

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



С 342г 2
М - 347

P17 - 9835

З.Маттхиз

3601/2-76

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

Часть II. Ширины электронных уровней
основного мультиплета $^3H_4 - Pr^{3+}$ в PrF_3
при низких температурах

1976

P17 - 9835

З.Матхиз

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

Часть II. Ширины электронных уровней
основного мультиплета $^3H_4 - Pr^{3+}$ в PrF_3
при низких температурах

Маттхиз 3.

P17 - 9835

Об оценке вклада спин-решеточного взаимодействия в ширины электронных уровней парамагнитных кристаллических соединений редкоземельных элементов. Часть II. Ширины электронных уровней основного мультиплета $^3H_4 - Pr^{3+}$ в PrF_3 при низких температурах

Анализируются применимость формул, полученных в первой части настоящего сообщения, для приближенного определения вклада прямого процесса спин-решеточного взаимодействия в ширины электронных уровней парамагнитных кристаллических соединений редкоземельных элементов. Дается нижняя оценка ширины уровней мультиплета $^3H_4 - Pr^{3+}$ в PrF_3 при низких температурах.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований
Дубна 1976

Matthies S.

P17 - 9835

Estimation of the Contribution of the Spin-Lattice Interaction to Electronic Level Widths of Paramagnetic Rare Earth Crystalline Compounds. II. Electronic Level Widths of the Ground Multiplet of $^3H_4 - Pr^{3+}$ in PrF_3 at Low Temperature

The applicability of the formulae, derived in the first part of this publication, is investigated for approximate determination of contribution of the direct process of the spin-lattice interaction to the electronic level widths of paramagnetic rare earth crystalline compounds. A lower limit is estimated for level widths of the ground multiplet $^3H_4 - Pr^{3+}$ in PrF_3 at low temperature.

The investigation has been performed at the Neutron Physics Laboratory, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research

Dubna 1976

1. Введение

В первой части настоящего сообщения [1] (в дальнейшем эта работа обозначается через I) подробно рассматривался так называемый прямой процесс спин-решеточного взаимодействия, который при температурах ниже 70K и при отсутствии механизмов неоднородного уширения линий дает основной вклад в ширины электронных уровней парамагнитных кристаллических соединений редкоземельных элементов. На основе некоторого "векторного приближения" были найдены формулы (I 4, I 2I, I 22), которые позволяют (с учетом статических параметров кристаллического поля $A_{e,m}$) дать оценку снизу вклада прямого процесса в ширины уровней. Применение этих соотношений для интерпретации конкретных спектров требует, однако, еще некоторого дополнительного анализа в связи с приближениями, сделанными при выводе этих формул. Этим вопросам посвящен следующий пункт настоящей работы. В последнем пункте оцениваются ширины уровней нижнего мультиплета Pr^{3+} в PrF_3 , известные из эксперимента по неупругому рассеянию нейтронов [2].

2. Условия применимости основных формул для оценки ширины уровней

При выводе соотношений (I 4) и (I 2I) был сделан целый ряд

приближений, которые связаны с упрощенным описанием свойств фононного поля и кристалла (однородность деформаций, изотропность скорости звука, учет лишь акустических ветвей фононов с законом дисперсии

$$\omega(\vec{q}, r) = q \cdot v \quad - \text{обозначения см. в I). Эти приближения не}$$

должны сильно влиять на правильность окончательного результата, поскольку участие различных фононов в прямом процессе (см. I 13) приводит к определенному усреднению этих свойств [3]. Чем сложнее кристаллическая структура рассматриваемого соединения и чем ниже точечная симметрия кристаллического поля в месте нахождения редкоземельного иона, тем более оправданы перечисленные приближения.

Сложнее обстоит дело с последствиями "длинноволнового приближения". Если оцениваются ширины низколежащих уровней, разность энергий E_{ij} между которыми составляет примерно 1 см^{-1} [4], то при средней скорости звука $v = 2,5 \cdot 10^5 \text{ см/с}$ $q_{ij} = \omega_{ij}/v$ имеет порядок $10^6/\text{см}$ и условие $(q_{ij} R_I^0) \ll 1$ хорошо выполняется. В этом случае формулами (I 4), (I 21) и (I 22) можно пользоваться без дополнительной корректировки.

В случае, когда оцениваются ширины уровней, между которыми возможны прямые фононные переходы с энергиями E_{ij} до порядка $k\theta \approx 250 \text{ см}^{-1}$, волновой вектор принимает значения до $q_\theta = 2 \cdot 10^8/\text{см}$. Поскольку уже ближайшие лиганды рассматриваемого иона находятся на расстоянии в несколько ангстрем, длинноволновое приближение больше не годится. Поэтому следует либо заменить в (I II) связанный с этим приближением фактор

$$(i\vec{q} \cdot \vec{R}_I^0)(a_{\vec{q},r} - a_{\vec{q},r}^+) \quad (I)$$

своим исходным выражением

$$2i \sin(\vec{q} \cdot \vec{R}_I^0/2) (a_{\vec{q},r} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_I^0/2} - a_{\vec{q},r}^+ e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_I^0/2}) \quad (2)$$

либо учесть разницу между (I) и (2) в (I 4), (I 21) и (I 22) приближенным образом. Ниже рассматривается второй подход к решению этой проблемы.

Основное различие между операторами (I) и (2) состоит в осциллирующем характере последнего и в его ограниченности по модулю. Эта разница начинает сильно сказываться при значениях q и R_I^0 , для которых $q R_I^0 > 2$. Параметры кристаллического поля появляются в формулах (I 22) на основе равенства $A_{\ell,m} = \sum_I a_{\ell,m}(\vec{R}_I^0)$. При учете (2) в суммах (I 22) по I возникает осциллирующий множитель $F(\vec{R}_I^0)$. Согласно формуле (I 6), имеем

$$a_{\ell,m}(\vec{R}_I^0) \sim \frac{1}{(R_I^0)^\ell} t_\ell \sim \frac{1}{(R_I^0)^{\ell+1}} \quad \text{и} \quad A_{\ell,m} \approx \sum_{I(R_I^0 \approx R)} a_{\ell,m}(\vec{R}_I^0) \quad \text{где}$$

R - некоторый эффективный радиус комплекса ближайших лигандов. Поэтому наличие множителя $F(\vec{R}_I^0)$ меньше всего сказывается на суммах (I 22) по I при $\ell = 6$. Из-за более слабой сходимости сумм по I для $\ell = 2$ и 4 осциллирующий множитель существенно уменьшает значения этих сумм. Таким образом первая поправка основных формул для оценки ширин в случае больших E_{ij} состоит в том, что мы оставляем формулы (I 22) для $\ell = 6$ без изменений, а для

$$\ell = 2 \text{ и } 4 \text{ принимаем} \quad C_{\ell,m}^M = 0 \quad (\ell = 2, 4). \quad (3)$$

Вторая поправка связана с множителем q из (I), который отвечает за появление фактора ω_{ij}^2 в β_{ij} формулы (I 4). Заменяя оператор (2) для $q_{ij} R = \omega_{ij} R/v > 2$ на его максимальное значение $2i(a_{\vec{q},r} - a_{\vec{q},r}^+)$, мы должны в β_{ij} заменить

$$\omega_{ij}^2 = \left(\frac{\omega_{ij}}{v} R\right)^2 \left(\frac{v}{R}\right)^2 \quad \text{на} \quad 4 \left(\frac{v}{R}\right)^2,$$

то есть имеем

$$\beta_{ij} = \frac{\pi}{Mv^2} \frac{\rho(\omega_{ij})}{\omega_{ij}} |\langle \psi_i | \check{C} | \psi_j \rangle|^2 \cdot \Delta_{ij}, \quad (4)$$

где

$$\Delta_{ij} = \begin{cases} \omega_{ij}^2 & \text{при } E_{ij} \leq 2k\upsilon/R \\ 4\upsilon^2/R^2 & \text{при } E_{ij} > 2k\upsilon/R \end{cases}$$

Для численных расчетов матричных элементов $\langle \psi_i | \check{C} | \psi_j \rangle$ более удобно пользоваться вещественными величинами. С этой целью основные формулы работы I даны в приложении на "языке" тессеральных функций [5].

3. Ширины электронных уровней празеодима в PrF_3 .

При помощи формул (I 4), (I 2I), (3) и (4) для $T = 20\text{K}$ были оценены ширины электронных уровней низшего мультиплета $^3H_4 - \text{Pr}^{4+}$ в кристаллическом поле PrF_3 . Спектр этих уровней был исследован в эксперименте по неупругому рассеянию нейтронов на поликристаллическом образце [2]. Известны также оптические данные о спектре празеодима в LaF_3 [9].

В качестве волновых функций электронных состояний ψ_i использовались функции, приведенные в работе [6]. Для различных величин, которые входят в формулы (I 4) и (4), принимались следующие значения

$$\rho = 6,16 \text{ г/см}^3; \quad \rho(\omega) = 3 M \omega^2 / (2\pi^2 \rho v^3) - \text{распределение Дебая};$$

$$\theta = 360\text{K}; \quad v = 2,5 \cdot 10^5 \text{ см/с [I]}; \quad R = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ см [6]}.$$

Значения параметров $\bar{A}_{i,m}$ (см. (II I)) и энергий уровней E_i взяты из работы [2].

Результаты расчета приведены в столбце VI таблицы I. Экспериментальные данные по ширинам уровней ΔE_i из [9] и [2] содержатся соответственно в столбцах II и III таблицы.

При сравнении теоретических и экспериментальных значений ширины необходимо учесть следующее. Данные работы [9] получены при измерениях на монокристалле LaF_3 и исправлены на величины $\Delta \bar{E}_i$, которые связаны с эффектами неоднородного уширения линий. Используемое при этом предположение $\Delta \bar{E}_i = \Delta \bar{E}_i$ выполняется лишь приближенно, так что истинное значение ΔE_2 может быть гораздо меньше.

Приведенные в столбце III ширины получены в [2] путем теоретического воспроизведения экспериментального спектра. При этом ширины линий переходов определялись как

$$\Delta E_{ij} = \Delta E_i + \Delta E_j, \quad (5)$$

а значения ΔE_i были нормированы на $\Delta \bar{E}_i = 0$. Последнее означает, что в значениях ΔE_i столбца III еще скрыты вклады

$\Delta \bar{E}_i$ от эффектов неоднородного уширения, которые необходимо выделить. Можно ожидать, что значения $\Delta \bar{E}_i$ для поликристаллического образца PrF_3 будут больше значений $\Delta \bar{E}_i$, полученных при исследовании монокристалла LaF_3 ($\Delta \bar{E}_i \approx 0,5 \text{ см}^{-1}$ [I]).

Выбирая для $\Delta \bar{E}_i$ в случае PrF_3 значение 2 см^{-1} , получаем с учетом приближения $\Delta \bar{E}_i = \Delta \bar{E}_i$ значения ΔE_i , приведенные в столбце IV таблицы. Определяемые при помощи этих ΔE_i и соотношения (5) ширины линий ΔE_{ij} , ответственные за вид экспериментального спектра (см. таблицу 2, рис. 4 и 5 работы [2]), совпадают со значениями ΔE_{ij} , вычисленными при помощи ΔE_i столбца III таблицы I. Вычитая сейчас $\Delta \bar{E}_i$ из всех ΔE_i столбца IV таблицы, мы получаем значения ширины ΔE_i , приведенные в

Таблица I

Энергии и ширины электронных уровней мультиплета ${}^3H_4 - Pr^{3+}$ в PrF_3 при $T = 20K$. (Все в cm^{-1} , подробности см. в тексте, "0" означает $\Delta E_i \leq 10^{-2}$)

i	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
	E_i [2]	ΔE_i [3]	ΔE_i [2]	ΔE_i	ΔE_i	ΔE_i	ΔE_i	ΔE_i
9	500		I3	II	9	2	2,7	4
8	330		II	9	7	3	4,7	5,8
7	290		IO	8	6	4	3,6	5,2
6	222		9	7	5	2	3,5	4
5	202		8	6	4	2	1,6	2,8
4	135	6	6	4	2	2	2,4	2,9
3	69		4	2	0	0	0,03	0,2
2	60	3	4	2	0	0	0	0
I	0	0	0	2	0	0	0	0

столбце V, которые и следует считать "экспериментальными" ширинами уровней, связанными с прямым процессом. Сравнивая значения ΔE_i столбца V таблицы с ΔE_i столбца VI, мы увидим, что "векторное приближение" дает разумную нижнюю оценку значений этих ширин. Относительно большое различие между "теорией" и экспериментом для ΔE_i с $i = 7, 8, 9$ является лишь кажущимся, т.к. эти ΔE_i из-за малой интенсивности линий I-7, I-8 и I-9 не могли быть однозначно определены в [2] из экспериментального спектра. Приведенные в [2] ΔE_i с $i = 7, 8, 9$ были грубо оценены экстраполяцией тенденции

возрастания ΔE_i с ростом i от I до 6, что привело к явной переоценке значений этих ширин.

В качестве демонстрации эффективности векторного приближения ширины ΔE_i вычислялись также для комплекса, состоящего из одиннадцати ионов фтора, который рассматривался при помощи суперпозиционной модели в работе [6] (случай структуры $PrF_3 - D_{3d}^*$). В столбце VII таблицы I приведены значения ширин ΔE_i , определяемые по формулам векторного приближения, а в столбце VIII содержатся значения ширин, вычисленные с учетом всех членов ($M = 1, 2, \dots, 9$) формулы (I 18) и соответствующих поправок на невыполнение условия применимости длинноволнового приближения. Близость значений ΔE_i , стоящих в столбцах VII и VIII таблицы I, подтверждает правильность сделанного в I утверждения, что векторное приближение учитывает существенную долю полного вклада оператора (I 18) в ширины уровней. Сравнивать значения ΔE_i столбцов VII и VIII таблицы с экспериментальными значениями ΔE_i , стоящими в столбце V, не имеет большого смысла, т.к. точная кристаллическая структура PrF_3 пока не определена однозначно [6].

Расчеты с вариацией (в пределах 50%) параметра суперпозиционной модели $t_i \sim 7$, входящего в соотношения (I 6) и (I 22), показали, что такая вариация лишь слабо меняет значения ΔE_i , определяемые по формулам векторного приближения. Это обстоятельство согласуется с выводами качественного обсуждения векторного приближения в конце работы I.

4. Заключение

Как показали расчеты ширин электронных уровней Pr^{3+} в PrF_3 для низких температур, проведенные по формулам (I 4), (I 21), (I 22) (3) и (4), рассматриваемое векторное приближение дает разумную нижнюю оценку вклада прямого процесса спин-решеточного

взаимодействия в ширины электронных уровней редкоземельных ионов, находящихся в кристаллическом поле.

Преимуществом нашего подхода к оценке ширин по сравнению с более сложными схемами расчетов [7] является то обстоятельство, что оптимально используются статические параметры кристаллического поля $A_{\ell,m}$, а также усредненные свойства фононного поля и кристалла, для описания которых требуется лишь малое число параметров.

Поскольку исследование спектров электронных уровней часто производится при температурах $T \approx 70\text{K}$ и выше, рамановский процесс спин-решеточного взаимодействия представляет также большой интерес. Схему вывода эффективного оператора \check{C} (I 18) можно применять и к гамильтониану (I 3). Поэтому автору представляется целесообразным изучать возможности вывода формул, аналогичных соотношениям (I 21) и (I 22), которые позволяли бы в рамках некоторого "векторного приближения" дать простую оценку порядка вклада рамановского процесса в ширины электронных уровней редкоземельных элементов.

Приложение

Тессеральные функции [5,8] $\bar{Y}_{\ell,m}(\vartheta, \varphi)$ определены через обычные сферические функции $Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi)$ следующим образом:

$$\begin{aligned} \bar{Y}_{\ell,m} &= \epsilon_m [Y_{\ell,-|m|} + \eta_m (-1)^m Y_{\ell,|m|}] \\ Y_{\ell,m} &= \lambda_m [\eta_m \epsilon_m \bar{Y}_{\ell,m} + \epsilon_{-m} \bar{Y}_{\ell,-m}] \end{aligned}$$

где

$$\epsilon_m = \begin{cases} 1/\sqrt{2} \\ 1 \\ i/\sqrt{2} \end{cases}, \quad \eta_m = \begin{cases} +1 \\ 0 \\ -1 \end{cases}, \quad \lambda_m = \begin{cases} (-1)^m \\ 1 \\ 1 \end{cases} \quad \text{для } m = \begin{cases} > 0 \\ = 0 \\ < 0 \end{cases}$$

Через эти функции гамильтониан кристаллического поля (I 1) представляется как

$$\begin{aligned} H_{\text{кр}} &= \sum_{p=1}^N \sum_{\ell=2,4,6} \sum_{m=-\ell}^{\ell} A_{\ell,m} Y_{\ell,m}(\Omega_p) \equiv \\ &\equiv \sum_{p=1}^N \sum_{\ell=2,4,6} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \bar{A}_{\ell,m} \bar{Y}_{\ell,m}(\Omega_p), \end{aligned} \quad (\text{I } 1)$$

а оператор \check{C} (I 18) в виде

$$\check{C} = \frac{1}{3} \sum_{p=1}^N \sum_{\ell,m} \sum_I \vec{R}_I^{\circ} \nabla_{\vec{R}_I^{\circ}} \bar{a}_{\ell,m}(\vec{R}_I^{\circ}) \bar{Y}_{\ell,m}(\Omega_p), \quad (\text{I } 2)$$

где по аналогии с (I 6)

$$\bar{a}_{\ell,m}(\vec{R}_I^{\circ}) = A_{\ell} (R^{\circ}/R_I^{\circ})^{\ell} \bar{Y}_{\ell,m}(\Omega_{\vec{R}_I^{\circ}}). \quad (\text{I } 3)$$

Для матричного элемента $|\langle \Psi_j | \check{C} | \Psi_i \rangle|^2$ (I 21) имеем тогда

$$|\langle \Psi_j | \check{C} | \Psi_i \rangle|^2 = \sum_{M=1}^9 |\langle \Psi_j | \sum_{\ell,m} \bar{C}_{\ell,m}^M \sum_{p=1}^N \bar{Y}_{\ell,m}(\Omega_p) | \Psi_i \rangle|^2, \quad (\text{I } 4)$$

где

$$\begin{aligned} \bar{C}_{\ell,m}^1 &= \frac{\ell}{\sqrt{2}} \bar{A}_{\ell,m}, \\ \bar{C}_{\ell,m}^2 &= \frac{m}{\sqrt{18}} \bar{A}_{\ell,-m}, \\ \bar{C}_{\ell,m}^3 &= \frac{1}{\sqrt{18}} \left\{ \sqrt{(\ell+|m|)(\ell-|m|+1)} [-\alpha_{-m} \eta_{m+1} \bar{A}_{\ell,-|m|+1} + \alpha_{m-1} \bar{A}_{\ell,|m|-1}] + \right. \\ &\quad \left. + \eta_m \sqrt{(\ell-|m|)(\ell+|m|+1)} [-\alpha_m \bar{A}_{\ell,|m|+1} + \alpha_{-m} \bar{A}_{\ell,-|m|-1}] \right\}, \end{aligned} \quad (\text{I } 5)$$

$$\bar{C}_{\ell,m}^4 = \frac{1}{\sqrt{18}} \left\{ \sqrt{(\ell+|m|)(\ell-|m|+1)} [\alpha_{m-1} \gamma_{-m+1} \bar{P}_{\ell,-|m|+1} + \right. \\ \left. + (\alpha_{-m-1} - \alpha_{-|m|}) \bar{P}_{\ell,|m|-1}] - \right. \\ \left. - \gamma_m \sqrt{(\ell-|m|)(\ell+|m|+1)} [\alpha_{-m} \bar{P}_{\ell,|m|+1} + \alpha_m \bar{P}_{\ell,-|m|-1}] \right\} u$$

$$\alpha_m = \begin{cases} 1/2 \\ 1/\sqrt{2} \\ 0 \end{cases} \quad \text{для} \quad m = \begin{cases} > 0 \\ = 0 \\ < 0 \end{cases}.$$

Литература

1. З.Маттхиз. ОИЯИ, П17-9834, Дубна, 1976.
2. K.Feldmann, K.Hennig, L.P.Kaun, B.Lippold, S.Matthies, W.Matz, B.N.Savenko, D.Welsch. *phys. stat. sol. (b)*, 70, 71 (1975).
3. P.L.Scott, C.D.Jeffries. *Phys.Rev.*, 127, 32 (1962).
4. G.E.Stedman, D.J.Newman. *J.Chem.Phys.*, 55, 152 (1971).
5. M.T.Hutchings. *Solid State Phys.*, 16, 227 (1964);
J.L.Prather. *Atomic Energy Levels in Crystals*. N.B.S. Monograph, 19 (1961).
6. S.Matthies, D.Welsch. *phys. stat. sol. (b)*, 68, 125 (1975).
7. G.E.Stedman, D.J.Newman. *J.Chem.Phys.*, 55, 152 (1971).
8. З.Маттхиз. ОИЯИ, П17-9045, Дубна, 1975;
S.Matthies. *phys. stat. sol. (b)*, 74, No. 1, 2 (1976).
9. W.M.Yen, W.C.Scott, A.L.Schawlow. *Phys.Rev.*, 136, A271 (1964).

Рукопись поступила в издательский отдел
2 июня 1976 года.