{q}, r))$ берется распределение Бозе. В предположении об изотропности распространения звука и с учетом приближенного закона дисперсии для акустических фононов ($\omega(\vec{q}, r) = q \cdot v$), соотношение (13) принимает вид

$$\Delta E_i = \sum_{j \neq i} \left(\frac{2\pi \omega_{ij}}{2M v^2} \right) \rho(\omega_{ij}) [P_0(\omega_{ij}) + \theta(E_i - E_j)] \cdot S, \quad (14)$$

$$S = \frac{1}{3 \cdot 4\pi} \sum_{\vec{q}, r} \{ \sigma \},$$

$$\sigma = \left| \langle \Psi_j | \sum_{I, \ell, m} (\vec{e}_r(\vec{q}) \cdot \nabla_{\vec{R}_I^{\circ}} a_{\ell, m}(\vec{R}_I^{\circ})) (\vec{q} \cdot \vec{R}_I^{\circ}) \sum_{p=1}^N Y_{\ell, m}(\Omega_p) | \Psi_i \rangle \right|^2, \quad (15)$$

где $\vec{q} = \vec{q}/q$, а $\theta(x > 0) = 1$ и $\theta(x \leq 0) = 0$. Таким образом возникает задача определения суммы S , в которую входят выражения типа

$$B = \int d\Omega_{\vec{q}} \sum_{r=1}^3 (\vec{q} \cdot \vec{R}) (\vec{e}_r(\vec{q}) \cdot \nabla_{\vec{R}} H(\vec{R})) (\vec{q} \cdot \vec{R}') (\vec{e}_r(\vec{q}) \cdot \nabla_{\vec{R}'} \tilde{H}'(\vec{R}')). \quad (16)$$

Выбирая собственные векторы $\vec{e}_r(\vec{q})$ в виде $\vec{e}_r = \vec{q}$; $(\vec{e}_r \cdot \vec{e}_r) = \delta_{r,r'}$ и выполняя в (16) интегрирование и суммирование, получаем

после довольно длинных выкладок

$$B = \frac{4\pi}{3} \{ \vec{R} \nabla_{\vec{R}} H(\vec{R}) \} : \{ \vec{R}' \nabla_{\vec{R}'}, \hat{H}^*(\vec{R}') \}, \quad (17)$$

где выражения в фигурных скобках являются тензорами второго ранга, а двоеточие означает скалярное произведение этих тензоров.

С учетом (17) формула (14) принимает вид (4), если мы выбираем оператор \check{C} из (2) в виде тензора

$$\check{C} = \frac{1}{3} \sum_{p=1}^M \sum_{\ell, m} \sum_I \vec{R}_I^{\circ} \nabla_{\vec{R}_I^{\circ}} a_{\ell, m}(\vec{R}_I^{\circ}) Y_{\ell, m}(\Omega_p), \quad (18)$$

и выражение

$$| \langle \Psi_j | \check{C} | \Psi_i \rangle |^2 \quad (19)$$

включает в себя помимо образования модуля также операцию скалярного произведения тензоров.

Таким образом, оператор (2) с \check{C} вида (18) можно рассматривать как некоторый эффективный гамильтониан. Его тензорный характер является следствием учета свойств ортогональности собственных векторов $\vec{e}_r(\vec{a})$. Как было отмечено в работе [II], пренебрежение этими свойствами может привести к существенной переоценке значений ширин.

Проведем сейчас анализ выражений (18) и (19). В суперпозиционной модели, где функции $a_{\ell, m}(\vec{R}_I^{\circ})$ даны соотношением (6), оператор \check{C} из (18) можно определить для заданного комплекса лигандов без особых трудностей. Для этой цели следует лишь представить сферические функции $Y_{\ell, m}(\Omega_{\vec{R}_I^{\circ}})$ в виде полиномов, выраженных в декартовых координатах [15] вектора \vec{R}_I° . В той мере, в которой суперпозиционная модель дает правильные значения для параметров $A_{\ell, m}$ и в которой сделанные приближения (однородность деформации (10), изотропность скорости звука, длинноволновое приближение) не сильно

влияют на конечный результат, следует ожидать, что формулы (4) и (18) дают правильную оценку ширин уровней, связанных с прямым процессом спин-решеточного взаимодействия.

Некоторым недостатком суперпозиционной модели является необходимость знания параметров A_{ℓ} и t_{ℓ} из (6) и моделирование окружения редкоземельного иона определенным комплексом лигандов, что связано с дополнительными приближениями и громоздкими расчетами. Поэтому имеет смысл попытаться выделить в (19) выражения, содержащие статистические параметры кристаллического поля $A_{\ell, m}$, которые можно определить из экспериментальных значений энергий электронных уровней [2, 7]. Для этой цели мы сохраняем основное соотношение суперпозиционной модели (6), не ограничиваясь, однако, при выборе "комплекса" наиболее близкими соседями редкоземельного иона.

В основе наших дальнейших выкладок лежит специальное представление скалярного произведения тензоров второго ранга [16]

$$\sum_{i, k} T_{ik} U_{ik}^* = \frac{1}{3} T U^* + \sum_{i, k} T_{ik}^{(a)} U_{ik}^{(a)*} + \sum_{i, k} T_{ik}^{(s)} U_{ik}^{(s)*}, \quad (20)$$

$$\text{где } T = \sum_i T_{ii}, \quad T_{ik}^{(a)} = \frac{1}{2} (T_{ik} - T_{ki}) \text{ и } T_{ik}^{(s)} = \frac{1}{2} (T_{ik} + T_{ki}) - \frac{T}{3} \delta_{ik}.$$

Подставляя в (20) в качестве тензоров \check{T} и \check{U} тензорный оператор

\check{C} из (18), можно преобразовать выражение (19) к виду

$$| \langle \Psi_j | \check{C} | \Psi_i \rangle |^2 = \sum_{M=1}^3 | \langle \Psi_j | \sum_{\ell, m} C_{\ell, m}^M \sum_{p=1}^M Y_{\ell, m}(\Omega_p) | \Psi_i \rangle |^2, \quad (21)$$

где

$$C_{\ell, m}^1 = \frac{-1}{\sqrt{127}} \sum_I \vec{R}_I^{\circ} \frac{\delta}{\delta \vec{R}_I^{\circ}} a_{\ell, m}(\vec{R}_I^{\circ}) = \frac{t_{\ell}}{\sqrt{127}} A_{\ell, m},$$

$$C_{\ell, m}^2 = \frac{-1}{\sqrt{118}} \sum_I \hat{L}_2^I a_{\ell, m}(\vec{R}_I^{\circ}) = \frac{m}{\sqrt{118}} A_{\ell, m}, \quad (22)$$

$$C_{e,m}^3 = \frac{-1}{6} \sum_I \hat{L}_+^I a_{e,m}(\vec{R}_I^0) = \frac{1}{6} \sqrt{(\ell+m)(\ell-m+1)} A_{e,m-1},$$

$$C_{e,m}^* = \frac{-1}{6} \sum_I \hat{L}_-^I a_{e,m}(\vec{R}_I^0) = \frac{1}{6} \sqrt{(\ell-m)(\ell+m+1)} A_{e,m+1}.$$

При этом использовались соотношения (6), $(\vec{R} \cdot \nabla_{\vec{R}}) = R \frac{\delta}{\delta R}$, [17] определение $A_{e,m} = \sum_I a_{e,m}(\vec{R}_I^0)$, а также свойства операторов $\hat{L}_z, \hat{L}_+, \hat{L}_-$ [18]:

$$\hat{L}_x = -i \left(y \frac{\delta}{\delta z} - z \frac{\delta}{\delta y} \right); \hat{L}_y = -i \left(z \frac{\delta}{\delta x} - x \frac{\delta}{\delta z} \right); \hat{L}_z = -i \left(x \frac{\delta}{\delta y} - y \frac{\delta}{\delta x} \right);$$

$$\hat{L}_z Y_{e,m} = m Y_{e,m}; \hat{L}_+ Y_{e,m} = (\hat{L}_x + i \hat{L}_y) Y_{e,m} = \sqrt{(\ell-m)(\ell+m+1)} Y_{e,m+1};$$

$$\hat{L}_- Y_{e,m} = (\hat{L}_x - i \hat{L}_y) Y_{e,m} = \sqrt{(\ell+m)(\ell-m+1)} Y_{e,m-1}.$$

Параметры $C_{e,m}^M$ для $M = 5, 6, 7, 8, 9$, связанные с последней суммой уравнения (20), нельзя свести к комбинации параметров $A_{e,m}$, так как выражения для этих $C_{e,m}^M$ содержат суммы по I с членами типа $A_e(R_0/R_I^0)^{\lambda} Y_{e \pm 2, m+\mu}(\Omega \vec{R}_I^0)$ ($\lambda = -2, -1, \dots, 2$), отличающимися от вида (6). Учет этой части (21) можно произвести в рамках суперпозиционной модели для заданного комплекса лигандов при помощи способа, упомянутого в начале анализа выражения (19).

4. Заключение.

Ценность уравнения (21) состоит в том, что выражение (19) удалось представить в виде суммы положительных членов, часть которых, согласно (22), непосредственно связана со статическими параметрами кристаллического поля $A_{e,m}$. Учет в (21) только членов с $M = 1, 2, 3, 4$ удобно назвать "векторным приближением" оценки вклада прямого процесса спин-решеточного взаимодействия в ширины уровней. Известно,

что антисимметричный тензор второго ранга эквивалентен аксиальному вектору ^{16/}. Члены с $M = 2, 3, 4$ появляются в (21) за счет свертки антисимметричного тензора, входящего в (20).

Как следует непосредственно из (22), число отличных от нуля параметров $C_{e,m}$ больше или равно числу отличных от нуля параметров $A_{e,m}$, так что, как правило, вероятности переходов (19) между уровнями i и j не исчезают. Поэтому можно ожидать, что векторное приближение дает разумную нижнюю оценку ширин уровней, связанных с прямым процессом спин-решеточного взаимодействия. Согласно (22), можно также ожидать, что $C_{e,m}$ с $\ell = 6$ дают основной вклад в численное значение выражения (19) и что неточности в подборе значений для единственного "остатка" суперпозиционной модели параметров $t_e \sim \ell + 1$ не сильно сказываются на конечном результате.

Применение соотношений (4), (21) и (22) для интерпретации конкретных спектров требует, однако, еще некоторого дополнительного анализа в связи с приближениями, сделанными при выводе этих формул. Этим вопросам посвящена часть II настоящей публикации, в которой также оцениваются ширины уровней низшего мультиплета $^3H_4 - P_1^{3+}$ в $P_1 F_3$, известные из эксперимента по неупругому рассеянию нейтронов [2].

Литература

1. W.M.Yen, W.C.Scott, A.L.Schawlow. Phys.Rev., 136, A271 (1964).
2. K.Feldman, K.Hennig, L.P.Kaun, B.Lippold, S.Matthies, W.Matz, B.N.Savenko, D.Welsch. phys. stat. sol., (b), 70, 71 (1975).
3. J.Waller. Z.Physik., 79, 370 (1932).
4. Van Vleck. Phys.Rev., 57, 426, 1052 (1940).

5. С.А.Альтшулер, Б.М.Козырев. Электронный парамагнитный резонанс. Москва (1961) ГИФМЛ; A.E.Siegman. *Microwave Solid-State Masers*, McGraw-Hill New York (1964), пер., Москва (1966);
6. R.L.Kronig. *Physica*, 6, 33 (1939).
7. G.H.Diecke. *Spectra and Energy Levels of Rare-Earth Ions in Crystals*. Interscience Publishers, New York (1968).
8. S.Matthies, D.Welsch. *phys. stat. sol. (b)*, 68, 125 (1975).
9. D.E. McCumber, M.D.Sturge. *Journ. Appl.Phys.*, 34, 1682 (1963).
10. А.С.Давыдов. *Квантовая механика*, Москва (1963) ГИФМЛ,
11. G.E.Stedman, D.J.Newman. *J.Chem.Phys.*, 55, 152 (1971).
12. D.J.Newman. *Adv.Phys.*, 20, 197 (1971).
13. D.J.Newman, M.M.Curtis. *J.Phys.Chem.Solids.*, 30, 2731 (1969).
14. P.L.Scott, C.D.Jeffries. *Phys.Rev.*, 127, 32 (1962).
15. M.T.Hutchings. *Solid State Phys.*, 16, 227 (1964);
J.L.Prather. *Atomic Energy Levels in Crystals*, N.B.S. Monograph, 19 (1961).
16. В.В.Балашов, В.К.Долинов. *Курс квантовой механики*, МГУ, Москва (1974).
17. A.Kratzer, W.Franz. *Transzendende Funktionen*, Leipzig (1960); ИИЛ, Москва (1963).
18. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. *Квантовая механика*. Москва (1963).

Рукопись поступила в издательский отдел
2 июня 1976 года.