

### Глава 3.

#### Кристаллическое поле в силикатах.

Силикатные соединения занимают первое место по своей распространенности в природе. Основу их составляют молекулярные группировки  $[Si_nO_m]$ , которые могут либо быть выделены в изолированные, островные комплексы, либо связываться между собой в слои, цепочки, образовывать сложные трехмерные структуры [59]. Кроме устойчивых молекулярных анионов в силикатных кристаллах могут присутствовать катионы щелочных, щелочноземельных, редкоземельных элементов [71], ионы элементов группы железа, актиноиды. Поэтому, кристаллы силикатов являются уникальным объектом для изучения свойств ПИ в кристаллах, являясь матрицей-основой практически для всех элементов периодической системы. Широкое их применение в традиционных областях, где используются активированные диэлектрические кристаллы затруднялось трудностью в осуществлении синтеза и сильной загрязненностью природных образцов. Кроме того, обычная низкая точечная симметрия в этих кристаллах делает их крайне неудобным объектом для теоретического и экспериментального исследования. Обычно используемые представления и приемы, основанные на ионной или ковалентной моделях кристалла не могут быть прямо распространены на эти ионно-ковалентные соединения. Однако, в последнее время активированные переходными ионами силикатные кристаллы являются одним из самых перспективных материалов для квантовой электроники [63,65,97]. Соактивированные одновременно ионами переходных и редкоземельных элементов данные кристаллы

позволяют реализовать принципиально новые режимы лазерной генерации согласно схеме, предложенной в [78]. В настоящее время нет работ по расчету характеристик данных материалов, хотя накоплено большое количество экспериментальных данных. В данной главе развитый в главе 2 метод расчета параметров КП в гетеродесмических соединениях используется с целью апробации модели для расчета положений штарковских уровней энергии редкоземельных (РЗ) ионов в  $Y_2SiO_5$  и уровней энергии ионов группы железа в  $Mg_2SiO_4$ .

### 3.1. Штарковская структура спектров $Nd^{3+}$ и $Yb^{3+}$ в $Y_2SiO_5$ .

Монокристаллы  $Y_2SiO_5$  принадлежат к моноклинной сингонии (пространственная группа  $C_{2h}^6 - I2/c [60]$ ). Координаты атомов в формульной единице в системе координат, параллельной базисным векторам кристаллической решетки приведены в таблице 3.1 [60]. Параметры элементарной ячейки:  $a=10.41\text{\AA}$ ,  $b=6.721\text{\AA}$ ,  $c=12.49\text{\AA}$ ,  $\beta=102^\circ 39'$ . В элементарную ячейку входят 8 формульных единиц, координаты атомов решетки получаются из таблице 3.1 применением операций размножения:

$$\left. \begin{array}{ccc} \bar{x} & \bar{y} & \bar{z} \\ -\bar{x} & \bar{y} & -\bar{z} \\ 1/2-\bar{x} & -\bar{y} & -\bar{z} \\ 1/2+\bar{x} & -\bar{y} & \bar{z} \end{array} \right\} + \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \end{bmatrix} + (hkl). \quad (3.1)$$

Введем декартову систему координат, ось X направим вдоль оси a, ось Y - параллельно кристаллографической оси симметрии 2 порядка b, ось Z - перпендикулярно осям X и Y. Тогда, координаты

Таблица 3.1.

Координаты атомов в формульной единице  $Y_2SiO_5$ ,  
выраженные в долях параметров элементарной ячейки.

	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Y1	0.056	0.378	0.141
Y2	0.179	-0.257	-0.037
Si	0.123	-0.093	0.181
O1	0.050	-0.287	0.118
O2	0.196	-0.002	0.089
O3	0.218	-0.157	0.298
O4	0.013	0.071	0.200
O5	0.132	0.398	-0.015

Таблица 3.2.

Координаты атомов кислорода, образующих ближайшее окружение позиций ионов иттрия в  $Y_2SiO_5$  (в ангстремах).

Позиция Y1				
	X	Y	Z	R
04	-0.609	-2.064	0.719	2.27
05	1.218	0.134	-1.901	2.26
03	2.185	-0.235	0.744	2.32
01	.001	2.251	-0.280	2.27
05	-1.612	0.134	-1.535	2.23
04	1.140	0.342	1.947	2.28

Позиция Y2				
	X	Y	Z	R
01	-1.767	-0.202	1.889	2.59
02	-0.168	1.714	1.536	2.31
05	-0.549	-2.319	0.268	2.40
01	-2.162	-0.202	-0.987	2.39
02	1.444	1.741	-0.634	2.35
05	1.825	-0.948	0.634	2.15
03	0.858	-0.578	-2.011	2.26

атомов в декартовой системе получаются применением соотношений:

$$\begin{cases} x = a\bar{x} - c\sin(12.65)*\bar{z} \\ y = b\bar{y} \\ z = c*\cos(12.65)*\bar{z} \end{cases}$$

Атомы иттрия занимают 2 неэквивалентные кристаллографические позиции (Y1 и Y2) с триклинной локальной симметрией  $C_1$ . Кремний и атомы кислорода также занимают позиции с симметрией  $C_1$ , четыре атома кислорода (O1-O4) в молекуле  $Y_2SiO_5$  образуют искаженный кремниевый тетраэдр  $[SiO_4]^{4-}$  - молекулярный ион. В ближайшее окружение ионов  $Y^{3+}$  входят как связанные в МК атомы кислорода, так и свободные (O5). Геометрические характеристики ближайшего окружения позиций Y1 и Y2 приведены в таблиц 3.2.

Примесные РЗ ионы замещают в решетке  $Y_2SiO_5$  ионы иттрия в обеих позициях [76]. Спектральные и генерационные свойства лазерных элементов на основе  $Y_2SiO_5:Nd$  были впервые изучены в [61]. Более детально штарковская структура спектров  $Nd^{3+}$  и характеристики оптических переходов были изучены в [62-63]. Энергии штарковских подуровней основного и первого возбужденного мультиплетов ионов  $Yb^{3+}$  в  $Y_2SiO_5$  в двух неэквивалентных позициях, полученные из анализа температурной зависимости спектров поглощения и из спектров люминесценции при селективном возбуждении, представлены в [91].

Проведем расчет штарковской структуры ионов  $Nd^{3+}$  и  $Yb^{3+}$  с помощью методики, развитой в главе 2. Первым этапом является расчет волновых функций молекулярного комплекса  $[SiO_4]^{4-}$ . Волновые функции комплекса получены с использованием программы MONSTERGAUSS-81 [31,77], которая является одним из вариантов

программ серии GAUSSIAN, описанных в главе 1. Расчет молекулярных орбиталей в минимальном базисе СТО-3ГФ был выполнен для одного из восьми комплексов в элементарной ячейке с реальными координатами атомов в решетке  $Y_2SiO_5$ ; волновые функции остальных семи комплексов в элементарной ячейке получены в результате применения операций симметрии пространственной группы кристалла (3.1).

Величины зарядов атомов комплекса, вычисленные по Малликену, равны:  $q(Si)=0.55e$ ,  $q(O_i)\approx -1.14e$  ( $i=1-4$ ). Эти величины, как и заряды ионов иттрия ( $+3e$ ) и кислорода ( $q(O_5)=-2e$ ), были использованы при вычислении параметров  $V_{pq}^k$  поля точечных зарядов по формулам (1.29), (1.31)–(1.33). Константы экранирования Штернхаймера равны [47]:

$$\sigma_2(Nd^{3+})=0.792, \quad \sigma_2(Yb^{3+})=0.532 .$$

Моменты радиальной плотности (в ат.ед.) взяты из [35]:

$$Nd^{3+}: \quad \langle r^2 \rangle = 1.001, \quad \langle r^4 \rangle = 2.401, \quad \langle r^6 \rangle = 12.396;$$

$$Yb^{3+}: \quad \langle r^2 \rangle = 0.613, \quad \langle r^4 \rangle = 0.960, \quad \langle r^6 \rangle = 3.104 .$$

Рассчитанная заселенность 2s-орбитали кислорода в МК равна 1.9, поэтому вкладом от смешения 2s- и 2p-орбиталей лигандов можно пренебречь. Функции "амплитуд" заселенностей 2p-орбиталей (2.15), (2.19)–(2.20) для лигандов РЗ иона в позиции Y2 приведены в таблице 3.3. Интегралы перекрывания TR- $O^{2-}$  аппроксимированы формулой:  $S=S_0 e^{-\alpha R}$ , параметры которой взяты из [54] (в ат.ед.):

	$S_{\sigma O}$	$S_{\pi O}$	$S_{sO}$	$\alpha_{\sigma}$	$\alpha_{\pi}$	$\alpha_s$
$Nd^{3+}$ :	0.3456	0.3975	0.6582	0.6753	0.7637	0.805
$Yb^{3+}$ :	0.3871	0.7642	1.7067	0.7972	1.0383	1.215

Значения феноменологического параметра G определялись из

Таблица 3.3.

Значения амплитуд заселенностей для  
позиции Y2.

атом	$n_{\alpha^2}$	$n_{\beta^2+\gamma^2}$	$n_{\alpha\beta}$	$n_{\alpha\gamma}$	$n_{\beta\gamma}$
01	1.875	3.315	0.074	0.122	-0.312
02	1.894	3.134	0.171	-0.113	0.335
05	2.000	4.000	0.000	0.000	0.000
01	1.650	3.340	-0.125	0.313	0.162
02	1.429	3.600	-0.332	0.152	0.066
05	2.000	4.000	0.000	0.000	0.000
03	1.673	3.298	-0.340	0.008	0.006

сравнения вычисленного полного расщепления основного мультиплета РЗ иона с измеренной величиной. При вычислении элементов секулярной матрицы использовались следующие соотношения для матричных элементов:

$$\langle JJ_Z | H | J' J'_Z \rangle = \begin{cases} B_p^k / a_{p0} \langle JJ_Z | C_p^0 | J' J'_Z \rangle & k=0 \\ B_p^k * (-1)^k / a_{pk} \langle JJ_Z | C_p^k | J' J'_Z \rangle + & k>0, \text{ при } J_Z > J'_Z \\ + B_p^{-k} * (-1)^{k+1} * i / a_{pk} \langle JJ_Z | C_p^{-k} | J' J'_Z \rangle & \end{cases}$$

$$\langle JJ_Z | H | J' J'_Z \rangle = \begin{cases} B_p^k / a_{p0} \langle JJ_Z | C_p^0 | J' J'_Z \rangle & k=0 \\ B_p^k * a_{pk}^k \langle JJ_Z | C_p^{-k} | J' J'_Z \rangle + & k>0, \text{ при } J_Z < J'_Z \\ + B_p^{-k} * i / a_{pk} \langle JJ_Z | C_p^k | J' J'_Z \rangle & \end{cases}$$

$$\langle JJ_Z | C_p^k | J' J'_Z \rangle = C_{J' J'_Z}^{JJ_Z} p_k * \frac{\langle J || C_p || J' \rangle}{(2J+1)^{1/2}}$$

где  $C_{J' J'_Z}^{JJ_Z} p_k$  - коэффициент Клебша-Гордана. Приведенные

матричные элементы  $\langle J || C_p || J' \rangle$ , вычисленные на функциях свободных ионов без учета  $J-J'$  смешивания приведены в [36].

Получаемая комплексная матрица является эрмитовой, т.е. имеет только действительные собственные значения. Для ее диагонализации удобно перейти к соответствующей действительной матрице удвоенной размерности:

$$A+iB \longrightarrow \begin{pmatrix} A & -B \\ B & A \end{pmatrix},$$

имеющей те же собственные значения.

В результате, для описания спектров ионов иттербия в обеих



позициях оказалось возможным использовать одно и то же значение  $G=11$ , согласующееся с оценками этого параметра при анализе кристаллического поля в ионных кристаллах [8]. Сопоставление результатов расчета с данными измерений для ионов неодима показало, что пренебрежение локальной деформацией может быть частично компенсировано использованием различных величин параметра  $G$  в разных позициях:  $G(\text{Nd}1)=3.4$  и  $G(\text{Nd}2)=4.5$ . Расщепления мультиплетов  ${}^2F_{7/2}$ ,  ${}^2F_{5/2}$  ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и  ${}^4I_{9/2}$  ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в кристаллическом поле были вычислены без учета  $J$  смешивания, результаты расчетов в сравнении с экспериментальными данными представлены в таблице 3.4. Расчет в рамках модели обменных зарядов с параметром  $G=4$  дает намного хуже согласующиеся с экспериментом значения: для  $\text{Nd}1$  энергии штарковских подуровней основного мультиплета (0,44,179,433,601).

Таким образом, введение одного подгоночного параметра  $G$  вместо 27 параметров кристаллического поля позволяет достаточно хорошо описать штарковскую структуру спектров ионов  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  в оксисиликате иттрия. Результаты вычислений штарковской структуры возбужденных мультиплетов ионов  $\text{Nd}^{3+}$  согласуются с данными измерений [62] несколько хуже, чем в основном мультиплете, что может быть связано и с погрешностями в экспериментальном разделении спектральных линий, отвечающих различным центрам. Отметим, что описание спектра центров в позиции  $\text{Y}2$  несколько лучше, чем в позиции  $\text{Y}1$ , поскольку релаксация решетки вблизи этих центров (с большим средним расстоянием  $\text{Y}2-\text{O}_1$ ) меньше. Используемые в расчете штарковских расщеплений параметры кристаллического поля, полученные в рамках введенной в главе 2

Таблица 3.4.

Штарковская структура уровней энергии ионов  $\text{Yb}^{3+}$   
и  $\text{Nd}^{3+}$  в кристалле  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  ( $\text{см}^{-1}$ ).

уровень	Yb1		Yb2	
	эксперимент	теория	эксперимент	теория
${}^2\text{F}_{5/2}$	558	587	420	467
	238	216	202	227
	(10508) 0	0	(10435) 0	0

уровень	Yb1		Yb2	
	эксперимент	теория	эксперимент	теория
${}^2\text{F}_{7/2}$	723	730	576	583
	427	446	337	330
	283	267	225	212
	0	0	0	0

уровень	Nd1		Nd2	
	эксперимент	теория	эксперимент	теория
${}^4\text{I}_{9/2}$	472	475	472	466
	354	364	357	360
	216	166	229	220
	66	55	88	82
	0	0	0	0

Таблица 3.5.

Параметры кристаллического поля  $B_p^k$  в  $Y_2SiO_5$  (в  $cm^{-1}$ ).

p	k	Yb1	Yb2	Nd1	Nd2	$B_{pq}^k(Nd2)$
2	0	189	79	143	-178	-105
2	1	42	155	0	186	223
2	-1	-606	-148	-515	246	20
2	2	267	313	198	131	39
2	-2	59	-68	48	-307	-223
4	0	-26	3	45	7	11
4	1	-655	-692	-1057	-1200	-640
4	-1	306	570	463	1020	568
4	2	766	28	1224	93	70
4	-2	-118	-171	-191	-319	-168
4	3	1148	1128	1870	2107	1216
4	-3	318	-1460	475	-2463	-1418
4	4	623	24	983	74	46
4	-4	-269	-546	-405	-955	-543
6	0	-15	-3	-24	-6	-1
6	1	-94	41	-160	84	41
6	-1	-90	-135	-136	-262	-89
6	2	109	-18	166	-40	-18
6	-2	-35	-50	-47	-85	-10
6	3	-232	-158	-371	296	-123
6	-3	-78	160	-139	-338	115
6	4	109	86	173	154	32
6	-4	-51	72	-74	141	48
6	5	136	-380	186	-659	-264
6	-5	-418	15	-717	57	-74
6	6	-17	-115	-22	-201	-89
6	-6	17	9	37	28	24

модели, приведены в таблице 3.5. По-видимому, квадрупольная составляющая кристаллического поля, определяемая параметрами  $V_{2q}^k$ , в которые существенные вклады могут вносить возникающие в результате подмешивания к 2p-орбиталям кислорода возбужденных 3s-состояний мультипольные моменты электронной плотности удаленных от РЗ иона атомов, занижена. Вычисленное расщепление мультиплета  ${}^4F_{3/2}$ , зависящее только от параметров  $V_2^k = V_{2q}^k + V_{2s}^k$ , составляет  $88 \text{ см}^{-1}$ , а измеренное в [62] -  $175 \text{ см}^{-1}$ . Отметим, что существенное влияние на квадрупольные компоненты оказывает локальная деформация, поскольку происходит взаимная компенсация больших по абсолютной величине и разных по знаку вкладов. Так для  $V_2^0$  имеем вклады от ближайшего окружения позиции Y1 (в  $\text{см}^{-1}$ ):  
01 = 260, 02 = 206, 05 = 322, 01 = -276, 02 = -464,  
05 = -1800, 03 = 914.

Рассчитанные в соответствии с (2.12)-(2.13) вклады обменных диполей и обменных квадруполь в параметры кристаллического поля по абсолютной величине не превышают  $20 \text{ см}^{-1}$ . Как видно из таблицы 3.5, вклады обменных и точечных зарядов во все параметры  $V_p^k$  сравнимы по величине.

Отметим, что, поскольку вычисления параметров кристаллического поля выполнены в кристаллографической системе координат, полученные волновые функции штарковских подуровней могут быть использованы для интерпретации спектров ЭПР и расчета ориентационных зависимостей излучения - излучательного времени жизни и коэффициентов ветвления.

### 3.2. Спектральные характеристики ионов группы железа в $Mg_2SiO_4$ .

Получение в конце 80-х годов лазерной генерации в ближнем ИК-диапазоне на кристаллах хром-активированного форстерита -  $Mg_2SiO_4:Cr$  [65] стимулировало интерес исследователей к кристаллическим силикатам как потенциальным лазерным средам. Однако, до настоящего времени ни природа лазерных центров, ни спектрально-люминесцентные свойства  $Mg_2SiO_4:Cr$  не являются до конца установленными. Экспериментальному исследованию данных свойств посвящено значительное количество работ (см. например [65]-[68]), однако, оно осложняется перекрытием спектральных полос, принадлежащих различным центрам, разделение которых и установление природы связано со значительными трудностями. Попытки феноменологического описания спектров с помощью параметров кубического кристаллического поля без учета низкосимметричных составляющих дают не имеющие физического смысла значения параметров (отметим необоснованно низкое значение параметра межэлектронного взаимодействия  $B=695\text{см}^{-1}$  для  $Cr^{3+}$  в [65] в то время как соответствующее значение для корунда, имеющего значительно меньшее расстояние ПИ-лиганд  $B=918\text{см}^{-1}$  [35]). Поэтому применение теории главы 2 [97] имеет принципиальное значение для интерпретации спектров данной системы.

Кристаллы  $Mg_2SiO_4$  орторомбические с пространственной группой симметрии  $R\bar{3}m$  [69]. Координаты атомов, входящих в состав формульной единицы приведены в таблице 3.6. Параметры элементарной ячейки:  $a=4.762\text{Å}$ ,  $b=10.225\text{Å}$ ,  $c=5.994\text{Å}$ . В

Таблица 3.6.

Координаты базисных атомов в решетке форстерита  
(в долях параметров элементарной ячейки).

	x/a	y/b	z/c
Mg1	0.0000	0.0000	0.0000
Mg2	0.9897	0.2774	0.2500
Si	0.4269	0.0943	0.2500
O1	0.7658	0.0919	0.2500
O2	0.2799	-0.0522	0.2500
O3	0.2781	0.1635	0.0343
O4	0.2781	0.1635	0.4657

элементарную ячейку входит 4 формульных единицы, координаты атомов решетки получаются из приведенных в таблице 3.6 применением следующих операций размножения:

$$\text{для Mg1} \quad \left. \begin{array}{ccc} x & y & z \\ 1/2+x & 1/2+y & z \\ 1/2+x & 1/2+y & 1/2+z \\ 0 & 0 & 1/2+z \end{array} \right\} + (hkl)$$

$$\text{для остальных} \\ \text{атомов решетки} \quad \left. \begin{array}{ccc} x & y & z \\ 1/-x & 1/2+y & z \\ 1/+x & 1/2-y & -z \\ -x & -y & -z \end{array} \right\} + (hkl)$$

Координаты атомов из ближайшего окружения позиций Mg1 (точечная симметрия  $C_1$ ) и Mg2 (точечная симметрия  $C_2$ ) приведены в Таблице 3.7. Оси координат параллельны кристаллографическим осям a, b, c; начало отсчета при расчетах для разных позиций находится на соответствующем ионе  $Mg^{2+}$ . Значения зарядов атомов и волновые функции атомов комплекса  $[SiO_4]^{4-}$  получены с помощью метода Хартри-Фока:

$$q(S1)=0.53, \quad q(O1)=-1.12, \quad q(O2)=q(O3)=-1.14, \quad q(O4)=-1.13.$$

Интегралы перекрывания  $Cr^{3+}-O^{2-}$  аппроксимировали формулами:

$$\begin{aligned} S_s &= -0.838 \cdot \exp(-1.327 \cdot R), \\ S_\sigma &= 1.805 \cdot \exp(-1.769 \cdot R), \\ S_\pi &= 3^{1/2}/2 \cdot S_\sigma \end{aligned}$$

где  $S_s = \langle 3d0 | 2s \rangle$ ,  $S_\sigma = \langle 3d0 | 2p0 \rangle$ ,  $S_\pi = \langle 3d1 | 2p1 \rangle$ , R - расстояние

Таблица 3.7.

Координаты атомов кислорода, образующих ближайшее окружение позиций ионов магния в  $Mg_2SiO_4$  (в ангстремах).

Позиция Mg1				
	X	Y	Z	R
01	-1.115	0.939	1.498	2.09
02	1.332	-0.534	1.498	2.07
03	1.324	1.671	0.206	2.14
01	1.115	-0.939	-1.498	2.09
02	-1.332	0.534	-1.498	2.07
03	-1.324	-1.671	-0.206	2.14

Позиция Mg2				
	X	Y	Z	R
01	-1.066	-1.897	0.000	2.177
03	1.373	-1.165	-1.293	2.217
04	1.373	-1.165	-1.293	2.217
02	1.097	1.742	0.000	2.059
03	-1.008	0.604	-1.704	2.07
04	-1.008	0.604	1.704	2.07



ион-лиганд в ангстремах.

Результаты расчета с использованием одного и того же значения единственного параметра теории  $G=18$ , определенного на основе сравнения средних значений компонент уровней  ${}^4T_2$  и  ${}^4T_1$  с максимумами полос поглощения [65-68], для обеих позиций магния приведены в Таблице 3.8. На основе полученного набора параметров кристаллического поля  $V_p^k$  были рассчитаны штарковские компоненты мультиплетов  ${}^4F$  и  ${}^4P$ . Среднее расстояние между мультиплетами - 15В. Значение  $V=825\text{см}^{-1}$ , соответствующее среднему расстоянию хром-кислород в форстерите взято из работы [20], где приведены значения  $V$ , полученные на основе неэмпирических расчетов комплексов  $[\text{CrO}_6]^{9-}$  для ряда расстояний хром-кислород. Матричные элементы гамильтониана вычислялись с использованием следующих приведенных матричных элементов  $\langle L||C_p||L' \rangle$  ( $C_p^k$  - неприводимый тензорный оператор):

$$\begin{aligned} \langle 3||C_2||3 \rangle &= 6/(105)^{1/2} ; & \langle 3||C_4||3 \rangle &= (22/7)^{1/2} ; \\ \langle 1||C_2||1 \rangle &= -(6/5)^{1/2} ; & \langle 1||C_4||1 \rangle &= 0 ; \\ \langle 3||C_2||1 \rangle &= -(48/35)^{1/2} ; & \langle 1||C_4||1 \rangle &= -(4/7)^{1/2} . \end{aligned}$$

В таблице 3.9 приведены рассчитанные с учетом межмультиплетного взаимодействия значения штарковского расщепления мультиплетов  ${}^4F$  и  ${}^4P$ . В таблице использованы обозначения уровней, соответствующие кубическому полю для удобства интерпретации. Видно, что расщепление уровня  ${}^4T_2$  в поле низкой симметрии для позиции Mg2 составляет около  $4000\text{см}^{-1}$ , в то время как для позиции Mg1 - примерно  $1500\text{см}^{-1}$ . Поскольку излучательные переходы при люминесценции происходят с нижней компоненты уровня  ${}^4T_2$ , то при примерно одинаковом стоксовом

Таблица 3.8.

Параметры кристаллического поля для  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (в  $\text{см}^{-1}$ ).

		позиция Mg1			позиция Mg2		
p	k	$B_{pq}^k$	$B_{psq}^k$	$B_{psM}^k$	$B_{pq}^k$	$B_{psq}^k$	$B_{psM}^k$
2	0	-955	2057	243	698	1211	31
2	1	2735	12063	-731	0	0	0
2	-1	4814	13430	193	0	0	0
2	2	3206	4855	-306	-692	-3677	-1505
2	-1	-344	-594	1019	854	1818	103
4	0	-189	-1384	160	-3	-220	-124
4	1	-67	-452	608	0	0	0
4	-1	-67	-452	-668	0	0	0
4	2	957	9009	-463	782	7358	-556
4	-2	-2033	-18895	844	-1732	-1653	259
4	3	1309	14292	1922	0	0	0
4	-3	974	-108	-1235	0	0	0
4	4	-1152	-10552	115	-1033	-9706	-302
4	-4	-854	-7812	129	-1141	-10714	115

Таблица 3.9.

Уровни энергии ионов хрома в форстерите (в  $\text{см}^{-1}$ ).

	${}^4A_2$	${}^4T_2$	${}^4T_1$	${}^4T_1$
Cr1		15019	24143	34578
	0	15775	25006	38180
		16589	27894	41884
Cr2		12667	21478	30894
	0	15889	23369	36106
		16638	26422	37942

сдвиге максимум люминесценции ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в позиции Mg2 будет расположен дальше в ИК-области примерно на  $2500\text{см}^{-1}$  по сравнению с максимумом для ионов хрома в позиции Mg1, что согласуется с экспериментальными данными [68]. Подчеркнем, что такое различие связано, в основном, с различием координат атомов из кристаллического окружения ионов хрома. В ионных кристаллах вследствие релаксации решетки при внедрении примесного иона образуется сходное для различных кристаллов ближайшее окружение ионов хрома. Разница расстояний ион-лиганд, как правило, уменьшается. Поэтому большое значение низкосимметричных составляющих кристаллического поля маловероятно. В силикатных системах связь внутри кремнийкислородных комплексов намного устойчивее связи катионов с атомами из ближайшего окружения, что подтверждается близостью межатомных расстояний внутри молекулярных силикатных комплексов как для различных силикатов редкоземельных элементов, так и для силикатов щелочных элементов. В результате, релаксация решетки в силикатах, связанная с изменением межатомных расстояний внутри молекулярных анионов меньше, что может приводить к большим значениям расщепления уровней. За счет этого возможно расширение спектрального диапазона люминесценции и стимулированного излучения. Данный вывод нашел свое подтверждение в проведенных недавно исследованиях [97] хромдиопсида ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Cr}$ ), где обнаружена люминесценция ионов хрома  $\text{Cr}^{3+}$  в области 750–1300 нм с максимумом в районе 1 мкм.