

РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ИОНОВ
РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ В КРИСТАЛЛАХ

А. К. Герасюк и Н. В. Старостин

На основе процедуры Хартри—Фока с дополнительным потенциалом построены кристаллические модифицированные волновые функции ряда трехзарядных редкоземельных ионов TR^{3+} в кристаллах CaF_2 и LaF_3 .

Расчетам электронной структуры свободных редкоземельных ионов посвящен к настоящему времени ряд работ [1, 2]. Знание одноэлектронных энергий связи, радиальных волновых функций, параметров Слэтера—Кондона и других параметров, характеризующих электронную структуру лантаноидов, весьма существенно как в задачах атомной спектроскопии, так и при анализе спектров примесных редкоземельных ионов в кристаллах, играющих большую роль в лазерной спектроскопии [3]. При внедрении иона в кристалл его электронная плотность претерпевает изменения по сравнению со свободным состоянием.

До сих пор в конкретных расчетах этим обстоятельством обычно пренебрегали, считая изменения малыми. Тем самым волновые функции свободного иона (ФСИ) признавались хорошим приближением для описания электронной структуры иона в кристалле. Вместе с тем деформирующее влияние поля точечной решетки на радиальные части волновых функций редкоземельных ионов может оказаться существенным прежде всего для электронов внешних оболочек, когда энергия Маделунга сравнима с энергией связи. Например, для примесного редкоземельного иона во флюорите энергия Маделунга составляет величину ~ 20 эВ, тогда как энергия связи $4f$ -электронов в свободных ионах равна 40 — 50 эВ. Поэтому сферически-симметричный кристаллический потенциал, модифицируя электрон-электронное отталкивание, должен приводить к изменению электронной плотности валентных электронов.

Рядом авторов предпринимались попытки модифицировать волновые функции примесного иона в кристалле. Пионерской в этом направлении следует, по-видимому, считать работу Петрашень с сотрудниками [4], в которой удалось достичь удовлетворительного описания поляризуемости и диамагнитной восприимчивости щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК). Развитие и конкретные применения этого метода отражены в [5]. Позже был предложен [6] другой, основанный на технике функций Грина, метод расчетов с учетом кристаллического потенциала. К сожалению, численные расчеты этим методом выполнены не были. Наиболее последовательным, однако, представляется подход, предложенный в [7], согласно которому модификация волновых функций примесного иона осуществляется путем решения многоэлектронной задачи в рамках метода Хартри—Фока с добавочным потенциалом, аппроксимирующим кристаллический. При этом кристалл моделируется равномерно заряженной сферой, постоянный потенциал внутри которой V_0 равен потенциалу Маделунга V_M , а заряд на сфере q_0 выбирается из условия электронейтральности равным по величине и противоположным по знаку заряду замещаемого иона. Тогда радиус

Таблица 1
Влияние параметров аппроксимирующего потенциала на электронную структуру примеси
(на примере иона Ce^{3+})

$-V_0$	τ_0	q_0	$-E_{nl}$	$-\varepsilon_{nl}$	$\langle r^2 \rangle_{nl}$	$\langle r^4 \rangle_{nl}$	$\langle r^6 \rangle_{nl}$	Δ	δ
—	—	—	8565.629800 8565.878969	3.077468 2.241454	1.172 5.637	3.082 49.261	15.548	69.29	—
0.7343	15.00 4.08	11.02	8525.492437	0.772854	5.537	49.261	—	—	—
		3.00	8525.494986	0.777285	5.849546	56.099817	—	—	—
—	2.72	2.00	8525.846777 8525.560217	1.651288 0.859558	1.179 7.350	3.214 98.919	18.028	62.89	6.40
		1.40	8526.174309 8525.941977	1.810665 1.108135	1.193 7.996	3.475 110.477	21.534		
0.8000	1.91	1.53	8522.570013 8522.374420	1.699708 1.013021	1.202 8.428921	3.526 124.690781	22.430	—	—
1.030	2.91	1.97	8510.081484 8509.895388	1.320478 0.692870	1.214 10.850	3.739 220.963	26.506	40.84	28.45
1.030		3.00	8509.299781	0.281879	10.343196	267.035693	—	—	—

* Примечания. Каждому набору V_0 , τ_0 и q_0 соответствуют две строки: первая — для конфигурации $4f^1$, вторая — для $5d$; ε_{nl} дана в Ry, остальные величины — в ат. ед.; $\Delta = E_{5d} - E_{4f}$ (10^3 см $^{-1}$), δ (Δ) есть уменьшение $4f^1 - 5d$ зазора по сравнению со свободным состоянием; для CaF_2 $V_M = -0.7343$ ат. ед., для LaF_3 $V_M = 1.030$ ат. ед.; при ряде значений параметров связанных состояний $4f^1$ получить не удалось.

РЕПОЗИТОРИЙ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Таблица 2

Параметры электронной структуры ионов TR^{3+} в кристалле CaF_2 и в свободном состоянии

TR^{3+}	$-E_{4f}$	$-e_{4f}$	$\langle r^2 \rangle$	$\langle r^4 \rangle$	$\langle r^6 \rangle$	F_0	F_2	F_4	F_6
P^{3+}	{ 8879,294335 8919,766600	{ 1,761668 3,192290	{ 1,088 1,084	{ 2,740 2,650	{ 14,171 12,532	{ 0,988302 0,988222	{ 0,474305 0,474276	{ 0,298501 0,298469	{ 0,215010 0,214980
Gd^{3+}	{ 10774,913891 10818,846750	{ 2,495255 3,641429	{ 0,793 0,792	{ 4,487 4,465	{ 5,801 5,446	{ 1,162194 1,162055	{ 0,557798 0,557701	{ 0,351057 0,350984	{ 0,252870 0,252813
Dy^{3+}	{ 11594,471180 11639,763533	{ 2,330720 3,780871	{ 0,716 0,715	{ 1,226 1,241	{ 4,414 4,190	{ 1,226278 1,226166	{ 0,588113 0,588031	{ 0,370049 0,369988	{ 0,266526 0,266479
Yb^{3+}	{ 13341,957083 13389,934619	{ 2,556348 4,012198	{ 0,597 0,597	{ 0,877 0,870	{ 2,775 2,671	{ 1,349195 1,349133	{ 0,645802 0,645752	{ 0,406104 0,406067	{ 0,292427 0,292398

Примечание. Каждому иону соответствуют две строки: первая — ион в CaF_2 , вторая — ион в свободном состоянии; e_{4f} дана в Гэ, остальные величины — в ат. ед.

сферы определится из соотношения $V_0 = q_0/r_0$, при этом потенциал имеет вид сферически-симметричной ямы, глубина которой постоянна (и равна V_0) при $r \leq r_0$ и спадает как q_0/r при $r > r_0$. На этом пути авторам [7] удалось достичь существенного улучшения в описании диэлектрической восприимчивости и энергии связи ШГК.

Нами для описания свойств TR^{3+} в кристаллах CaF_2 и LaF_3 была использована та же методика. Для расчета волновых функций ионов в кристалле (в дальнейшем — кристаллических модифицированных функций, КМФ) была модифицирована программа расчетов свободных атомов [8], что позволило варьировать параметры и вид аппроксимирующего потенциала. Характер и степень влияния радиуса потенциальной ямы r_0 и ее глубины V_0 на свойства TR^{3+} передает табл. 1 на примере иона Ce^{3+} . Видно, что электронная структура примеси весьма чувствительна к V_0 и слабо зависит от r_0 при больших r_0 , приближаясь в пределе $r_0 \rightarrow \infty$ к структуре свободного иона. Особенно отчетливо это видно на примере внешних $5d$ -электронов. Результаты расчета КМФ для ряда TR^{3+} в CaF_2 сведены в табл. 2, там же для сравнения приведены данные для свободных ионов. Основными эффектами при переходе от ФСИ к КМФ являются делокализация электронной плотности (нефелоксетический эффект), уменьшение одноэлектронных энергий связи, параметров Слэтера—Кондона F_k и G_k , межмультиплетных и межконфигурационных энергетических зазоров. Нефелоксетический эффект и уменьшение энергии связи валентных электронов давно известны в химии координационных соединений [9, 10], однако сравнение с экспериментом в данном случае не представляется возможным, так как соответствующие экспериментальные данные для примесных TR^{3+} отсутствуют. Уменьшение параметров F_k и G_k вызвано ростом средних расстояний между электронами при делокализации электронной плотности. Энергия межэлектронного отталкивания при этом уменьшается. Величина эффекта для $4f$ -электронов TR^{3+} занижена по сравнению с экспериментальными данными [11], для

5d-электронов экспериментальные данные отсутствуют. Уменьшение межмультиплетных (межконфигурационных) энергетических зазоров обусловлено уменьшением энергии связи электронов и параметров F_k G_k и качественно понятно, при уменьшении глубины и ширины эффективной потенциальной ямы, в которой движутся электроны примеси, уровни энергии сдвигаются вверх, что приводит к росту плотности состояний и уменьшению энергетических зазоров между ними. Наши расчеты для Ce^{3+} в CaF_2 завышают этот эффект, давая уменьшение 4f—5d-зазора $6.4 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ при экспериментальном значении $\sim 15 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ [12]. Это говорит о том, что на самом деле форма потенциальной ямы для Ce^{3+} в CaF_2 отличается от аппроксимирующего потенциала, что может быть вызвано локальной деформацией решетки, неточностью лигандов, поляризационными и другими эффектами, учет которых приводит к замене $V_0 = V_M$ на $V(r)$. Для упрощения вычислений мы пренебрегли этими эффектами и при расчетах КМФ полагали $V_0 = V_M$.

С учетом общей точности хартри-фоковской методики¹ приведенные выше цифры представляются вполне удовлетворительными и свидетельствуют о том, что главные эффекты при модификации волновых функций примеси полем кристалла учитываются нами в основном корректно.

Следует подчеркнуть, что эффекты модификации малы для экранированных 4f-состояний, но весьма существенны для внешних 5d-состояний. Это следует учитывать в расчетах смешанных 4fⁿ⁻¹5d-конфигураций редкоземельных активаторов. Эффекты модификации могут оказаться существенными и для других тяжелых ионов.

Авторы пользуются случаем выразить благодарность В. Ф. Братцеву.

Литература

- [1] К. М. S. Saxeпа, G. Malli. Phys. Rev., *A3*, 1278, 1971.
- [2] Н. В. Старостин, П. Ф. Груздев, Е. П. Пашнина, В. А. Ганин. В сб.: Спектроскопия кристаллов, 216. «Наука», М., 1975.
- [3] П. П. Феофилов. В сб.: Спектроскопия кристаллов, 87. «Наука», М., 1966.
- [4] М. И. Петрашень, А. В. Иванова, Т. Вольф. Вестн. ЛГУ, сер. физ.-хим., № 10, вып. 2, 23, 1956.
- [5] Н. Н. Кристофель. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах. «Наука», М., 1974.
- [6] А. И. Шерстюк, Н. В. Старостин. В сб.: Спектроскопия кристаллов, 94. «Наука», М., 1973.
- [7] E. Paschalis, A. Weiss. Theor. Chim. Acta, *13*, 381, 1969.
- [8] В. И. Барановский, В. Ф. Братцев, А. И. Панин, В. М. Третьяк. В сб.: Методы расчета электронной структуры атомов и молекул. 5. Изд. ЛГУ, Л., 1975.
- [9] И. Б. Берсукер. Строение и свойства координационных соединений, 132. «Химия», Л., 1971.
- [10] Б. Мартинес, Р. Дагис. Лит. физ. сб., *10*, 69, 1970.
- [11] W. A. Nagreaves. Phys. Rev., *B6*, 3416, 1972.
- [12] W. J. Manthey. Phys. Rev., *B8*, 4086, 1973.
- [13] Н. В. Старостин, П. Ф. Груздев, В. А. Ганин, Т. Е. Чеботарева. Опт. и спектр., *35*, 476, 1973.
- [14] R. Lang. Canad. J. Research., *13A*, 1, 1935; *14A*, 127, 1936.

Поступило в Редакцию 28 февраля 1979 г.

¹ Для свободного иона Ce^{3+} расчет [13] дает энергетические зазоры 4f—5d и 4f—6s в $69 \cdot 10^3$ и $120 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ при экспериментальных значениях $51 \cdot 10^3$ и $80 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ [14].