УДК 548.0

Е.Б. Дунина, В.В. Валявко, А.А. Корниенко

Влияние возбужденных состояний на расщепление мультиплетов в лазерных кристаллах

Кристаллы, активированные редкоземельными ионами, находят широкое применение в лазерных системах. Важной характеристикой кристаллов является энергетический спектр. Обычно спектр определяют экспериментально. Однако полное понимание и правильная интерпретация спектра не возможны без теоретических оценок. В настоящее время среднеквадратичная ошибка теоретического описания с помощью одноэлектронного гамильтониана значительно превышает экспериментальные погрешности. Предварительные исследования показывают, что можно добиться значительного повышения точности теоретического описания, если учесть различие в степени влияния возбужденных конфигураций на высоко- и низколежащие мультиплеты. Исследованию именно такого влияния возбужденных состояний на расщепление мультиплетов и посвящена данная работа.

В качестве объекта исследования был выбран кристалл PbWO₄:Nd^{3*}. В кристаллах, содержащих кислород, возбужденные состояния имеют меньшую энергию, чем в кристаллах с фтором Поэтому в кристаллах с кислородом в качестве лигандов проявление эффектов электронной корреляции, обусловленной влиянием возбужденных состояний, должно быть более заметно. Для теоретического исследования кристалл PbWO₄ кажется более предпочтительным, чем популярные лазерные кристаллы на основе KY(WO₄)₂, так как в PbWO₄ кристаллическое поле меньшей силы, что вызывает меньшее перекрывание мультиплетов при их расщеплении. Это обстоятельство значительно упрощает теоретический анализ.

Эффективный гамильтониан кристаллического поля в различных приближениях. Анализ кристаллического расщепления мультиплетов обычно выполняют на основе гамильтониана [1]

$$H_{CF} = \sum_{k,q} B_{q}^{k} C_{q}^{k} , \qquad (1)$$

полученного в приближении слабого влияния возбужденных конфигураций. Здесь B^k_q – параметры кристаллического поля, C^k_q – сферический тензор ранга k. В этом приближении не учитывается разная степень влияния возбужденных состояний на различные мультиплеты, и поэтому набор параметров B^k_q

будет единым для всех состояний f^N конфигурации.

При учете влияния возбужденных конфигураций появляется зависимость параметров кристаллического поля от энергии мультиплетов. Появление та-

кой зависимости наиболее легко продемонстрировать в приближении сильного конфигурационного взаимодействия [2]. В этом приближении предполагается, что влияние возбужденных конфигураций настолько существенно, что должно быть учтено уже в первом порядке теории возмущений. Запишем волновые функции иона в кристалле в первом порядке теории возмущений

$$|\Psi_{\mathbf{Y}'\mathbf{J'M'}}\rangle = |\mathbf{Y}'\mathbf{J'M'}\rangle - \sum_{\mathbf{w}} \frac{|\Psi\rangle\langle\Psi|\nabla'\mathbf{Y}'\mathbf{J'M'}\rangle}{\mathsf{E}_{\mathbf{w}} - \mathsf{E}_{\mathbf{Y}'\mathbf{J}'}}.$$

$$\langle\Psi_{\mathbf{Y}}\mathsf{JM}| = \langle\mathbf{Y}\mathsf{JM}| - \sum_{\Psi} \frac{\langle\mathbf{Y}\mathsf{JM}|\nabla|\Psi\rangle\langle\Psi|}{\mathsf{E}_{\Psi} - \mathsf{E}_{\mathbf{Y}}\mathsf{J}}.$$

$$(2)$$

где |γJM⟩ и |γ'J'M'⟩ – волновые функции состояний f^N конфигурации в приближении свободного иона, |ψ⟩ – волновая функция возбужденной конфигурации.

Удобное выражение для определения эффективного оператора кристаллического поля

$$\left\langle \gamma JM \mid H_{eff} \mid \gamma' J'M' \right\rangle \approx \left\langle \gamma JM \mid H \mid \gamma' J'M' \right\rangle - - \frac{1}{2} \sum_{\Psi} \left\langle \gamma JM \mid H \mid \Psi \right\rangle \left\langle \Psi \mid H \mid \gamma' J'M' \right\rangle \left[\frac{1}{E_{\Psi} - E_{\gamma} J} + \frac{1}{E_{\Psi} - E_{\gamma'} J'} \right]$$
(3)

можно получить, вычислив матричный элемент гамильтониана на функциях (2). Здесь множитель 1/2 добавлен, чтобы выражение (3) в пределе больших значений E_{ψ} совпадало с известными формулами теории возмущений [3], кроме того учтено, что $\langle \gamma JM | V | \psi \rangle = \langle \gamma JM | H | \psi \rangle$. Для дальнейших преобразований представим гамильтониан в виде суммы $H = H_0 + V$ и предположим, что функции $|\gamma JM \rangle$ являются собственными функциями невозмущенного гамильтониана H_0 , т.е.

$$H_{0}|\gamma JM\rangle = E_{\gamma J}|\gamma JM\rangle.$$
(4)

В кристалле основной вклад в оператор возмущения V будет давать взаимодействие электронов редкоземельного иона с кристаллическим полем

$$V = \sum_{k,q,i} A_{kq} r^k_i C^k_q (\theta_i, \phi_i)$$
 (5)

 где r_i, θ_i, φ_i – полярные координаты i-того электрона редкоземельного иона, A_{kq} – параметры кристаллического поля.

Подставив (4) и (5) в (3) и применив метод приближенного вторичного квантования [4], можно легко получить следующее выражение для эффективного гамильтониана кристаллического поля в приближении сильного конфигурационного взаимодействия

$$H_{CF} = E_{\gamma J} \overline{\phi}_{\gamma JM, \gamma' J'M'}^{+} + \sum_{k=2,4,6} \sum_{q,i} \left[B_{q}^{k} + \left(\frac{\Delta}{\Delta - E_{\gamma J}} + \frac{\Delta}{\Delta - E_{\gamma' J'}} \right) \overline{G}_{q}^{k} \right] C_{q}^{k} (\theta_{i}, \phi_{i})$$
(6)
$$\overline{B}_{q}^{k}$$

Здесь $B_{q}^{k} = \langle f | r^{k} | f \rangle A_{kq}$ — параметры четного кристаллического поля, где $\langle f | r^{k} | f \rangle = \int R_{nf} r^{k} R_{nf} r^{2} dr$. Выражение (6) справедливо лишь в случае, когда определяющий вклад в параметры межконфигурационного взаимодействия \overline{G}_{q}^{k} дает лишь одна возбужденная конфигурация с энергией $\Delta = E_{\psi}$. Конкретные выражения для параметров \overline{G}_{q}^{k} в приближении сильного межконфигурационного взаимодействия ного взаимодействия можно найти в работе [2].

Для Ln³⁺ – ионов может реализоваться приближение промежуточного по силе межконфигурационного взаимодействия. Влияние возбужденных конфигураций в этом приближении менее существенно и может быть учтено в высших порядках теории возмущений. Применение высших порядков теории возмущений делает расчеты эффективного гамильтониана громоздкими [5] и поэтому здесь приводятся только результаты

$$H_{CF} = E_{\gamma J} \delta_{\gamma JM, \gamma' J'M'}^{+}$$

+
$$\sum_{k=2,4,6} \sum_{q,i} \left[\frac{B_{q}^{k} + (E_{\gamma J} + E_{\gamma' J'} - 2 E_{f}^{0}) \widetilde{G}_{q}^{k}}{\widetilde{B}_{q}^{k}} C_{q}^{k} (\theta_{i}, \phi_{i}) \right]$$
(7)

где E_f^0 – энергия центра тяжести f^N конфигурации, параметры \widetilde{G}_q^k задают степень смешивания возбужденных состояний с состояниями f^N конфигурации. Конкретные выражения для параметров \widetilde{G}_q^k зависят от типа возбужденной конфигурации. При учете влияния возбужденных конфигураций типа nf^{N-1}(n + 1)d, nf^{N-1}(n + 1)g и (n + 1)p⁵nf^{N+1} имеем [5]

$$\widetilde{G}_{q}^{k}(l) = (-1)^{l+1} \frac{2k+1}{2\Delta_{fl}^{2}\langle I | | C^{k} | | \tilde{f} \rangle} \sum_{k',k''=1,3.5} \sum_{q',q''} (-1)^{q} \binom{k' k'' k'' k}{q' q'' - q} \times \\
\times \begin{bmatrix} k' & k'' & k \\ f & f & l \end{bmatrix} \langle f | | C^{k'} | | l \rangle \langle l | | C^{k''} | | f \rangle B_{q'}^{k'}(l) B_{q''}^{k''}(l).$$
(8)

Здесь $B_{q'}^{k'}(I) = \langle I | r^{k'} | I \rangle A_{k'q'}$ – параметры нечетного кристаллического поля, (•••) и • 3j- и 6j-символы, $\langle f | | C^{k} | I \rangle$ – приведенный матричный элемент сферического тензора. Если же определяющий вклад в \widetilde{G}_{q}^{k} дают процессы переноса заряда, тогда можно получить, что

$$\widetilde{G}_{4}^{k}(\text{cov}) = \frac{(2k+1)}{2\langle f || C^{k} || f \rangle} \sum_{b} C_{q}^{k*} (\Theta_{b}, \Phi_{b}) \sum_{m, \zeta} (-1)^{f-m} \begin{pmatrix} f & k & f \\ -m & 0 & m \end{pmatrix} |\lambda_{f\zeta m}|^{2}, \quad (9)$$

где λ_{fζm} – параметр ковалентности, соответствующий виртуальному перескоку электрона с орбитали ζ лиганда в f-оболочку редкоземельного иона, Θ_b, Φ_b – углы, фиксирующие направление на лиганд b.

Основное отличие гамильтонианов (6) и (7). полученных с учетом межконфигурационного взаимодействия, от одноэлектронного гамильтониана (1) заключается в том, что при учете межконфигурационного взаимодействия параметры кристаллического поля \vec{B}_q^k и \vec{B}_q^k зависят от энергии мультиплетов. Параметры \vec{G}_q^k и \vec{G}_q^k задают амплитуду этой функциональной зависимости от энергии так как B_q^k и G_q^k являются множителями при разных линейно независимых функциях энергии, то добавление новых параметров G_q^k в гамильтониан не должно существенно изменять прежние значения B_q^k одноэлектронного гамильтониана и позволит достаточно однозначно определить G_q^k из экспериментальных данных.

Сравнение с экспериментом и обсуждение результатов. Результаты измерения спектров поглощения и излучения монокристалла PbWO₄:Nd³⁴ приведены в работе [6]. Ион Nd³⁴ занимает узлы с симметрией S₄. Гамильтониан кристаллического поля симметрии S₄ содержит мнимые части параметров B⁴₄

и B_4° , что создает дополнительные трудности при теоретическом определении энергии штарковских компонент. Поэтому обычно [7] расчеты выполняют в приближении более высокой симметрии D_{2d}, в которой все параметры кристаллического поля действительные.

Описание энергетического спектра Nd³⁺ выполним по методу наименьших квадратов в приближении слабого конфигурационного взаимодействия (1), когда не учитывается различие в действии возбужденных состояний на высоко- и низколежащие мультиплеты, и в приближении промежуточного по силе конфигурационного взаимодействия (7), когда учет влияния возбужденных состояний приводит к появлению линейной зависимости параметров кристаллического поля \tilde{B}_q^k от энергии мультиплетов. Результаты расчетов приведены

в таблице 2, а значения параметров кристаллического поля в таблице 1. Гамильтонианы (1) и (7) содержат различное количество подгоночных параметров – соответственно $B_0^2, B_0^4, B_4^4, B_0^6, B_4^6$ и $B_0^2, B_0^4, B_4^4, B_0^6, B_4^6, ~~\tilde{G}_0^2, ~~\tilde{G}_4^0, ~~\tilde{G}_6^6, ~~$

$$\sigma = \left[\sum_{i=1}^{n} \frac{\left[E \exp(i) - E \operatorname{calc}(i)\right]^{2}}{(n-p)}\right]^{1/2}$$
(10)

где n – количество экспериментальных уровней, p – количество варьируемых параметров.

Таблица 1

k	q	B^k_q (в см $^{ extsf{-1}}$) для	B^k_q (в см $^{ extsf{-1}}$) для	$10^4\cdot \widehat{G}^{\star}_q$ (безразмерные)
	[гамильтониана (1)	гамильтониана (7)	для гамильтониана (7)
2	0	333.0	-245.6	285.8
4	0	-537.6	-263.9	388.7
4	4	763.5	1102.1	-232.2
6	0	-536.4	-542.8	-74.8
6	4	721.3	571.5	99.7

Параметры кристаллического поля для гамильтонианов (1) и (7)

Согласно таблице 2 учет влияния возбужденных состояний приводит к понижению среднеквадратичного отклонения σ от 22.3 до 13 8 см⁻¹, т.е. на 38%. Таким образом, возбужденные состояния существенно влияют на кристаллическое расщепление мультиплетов в оксидных кристаллах. Такой же вывод сделали и авторы работы [8], исследуя кристаллическое расщепление мультиплетов иона Pr³⁺ в кристалле LiYO₂. Они получили понижение среднеквадратичного отклонения на 31% при учете влияния возбужденной конфигурации 4f6p. Однако учет влияния возбужденных состояний они выполнили в прямом

методе диагонализации матрицы гамильтониана в базисе состояний 4^{г2}, 4f6p конфигураций, а не использовали простых эффективных гамильтонианов типа (7). Поэтому их расчеты носят уникальный характер и использование их результатов другими исследователями затруднено.

Таблица 2

и вычисленные в приближении слабого (1) и промежуточного по силе (7)					
межконфигурационного взаимодействия					
	•				

Vорвни знергии (в см⁻¹) иона Nd^{3*} в кристалле PbWO. экспериментальные

Мультиплет	Эксперимент	Расчет в приближении межконфигураци- онного взаимодействия	
,		слабого (1)	промежуточного(7)
1	2	3	4
4l _{9/2}	0	8	2
	99	92	107
	145	151	149
	212	242	195
	368	360	366
⁴ I _{15/2}	5840	5829	5829
	5866	5861	5884
		5929	5928
		5950	5937
		6107	6116
		6112	6175
	6231	6218	6224
4F3/2	11412	11415	11409
	11474	11471	11477

$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $				
 ⁴F₅₂ 12434 12443 1243 12455 12470 12476 12476 12476 12515 12506 12568 12574 12532 12610 12625 12673 12681 12676 12705 12701 12705 12701 12730 ⁴F₇₇₂ 13389 13394 13388 13394 13368 13493 13443 13466 13517 13512 13535 13536 ¹F₈₇₂ 14645 14657 14665 14712 14663 14759⁺ 17713 14661 14759⁺ 17713 14661 14814 14802 14808 15963 15925 15928 15923 15963 15924 15925 15928 15923 15963 15924 15925 15928 15923 15963 15924 15925 15928 15923 15955 16025⁺ 15860 17023 17044 17050 17070 17044 17050 17070 17044 17050 17070 17044 17050 17023 17371 17242 1735⁺ 17371 17242 1735⁺ 17371 17242 1735⁺ 17371	1	2	3	4
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	4E502	12434	12443	12433
² H ₉₂ 12515 12506 12506 12531 12535 12516 12632 12610 12625 12673 12681 12678 12705 12701 12730 ⁴ F ₇₇₂ 13389 13394 13368 13409 ⁻ 13441 13464 13493 13443 13466 13517 13512 13538 ⁴ S ₃₂ 13529 13529 13528 13517 13517 13516 14651 14666 14712 14663 14759 14759 ⁺ 17713 14661 14765 14759 ⁺ 17713 14661 14765 14759 ⁺ 17713 14691 14802 14814 14802 14808 15897 1586 ⁺ 15963 15972 15916 15925 15928 15923 15963 16025 ⁺ 15963 15972 17027 1704 17125 17	JE	12465	12470	12476
² H _{srz} 12531 12535 12516 12632 12610 12625 12673 12681 12678 12705 12701 12730 ⁴ F ₇₇₂ 13389 13394 1368 13409* 13441 13464 13493 13433 13463 13529 13529 13528 ⁴ S ₃₂₂ 13535 13535 13536 ⁴ F ₇₇₂ 14665 14712 14663 13529 13529 13528 ⁴ S ₃₂₂ 13535 13535 ¹ F ₈₇₂ 14645 14657 14759* 17713 14661 14759* 17713 14681 14759 17713 14681 14814 14802 14808 ² H ₁₁₁₂ 15860* 15897 15963 15924 15914 15925 15928 15923 15963 15944 15955 16025* 15963 159		12515	12506	12506
Tax 12568 12574 12553 12632 12610 12625 12673 12681 12678 12705 12701 12730 ⁴ F ₇₇₂ 13389 13394 13368 13409* 13441 13464 13493 13443 13466 13535 13535 13536 ⁴ F ₇₇₂ 13529 13529 13535 13535 13536 ⁴ Faz 14645 14657 14759* 17713 14691 14759* 17713 14691 14759 14796 14765 14814 14802 14808 1589 15897 15896 1589 15908 15897 15916 15924 15914 15925 15928 15923 16025* 15963 15972 ² G ₇₂ 17017 17025 17023 1740 17132 17134 17261	² H ₆₇	12531	12535	12516
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	312	12568	12574	12553
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		12632	12610	12625
		12673	12681	12678
		12705	12701	12730
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	⁴ F _{7/2}	13389	13394	13368
13493 13443 13466 13517 13512 13538 13529 13529 13529 13535 13535 13536 14769 14665 14651 14769 14765 14661 14769 14765 14765 14814 14802 14808 14769 14765 14861 14769 14765 14808 14769 14765 14808 14759* 15897 15896 15860* 15897 15896 15916 15924 15914 15925 15928 15923 15963 15944 15955 16025* 15963 15972 2G72 17017 17025 17023 17044 17010 17088 17444 4G82 17251 17257 17242 17325* 17371 17261 17424 4G72 18939 18944 18938		13409*	13441	13464
		13493	13443	13466
*S ₃₂ 13529 13529 13529 13535 *F ₈₂ 14645 14657 14661 14759 17713 14691 14759 17713 14691 14759 17713 14691 14759 17713 14691 14759 17713 14691 14769 14796 14765 14814 14802 14808 *H ₁₁₂ 15860* 15897 15916 15924 15914 15925 15928 15923 15963 15972 17023 17017 17025 17023 17044 17050 17070 1740 17132 1714 *G ₅₆₂ 17251 17257 17325* 17371 17261 1744 17408 17424 *G ₅₇₂ 1939 18944 18938 19024 19040 19014 19053 19053 19478 19483 </th <th></th> <th>13517</th> <th>13512</th> <th>13538</th>		13517	13512	13538
$\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	4S30	13529	13529	13528
 ⁴F_{8/2} 14645 14657 14651 14759 17713 14663 14759 17713 14691 14769 14796 14765 14814 14802 14808 ²H_{11/2} 15860* 15897 15896 15897 15896 15924 15916 15925 15928 15923 15963 15944 15955 16025* 15963 15972 2G_{7/2} 17017 17025 17023 17044 17050 17070 17094 171101 17088 17140 17132 17325* 17371 17261 17257 17242 17325* 17371 17261 17424 4G_{5/2} 18947 19009 18951 19024 19040 19014 19062 19057 19063 19458 19428 19451 19454 19451 19454 19451 19454 19451 19454 19451 19454 19453 19453 19459 19529 2305 23205 23849 23811 23834 4 	- 3/2	13535	13535	13536
π 14666 14712 14663 14759* 17713 14691 14769 14796 14765 14814 14802 14808 2H112 15860* 15897 15896 15889 15908 15897 15914 15925 15928 15923 15923 15963 15944 15955 16025* 15963 16025* 15963 15972 17023 17044 17044 17050 17070 17088 1740 17132 17134 17261 1744 17408 17424 17325* 17371 17261 17261 17261 1744 17408 17424 18938 19024 19009 18951 19063 19024 19040 19014 19063 19455 19461 19433 19537 19490 19537 19490 19529 23205 23205 238	4Fer	14645	14657	14651
14759* 17713 14691 14769 14796 14765 14814 14802 14808 ² H _{11/2} 15860* 15897 15896 15889 15908 15897 15896 15914 15924 15914 15925 15928 15923 15963 15944 15955 16025* 15963 15972 ² G _{7z} 17017 17025 17023 17044 17050 17070 17088 17140 17132 17134 17261 1725* 17257 17242 17325* 1744 17408 17424 17424 ⁴ G _{7z} 18939 18944 18938 18947 19009 18951 19063 19024 19040 19014 19063 19053 19478 19483 19537 19551 19490 19528 19529 ² P ₁₇₂ 23205 23205	- 312	14666	14712	14663
14769 14796 14765 14814 14802 14808 2H112 15860* 15897 15896 15889 15908 15897 15896 15916 15924 15914 15925 15963 15944 15955 15923 15963 15944 15955 16025* 15963 15972 2G772 17017 17025 17023 17070 17094 17101 17088 17140 17132 17134 4G572 17251 17257 17242 17325* 17371 17261 4G772 18939 18944 18938 1951 19009 18951 19024 19040 19014 19063 19428 19434 19503 19478 19483 19528 19528 19528 19537 19490 19528 19529 23205 23205 23205 23205 23205 23205 23205 23205 23		14759*	17713	14691
 ²H_{14/2} ¹⁴⁸¹⁴ ¹⁴⁸⁰² ¹⁴⁸⁰⁸ ^{15860*} ¹⁵⁸⁹⁷ ¹⁵⁸⁹⁶ ¹⁵⁹⁰⁸ ¹⁵⁹¹⁶ ¹⁵⁹²⁴ ¹⁵⁹¹⁶ ¹⁵⁹²⁵ ¹⁵⁹²⁸ ¹⁵⁹⁵³ ¹⁵⁹⁶³ ¹⁵⁹⁶³ ¹⁵⁹⁷² ²G_{7/2} ¹⁷⁰¹⁷ ¹⁷⁰²⁵ ¹⁷⁰²³ ¹⁷⁰⁴⁴ ¹⁷⁰⁵⁰ ¹⁷⁰⁷⁰ ¹⁷⁰⁹⁴ ¹⁷¹¹⁰ ¹⁷⁰⁸⁸ ¹⁷¹⁴⁰ ¹⁷¹³² ¹⁷¹⁴¹ ^{1725*} ¹⁷³⁷¹ ¹⁷²⁶¹ ¹⁷⁴¹⁴ ¹⁷⁴⁰⁸ ¹⁷⁴²⁴ ⁴G₅₇₂ ¹⁸⁹⁴⁷ ¹⁹⁰⁰⁹ ¹⁸⁹⁵¹ ¹⁹⁰²⁴ ¹⁹⁰⁴⁰ ¹⁹⁰⁴⁵ ¹⁹⁴⁶¹ ¹⁹⁴³⁴ ¹⁹⁵³⁷ ¹⁹⁴⁹⁰ ¹⁹⁵²⁸ ¹⁹⁵⁵¹ ¹⁹⁴⁹⁹ ¹⁹⁵²⁹ ²P_{1/2} ²³²⁰⁵ ²³³³¹ ²³⁸³⁴ 		14769	14796	14765
 ²H_{11/2} 15860* 15897 15896 15916 15924 15916 15928 15923 15963 15944 15955 16025* 15963 15972 ²G_{7/2} 17017 17025 17023 17044 17050 17070 17094 17110 17088 17140 17132 17134 ⁴G_{5/2} 17251 17257 17242 17325* 17371 17261 17414 17408 17424 ⁴G_{9/2} 18947 19009 18951 19024 19040 19014 19062 19057 19063 19445 19451 19451 19451 19451 19453 19537 19490 19528 23205 23849 23831 23834 		14814	14802	14808
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	² H _{44/2}	15860*	15897	15896
$\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	••••••	15889	15908	15897
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		15916	15924	15914
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		15925	15928	15923
$\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		15963	15944	15955
² G _{7/2} 17017 17025 17023 17044 17050 17070 17094 17101 17088 17140 17132 17134 ⁴ G _{5/2} 17251 17257 17242 17325* 17371 17261 17414 17408 17424 ⁴ G _{7/2} 18939 18944 18938 19024 19009 18951 19024 19040 19014 19062 19057 19063 ⁴ G _{9/2} 19406 19458 19428 19503 19478 19483 19551 19490 19528 19551 19499 19529 ² P _{1/2} 23205 23205 23753 23771 23768 23849 23831 23834		16025*	15963	15972
σ 17044 17050 17070 17094 17101 17088 17140 17132 17134 4G ₅₆₂ 17251 17257 17242 17325* 17371 17261 1744 17408 17424 4G ₇₇₂ 18939 18944 18938 19024 19009 18951 19024 19040 19014 19062 19057 19063 4G ₉₇₂ 19406 19458 19428 19503 19478 19483 19551 19490 19528 19551 19499 19529 2P ₁₇₂ 23205 23205 23205 23696 23483 23753 23771 23768 23849 23831 23834 23834 13,8	² G ₇₇₂	17017	17025	17023
4 17094 17101 17088 4 17140 17132 17134 4 17251 17257 17242 17325* 17371 17261 17414 17408 17424 4 17414 17408 17424 4 17414 17408 17424 4 17414 17408 17424 4 18939 18944 18938 19024 19009 18951 19062 19057 19063 19062 19057 19063 19062 19057 19063 19503 19458 19428 19503 19478 19483 19537 19490 19528 19551 19499 19529 2 - 23696 23483 23753 23771 23768 23849 23831 23834 - - - - 22,3 13,8	- 112	17044	17050	17070
4G _{5/2} 17140 17132 17134 4G _{5/2} 17251 17257 17242 17325* 17371 17261 4G _{7/2} 18939 18944 18938 19024 19009 18951 19062 19057 19063 4G _{9/2} 19406 19458 19428 19503 19478 19483 19551 19490 19528 19551 19499 19529 2P _{1/2} 23205 23205 23205 23753 23771 23768 23849 23831 23834		17094	17101	17088
${}^{4}G_{5rz}$ 17251 17257 17242 17325* 17371 17261 ${}^{4}G_{7rz}$ 18939 18944 18938 18947 19009 18951 19024 19040 19014 19062 19057 19063 1945 19461 19434 19503 19478 19483 19551 19490 19528 19551 19499 19529 2 23205 23205 23205 2 23696 23483 23753 23771 23768 23849 23831 23834		17140	17132	17134
$\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c } \hline & & & & & & & & & & & & & & & & & & $	4Gen	17251	17257	17242
$\begin{tabular}{ c c c c c c } 4 \mathbf{G}_{7/2}$ & 17414 & 17408 & 17424 \\ 18939 & 18944 & 18938 \\ 18947 & 19009 & 18951 \\ 19024 & 19009 & 18951 \\ 19062 & 19057 & 19063 \\ 19062 & 19057 & 19063 \\ 19465 & 19458 & 19428 \\ 19445 & 19461 & 19434 \\ 19503 & 19478 & 19483 \\ 19537 & 19490 & 19528 \\ 19551 & 19499 & 19529 \\ $2\mathbf{P}_{1/2}$ & 23205 & 23205 & 23205 \\ $2\mathbf{D}_{5/2}$ & $-$ & 23696 & 23483 \\ 23753 & 23771 & 23768 \\ 23849 & 23831 & 23834 \\ \hline & & & & & \\ \hline & & & & & \\ \hline $\mathbf{\sigma}$ & $& $22,3$ & $13,8$ \\ \hline \end{tabular}$	- 512	17325*	17371	17261
4G7/2 18939 18944 18938 18947 19009 18951 19024 19040 19014 19062 19057 19063 19458 19428 19445 19461 19434 19503 19478 19483 19537 19490 19528 19551 19499 19529 23205 232		17414	17408	17424
$\begin{tabular}{ c c c c c c c c } \hline & & & & & & & & & & & & & & & & & & $	⁴ G70	18939	18944	18938
$\begin{tabular}{ c c c c c c } & & & & & & & & & & & & & & & & & & &$	- 112	18947	19009	18951
 ⁴G_{9/2} ¹⁹⁰⁶² ¹⁹⁰⁵⁷ ¹⁹⁰⁶³ ¹⁹⁴⁵⁸ ¹⁹⁴²⁸ ¹⁹⁴⁴⁵ ¹⁹⁴⁶¹ ¹⁹⁴³⁴ ¹⁹⁵⁰³ ¹⁹⁴⁷⁸ ¹⁹⁴⁸³ ¹⁹⁵³⁷ ¹⁹⁴⁹⁰ ¹⁹⁵²⁸ ¹⁹⁵⁵¹ ¹⁹⁴⁹⁹ ¹⁹⁵²⁹ ²P_{1/2} ²23205 ²23205 ²23753 ²3771 ²3768 ²3849 ²3831 ²3834 		19024	19040	19014
 ⁴G_{9/2} ¹⁹⁴⁰⁶ 19458 19428 19445 19461 19434 19503 19478 19483 19537 19490 19528 19551 19499 19529 23205 23205 23205 23205 23205 23753 23771 23768 23834 23834 3 4 4<		19062	19057	19063
19445 19461 19434 19503 19478 19483 19537 19490 19528 19551 19499 19529 2P12 23205 23205 2D52 23696 23753 23771 23768 23849 23831 23834	⁴ G _{9/2}	19406	19458	19428
² P _{1/2} 19503 19478 19483 ² P _{1/2} 23205 19490 19529 ² D _{5/2} 23696 23483 23753 23771 23768 23849 23831 23834 σ 22,3 13,8	- 3/2	19445	19461	19434
² P _{1/2} 19537 19490 19528 ² D _{5/2} 23205 23205 23205 ² D _{5/2} 23696 23483 23753 23771 23768 23849 23831 23834 σ 22,3 13,8		19503	19478	19483
² P _{1/2} ² D _{5/2} ² D _{5/2} ¹⁹⁵⁵¹ ¹⁹⁴⁹⁹ -23205 23205 23205 23205 23205 23205 23205 23205 23205 23205 23205 23205 23205 23205 23205 23483 23753 23771 23768 23831 23834 		19537	19490	19528
² P _{1/2} 23205 23205 23205 ² D _{5/2} 23696 23483 23753 23771 23768 23849 23831 23834 σ 22,3 13,8		19551	19499	19529
² D _{5/2} - 23696 23483 23753 23771 23768 23849 23831 23834 σ 22,3 13,8	² P _{1/2}	23205	23205	23205
23753 23771 23768 23849 23831 23834 σ 22,3 13,8	² D ₅₀		23696	23483
23849 23831 23834 σ 22,3 13,8	- 5/2	23753	23771	23768
σ 22,3 13,8		23849	23831	23834
σ 22,3 13,8				
σ22,3 13,8				
	σ		22,3	13,8

Примечание: *- уровни, исключенные из процедуры минимизации.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Wybourne B.G. Spectroscopic Properties of Rare Earths. New York, London, Sydney J.Willey & Sons.Inc., 1965. 235 p.
- Корниенко А.А., Дунина Е.Б., Янкееич В.Л. Гамильтониан кристаллического поля в приближении сильного конфигурационного взаимодействия // ЖПС, 1996. Т.63, вып.6. С. 1003-1008.
- 3. Давыдов А. С. Квантовая механика. М.: Физматгиз, 1973. 217 с.
- Еремин М.В. Вторичное квантование и эффекты наложения конфигураций с переносом заряда в парамагнитных центрах / В сб. «Парамагнитный резонанс». Казань: из-во КГУ, 1984. Вып. 20. С. 84-108.
- Корниенко А.А., Дунина Е.Б. Зависимость штарковской структуры от энергии мультиплетов // Письма в ЖЭТФ, 1994. Т 59, вып.6 С 385-388.
- Singh B.P., Sharma K.K., Minhas I.S. Analysis of the optical spectra of Nd³⁺ and Pr³⁺ in PbWO₄ single crystal // J. Phys. C: Solid State Phys., 1986. Vol.19. P.6655-6663.
- Esterowitz L., Bartoli F.J., Allen R.E., Wortman D.E., Morrison C.A., Leavitt R.P. Energy levels and line intensities of Pr³⁺ in LiYF₄ // Phys. Rev. 1979. Vol.19, № 12. P. 6442-6455
- 8 Moune O.K., Dexpert-Ghys J., Piriou B., Alves M.G., Faucher M.D. Electronic structure of Pr³⁺ and Tm³⁺ doped LiYO₂ // J Alloys and Compounds. 1998. Vol.275-277. P. 258-263.

SUMMARY

The comparative analysis of several crystal field models for Nd^{3+} in $PbWO_4$ is carried out. The crystal field Hamiltonians in the approximation weak, intermediate and strong configuration interactions are considered. The parameters of intermediate and strong configuration interaction Hamiltonians depend on the energy of multiplets and the parameters of one-electron Hamiltonian are constants. This distinction is basic and allows in the intermediate approximation to achieve on 38 % of the best description of a spectrum, than in one-electron approximation.