УДК 535.37

ИНВАРИАНТНЫЕ КОМБИНАЦИИ ПАРАМЕТРОВ ВНУТРЕННЕГО ПОЛЯ ДЛЯ НИЗКОСИММЕТРИЧНЫХ АКТИВАТОРНЫХ ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ И СТЕКЛАХ

1. ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ

А. К. Пржевуский

Для активаторных центров РЗЭ предлагается рассматривать в качестве определяемых из эксперимента, подлежащих описанию величин симметричные комбинации энергий штарковских компонент. Эти комбинации позволяют в принципе определить инварианты поля лигандов относительно группы вращений, которые характеризуют форму эквипотенциальной поверхности центра.

1. Для большого числа активированных ионами РЗЭ материалов установлена или предложена, как наиболее вероятная, низкая симметрия оптических центров — C_1, C_i, C_s, C_2. К таким материалам относятся стекла и ряд кристаллов, перспективных с точки зрения применений квантовой электроники [1, 2]. Для низкосимметричных центров феноменологическое описание штарковской структуры уровней по той же схеме, что и для симметричных, с помощью параметров внутреннего поля сопряжено со значительными трудностями. При понижении симметрии сильно возрастает неоднозначность описания, что связано как с увеличением числа параметров, так и прежде всего со сложностью идентификации штарковских уровней. Обычная процедура определения параметров путем их варьирования и сведения к минимуму отклонений между вычисленными и измеренными значениями энергий требует исходно хотя бы частичной определенности в сопоставлении собственных значений квантовомеханической задачи экспериментальным уровням. Для симметричных центров это сопоставление удается проводить с помощью классификации уровней по неприводимым представлениям группы симметрии центра. Приписание неприводимых представлений уровням из эксперимента проводится для симметричных центров сравнительно легко ввиду существования всевозможных правил отбора. Чем ниже симметрия центра, тем меньше дает классификация уровней по неприводимым представлениям его точечной группы, так как, во-первых, уменьшается число различных представлений, во-вторых, для крамерсовых ионов правила отбора накладывают все меньше ограничений на свойства центров, и представления все труднее идентифицировать экспериментально. Для случая группы C_1, который прежде всего имеется в виду в настоящей работе, индивидуальность уровней в смысле симметрии пропадает вообще. Фактически состояния продолжают различаться, что экспериментально проявляется, например, в интенсивностях штарковских компонент, в спектрах магнитного циркулярного дихроизма и поляризованной люминесценции. Однако эти свойства носят характер количественных отношений, а не строгих правил отбора, и поэтому их трудно использовать для исходного сопоставления собственных значений квантовомеханической задачи экспериментальным уровням.

В настоящей работе предлагается способ описания низкосимметричных центров с помощью инвариантных комбинаций параметров внутреннего поля, который не требует исходной идентификации штарковских компонент.[1] Такое

[1] Предварительные результаты работы докладывались на VI Всесоюзном симпозиуме по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов.

описание является неполным, так как игнорирует специфику отдельных компонент. Но в принципе оно позволяет получать информацию о «форме» центра.

2. Рассмотрим расщепление отдельного уровня с определенным значением полного момента под действием возмущения окружающих лигандов, которое запишем в виде [3]

$$V = \sum_{n=2,\,4,\,6} \sum_{m=-n}^{m=n} B_n^m \sum_i C_{nm}(\vartheta_i,\, \varphi_i), \tag{1}$$

где i — номер $4f$-электрона, C_{nm} — сферические функции, связанные со стандартной формой Y_{nm} соотношением $C_{nm}=(4\pi/2n+1)^{1/2}\, Y_{nm}$, B_n^m — параметры внутреннего поля, число которых при отсутствии ограничений, накладываемых симметрией окружения, равно 27.[2]

Из определения (1) следует, что параметры B_n^m при вращении системы координат преобразуются так же, как сферические функции, и, таким образом, могут рассматриваться как компоненты трех неприводимых тензоров B_n ранга 2, 4 и 6.

Чтобы снять проблему идентификации штарковских компонент, будем рассматривать в качестве определяемых из эксперимента подлежащих описанию величин симметричные относительно перестановки индексов комбинации энергий штарковских компонент, а не сами значения этих энергий ε_i, как обычно делается. Будем использовать следующие два набора комбинаций: а) коэффициенты алгебраического уравнения, к которому может быть сведена задача о диагонализации гамильтониана (1)

$$\varepsilon^N + a_1\varepsilon^{N-1} + a_2\varepsilon^{N-2} + \ldots a_{N-1}\varepsilon + a_N = 0, \quad N = 2J+1, \tag{2}$$

$$a_k = (-)^k \sum_{\substack{i_1=i_2=\ldots i_k=1 \\ i_1<i_2\ldots<i_k}}^{N} \varepsilon_{i_1}\varepsilon_{i_2}\ldots\varepsilon_{i_k}, \tag{3}$$

б) степенные суммы корней уравнения (2)

$$s_k = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i^k. \tag{4}$$

Вырожденные значения ε_i в формулы (3), (4) входят в соответствии со своей кратностью. Крамерсовы дублеты рассматриваются как дважды вырожденные с целью сохранения единства формул для целых и полуцелых значений J. Наборы (3) и (4) связаны формулами Варинга [4], так что k-ый член одного набора выражается в виде полинома от членов другого набора с индексами не больше, чем k. Для полуцелых J уравнение (2) сводится к уравнению степени $(2J+1)/2$. Коэффициенты этого уравнения связаны с $s_k/2$ такими же соотношениями, как a_k с s_k. Если энергию невозмущенного уровня положить равной нулю, то $a_1=s_1=0$. Сумма s_k равна следу k-ой степени матрицы гамильтониана (1) [5]

$$s_k = \mathrm{Sp}\, V^k = \sum_{\psi\varkappa\rho\ldots\nu} v_{\psi\varkappa} v_{\varkappa\rho} \ldots v_{\nu\psi}. \tag{5}$$

Здесь каждый из индексов суммирования пробегает значения от $-J$ до $+J$.

Как сами корни уравнения (2), так и их комбинации (3), (4) инвариантны относительно вращения системы координат. Но в отличие от корней ε_i величины a_k и s_k, представленные как функции параметров внутреннего поля, являются однородными полиномами относительно компонент тензоров B_n. Для a_k это следует из способа получения уравнения (2), а для s_k из формулы (5). Поэтому в соответствии с основными положениями теории алгебраических инвариантов a_k и s_k могут быть представлены в виде многочленов от конечного числа базисных полиномиальных инвариантов [6, 7]. Полный набор базисных инвариантов

---

[2] Так как имеет место соотношение $(B_n^m)^* = (-)^m B_n^{-m}$, то 27 комплексных величин B_n^m определяются 27 вещественными.

содержит всю информацию о тензорах B_n, которая не связана с выбором системы координат. В частности, инварианты определяют форму поверхности эффективного потенциала, соответствующего возмущению (1).

$$\sum_{nm} B_n^m \langle r^n \rangle^{-1} r^n C_{nm}(\vartheta, \varphi) = \text{const}. \tag{6}$$

Здесь $\langle r^n \rangle$ — средние значения степени радиуса $4f$-электрона [2, 3]. С этой точки зрения задачу описания низкосимметричных центров можно представить себе в определении по экспериментально измеренным значениям s_k (или a_k) набора совместных базисных инвариантов тензоров B_2, B_4, B_6, а не значений B_n^m в фиксированной системе координат.

3. Согласно теореме Вигнера-Эккарта, матричный элемент возмущения (1), вычисленный на базисных функциях с определенным значением проекции J на ось z, может быть записан в виде [8]

$$v_{\mu\nu} = \sum_n d_n(JLS) \sum_m (-)^{J-\mu} \begin{pmatrix} J & n & J \\ -\mu & m & \nu \end{pmatrix} B_n^m, \tag{7}$$

где $\begin{pmatrix} l & p & t \\ \lambda & \pi & \tau \end{pmatrix}$ — символ Вигнера; $d_n(JLS)$ — приведенный матричный элемент уровня ${}^{2s+1}L_J$. Подставив выражение (7) в формулу (5), получим

$$s_k = \sum_{a,\, b\, \dots\, f} d_a d_b \dots d_f \sum_{\alpha,\, \beta,\, \dots\, \varphi} B_a^\alpha B_b^\beta \dots B_f^\varphi \sum_{\psi,\, \varkappa,\, \rho,\, \dots\, \nu} (-)^{kJ-\psi-\varkappa-\dots-\nu} \times$$
$$\times \begin{pmatrix} J & a & J \\ -\psi & \alpha & \varkappa \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & b & J \\ -\varkappa & \beta & \rho \end{pmatrix} \dots \begin{pmatrix} J & f & J \\ -\nu & \varphi & \psi \end{pmatrix}. \tag{8}$$

Здесь каждый из индексов $a, b, \dots f$ принимает значения 2, 4, 6. Сумма по $\psi, \varkappa, \dots \nu$ в выражении (8) представляет собой jm-коэффициент и, следовательно, может быть разложена по обобщенным символам Вигнера [8]. Коэффициенты этого разложения не зависят ни от проекций момента J, ни от индексов $\alpha, \beta, \dots \varphi$ и могут быть вынесены за знак суммы по $\alpha, \beta, \dots \varphi$, в которой после этого каждый одночлен $B_a^\alpha B_b^\beta \dots B_f^\varphi$ оказывается умноженным на обобщенный символ Вигнера. Поэтому сумма по $\alpha, \beta, \dots \varphi$ представляет собой единственную компоненту тензора нулевого ранга (скаляра), возникающего в результате перемножения k тензоров B_n. В результате для сумм s_2 и s_3 получаем

$$s_2 = \sum_a \frac{d_a^2}{2a+1} \{aJJ\} (B_a \cdot B_a), \quad \{aJJ\} = \begin{cases} 1, & a \leqslant 2J \\ 0, & a > 2J \end{cases}, \tag{9}$$

$$s_3 = (-)^{2J} \sum_{a,\, b,\, c} \begin{Bmatrix} a & b & c \\ J & J & J \end{Bmatrix} ((B_a \times B_b)_c \times B_c)_0 \, d_a d_b d_c. \tag{10}$$

Здесь $(B_a \cdot B_a)$ — скалярное произведение тензора B_a самого на себя

$$(B_a \cdot B_a) = \sum_\alpha (-)^\alpha B_a^\alpha B_a^{-\alpha} = \sqrt{2a+1}\, (B_a \times B_a)_0, \tag{11}$$

$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ l & x & p \end{Bmatrix}$ — $6j$-символ, $(B_a \times B_b)_c$ — неприводимое тензорное произведение ранга c тензоров B_a и B_b

$$(B_a \times B_b)_{c\gamma} = \sum_{\alpha,\, \beta} (-)^{a-b+\gamma} \sqrt{2c+1} \begin{pmatrix} a & b & c \\ \alpha & \beta & -\gamma \end{pmatrix} B_{a\alpha} B_{b\beta}. \tag{12}$$

Произведение $((B_a \times B_b)_c \times B_c)_0$ не зависит от порядка сомножителей [8].

При $k \geqslant 4$ для степенной суммы s_k может быть получено несколько различных выражений, отличающихся «способом связи» тензоров в произведении и инвариантными $3nj$-символами. В случае последовательного сложения символических «моментов» a, $в$, c, ... p, s с помощью графического метода [8, 9] получается следующая формула

$$s_k=(-)^{2Jk}\sum_{a,\,b,\,\ldots\,p,\,s} d_a d_b \ldots d_s \sum_{x,\,y,\,\ldots\,l}\left[(2x+1)(2y+1)\ldots(2l+1)\right]^{1/2}\times$$
$$\times\begin{Bmatrix} a & b & x\\ J & J & J\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} x & c & y\\ J & J & J\end{Bmatrix}\ldots\begin{Bmatrix} l & p & s\\ J & J & J\end{Bmatrix}(\ldots(B_b\times B_a)_x\times B_c)_y\ldots)_l\times B_p)_s\times B_s)_0, \qquad (13)$$

где x, y, ... l — промежуточные «моменты», число которых равно $k-3$. Из условия обращения в ноль $6j$-символов следует ограничение $x, y, \ldots l \leqslant 2J$.

Таким образом, формулы (9), (10), (13) связывают определяемые из эксперимента симметричные комбинации энергии штарковских компонент и инварианты внутреннего поля, записанные в виде тензорных произведений нулевого ранга. Эти инварианты вещественны, хотя сами компоненты B_n^m комплексны.

4. При возрастании степени k число входящих в соотношение (13) инвариантов увеличивается. Однако все инварианты могут быть выражены в виде полиномов от конечного числа базисных инвариантов. Полное число функционально независимых инвариантов тензора меньше числа независимых компонент на число параметров, необходимых для задания ориентации относительно системы координат, соответствующей тензору поверхности [10]. Для низкосимметричных центров положение этой поверхности в пространстве задается тремя параметрами, и таким образом, число независимых инвариантов для тензоров B_2, B_4 и B_6 равно соответственно 2, 6 и 10. Если распространить это рассуждение на систему совместных инвариантов тензоров B_2, B_4, B_6, имея в виду их общую поверхность (6), то полное число функционально независимых инвариантов рассматриваемой задачи составит 24.

Число членов целого рационального базиса для инвариантов тензора B_n степени k

k	$n=2$	$n=4$	$n=6$
2	1	1	1
3	1	1	1
4	1 (1)	2 (1)	3 (1)
5	1 (1)	2 (1)	3 (1)
6	2 (2)	4 (3)	8 (6)

Чтобы получить информацию о всех базисных инвариантах, необходимо измерить степенные суммы s_k вплоть до довольно высокой степени. С целью оценки этой степени было определено число базисных полиномиальных инвариантов, через которые можно выразить в виде линейной функции все инварианты, представляющие собой однородные полиномы k-ой степени от компонент тензора B_n. Это число — $M(n^k)$ — равно числу единичных представлений, получающихся при разложении симметризованного k-ой степени представления ранга n группы вращений. Симметризацию необходимо проводить потому, что произведение одинаковых тензоров не зависит от перестановки порядка сомножителей. Числа $M(n^k)$ определялись усреднением по группе вращений характера $[\chi^n(\varphi)]^k$ симметризованной k-ой степени представления ранга n, который находился по методу, описанному в [11].

$$M(n^k)=\frac{1}{\pi}\int_0^{\pi}[\chi^n(\varphi)]^k\sin^2\varphi/2\,d\varphi. \qquad (14)$$

Результаты расчета для $k\leqslant 6$ представлены в таблице. В скобках указано число инвариантов, которые можно выбрать в виде произведения базисных инвариантов степени меньшей k (например, один из базисных инвариантов четвертой степени можно выбрать в виде квадрата инварианта второй степени). Полученные данные для тензора B_2 согласуются с известным результатом, что этот тензор имеет один базисный инвариант второй и один третьей степени [12]. Из таблицы следует, что для того чтобы получить информацию о всех инвариантах тензоров B_4 и B_6, необходимо измерить суммы s_k, по крайней мере вплоть до седьмой и шестой степени соответственно.

Для фактического нахождения соотношений между инвариантами одной степени с целью сведения их к базисным могут быть использованы матрицы преобразования, применяемые при переходе от одной схемы связи моментов к другой [8, 9]. Например, 5 инвариантов четвертой степени тензора B_4, отличающиеся величиной промежуточного момента, удовлетворяют пяти уравнениям [8]

$$((B_4 \times B_4)_x \cdot (B_4 \times B_4)_x) = \sum_y (2x+1) \begin{Bmatrix} 4 & 4 & x \\ 4 & 4 & y \end{Bmatrix} ((B_4 \times B_4)_y \cdot (B_4 \times B_4)_y). \qquad (15)$$
$$x, y = 0, 2, 4, 6, 8$$

Только три из этих уравнений независимы и позволяют выразить в виде линейных функций от двух базисных инвариантов все остальные, что согласуется с данными таблицы.

Таким образом, с помощью формул (9), (10), (13) и соотношений типа (15) можно в принципе определить по экспериментально измеренным значениям s_k все базисные инварианты тензоров B_n. Полное выполнение такой программы требует довольно громоздких вычислений. Однако инварианты низших степеней определяются из эксперимента достаточно просто и надежно.

Литература

[1] А. А. Каминский. Лазерные кристаллы. М., 1975.
[2] G. H. Dieke. Spektra and energy levels of rare earth ions in crystals. N. Y., 1968.
[3] B. G. Wybourne. Spectroscopic properties of rare earths. N. Y., 1965.
[4] А. П. Мишина, И. В. Проскуряков. Высшая алгебра. М., 1965.
[5] Р. Беллман. Введение в теорию матриц. М., 1969.
[6] Г. Вейль. Классические группы, их инварианты и представления М., 1947.
[7] Г. Б. Гуревич. Основы теории алгебраических инвариантов. М.—Л., 1948.
[8] Д. А. Варшалович, А. М. Москалев, В. К. Херсонский. Квантовая теория углового момента. Л., 1975.
[9] А. П. Юцис, И. Б. Левинсон, В. В. Ванагас. Математический аппарат теории момента количества движения. Вильнюс, 1960.
[10] Ю. И. Сиротин, М. П. Шаскольская. Основы кристаллофизики. М., 1975.
[11] Г. Я. Любарский. Теория групп и ее применение в физике. М., 1958.
[12] Э. Спенсер. Теория инвариантов. М., 1974.

Поступило в Редакцию 2 марта 1981 г.