08

Дальнодействующее кулоновское взаимодействие электронов 4f-орбиталей в примесных центрах Yb^{3+} : $KZnF_3$, $CsCaF_3$ и Sm^{3+} : CaF_2

© О.А. Аникеенок

Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Казань, Россия

E-mail: Oleg.Anikeenok@ksu.ru

(Поступила в Редакцию 15 апреля 2013 г.)

Получены выражения для вычисления матричных элементов кулоновского взаимодействия f-электронов выделенного иона с бесконечной кристаллической решеткой. Вычисляется вклад этого взаимодействия в параметры кристаллического поля в примесных центрах Yb^{3+} : $KZnF_3$, $CsCaF_3$ и Sm^{3+} : CaF_2.

1. Введение

Метод вторичного квантования с частично неортогональным одночастичным базисом [1–3] позволяет использовать в качестве одночастичного базиса орбитали Хартри–Фока ионов, входящих в кристалл. В работе [4] получены общие выражения для вычисления одноцентровых и двухцентровых матричных элементов дальнодействующего кулоновского взаимодействия H_{LR} электрона с бесконечной кристаллической решеткой на этих орбиталях. В работе [5] приведены выражения для вычисления матричных элементов H_{LR} для электронов p- и d-орбиталей Хартри–Фока выделенного иона.

В настоящей работе получены выражения для вычисления матричных элементов H_{LR} электрона на f-орбиталях выделенного иона. Рассматривается возможность использования полученных выражений для вычисления вклада H_{LR} в параметры кристаллического поля для примесных центров Yb^{3+} : $KZnF_3$, $CsCaF_3$ и Sm^{3+} : CaF_2.

2. Теория

Пусть радиальная часть R_{nl} орбитали иона имеет вид разложения по гауссову базису

$$R_{nl} = \sum a_i r^l \exp(-\alpha_i r^2). \quad (1)$$

Волновые функции f-орбиталей, согласно (1), в декартовой системе координат могут быть записаны следующим образом:

$$|f, 0\rangle = \sqrt{\frac{7}{16\pi}} \sum a_i [2z^3 - 3z(x^2 + y^2)] \exp(-\alpha_i r^2), \quad (2)$$

$$|f, \pm 1\rangle = \mp \sqrt{\frac{21}{64\pi}} \sum a_i (4z^2 - x^2 - y^2)(x \pm iy) \times \exp(-\alpha_i r^2), \quad (3)$$

$$|f, \pm 2\rangle = \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sum a_i z(x \pm iy)^2 \exp(-\alpha_i r^2), \quad (4)$$

$$|f, \pm 3\rangle = \mp \sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sum a_i (x \pm iy)^3 \exp(-\alpha_i r^2). \quad (5)$$

Согласно работам [4,5], определим оператор H_{LR} следующим образом (в атомных единицах):

$$\langle \psi_\xi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) | H_{LR} | \psi_\eta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \rangle = \langle \psi_\xi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) | - {\sum_{n,p}}' \frac{q_p}{|\mathbf{r} - (\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_p)|} | \psi_\eta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \rangle,$$

где $|\psi_\xi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)\rangle$ — орбитали иона, находящегося в узле $\mathbf{r}_j$; ξ, η — квантовые числа этих орбиталей. Суммирование по n, обозначает суммирование по элементарным ячейкам, q_p — заряд иона, находящегося в узле $\mathbf{r}_p$, суммирование по p — суммирование по ионам элементарной ячейки. Штрих обозначает, что в сумме отсутствует слагаемое, соответствующее взаимодействию заряда q_j с электронами иона, находящегося тоже в узле $\mathbf{r}_j$.

В [4] введены функции $F_j(n_1n_2n_3)$, через которые выражаются одноцентровые матричные элементы H_{LR},

$$F_j(n_1n_2n_3) = -\frac{2\pi^{\frac{3}{2}}}{v_c} n_1! n_2! n_3! \sum a_i b_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}}\right)^{\frac{3}{2}} \times \sum_{\mathbf{g} \neq 0} \left[\prod_{s=1}^{3} f(n_s, g_s)\right] \frac{G_j(\mathbf{g})}{\mathbf{g}^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{g}^2}{4\alpha_{ik}}\right), \quad (6)$$

$\alpha_{ik} = \alpha_i + \alpha_k$, g_s — компоненты вектора обратной решетки, $\mathbf{g} = (2\pi n_x/a, 2\pi n_y/b, 2\pi n_z/c)$, $g_1 = g_x$, $g_2 = g_y$, $g_3 = g_z$, a, b, c — постоянные решетки, v_c — объем элементарной ячейки, $G_j(\mathbf{g})$ — структурный фактор [4,5]. Необходимо уточнить, что функция $G_j^{(2)}(\mathbf{g})$, входящая в структурный фактор, в самом общем случае должна иметь вид $G_j^{(2)}(\mathbf{g}) = \cos(\mathbf{g}\mathbf{r}_j)F_2(\mathbf{g}) - \sin(\mathbf{g}\mathbf{r}_j)F_1(\mathbf{g})$, т. е. иметь знак, обратный знаку функции $G_j^{(2)}(\mathbf{g})$, приведенной в [4,5] (для кристаллов, рассмотренных в [4,5], знак не имеет значения, так как для них $G_j^{(2)}(\mathbf{g}) = 0$).

Из выражения (6) видно, что для получения функции $F_j(\ldots)$, соответствующей некоторой перестановке чисел $(n_1n_2n_3)$, достаточно в (6) сделать такую же перестановку компонентов векторов обратной решетки в функциях $f(n_s, g_s)$, стоящих под знаком произведения в (6). Например, чтобы из функции $F(123)$ получить функцию $F(213)$, необходимо в $F(123)$ поменять местами g_x и g_y.

В работе [4] в выражения для вычисления двухцентровых матричных элементов оператора H_{LR} входят функции $f_{jb}(n_s, g_s)$, являющиеся полиномами переменной $Z_s = \beta_k x_{0s}/\alpha_{ik} - ig_s/2\alpha_{ik}$. Величины x_{0s} являются компонентами вектора $\mathbf{r}_0$ расстояния между центрами. В случае $\mathbf{r}_0 = 0$ функции $f_{jb}(n_s, g_s)$ переходят в функции $f(n_s, g_s)$ выражения (6). Для получения явных выражений функций $F_j(n_1n_2n_3)$, определяемых (6) и переменной Z_s для случая $\mathbf{r}_0 = 0$, введем следующие полиномы:

$$\bar{f}(2, g_s) = \frac{g_s^2}{2\alpha_{ik}} - 1, \quad \bar{f}(3, g_s) = \frac{g_s^2}{6\alpha_{ik}} - 1,$$

$$\bar{f}(4, g_s) = \frac{g_s^4}{12\alpha_{ik}^2} - \frac{g_s^2}{\alpha_{ik}} + 1, \tag{7a}$$

$$\bar{f}(5, g_s) = \frac{g_s^4}{60\alpha_{ik}^2} - \frac{g_s^2}{3\alpha_{ik}} + 1,$$

$$\bar{f}(6, g_s) = \frac{g_s^6}{120\alpha_{ik}^3} - \frac{g_s^4}{4\alpha_{ik}^2} + \frac{3g_s^2}{2\alpha_{ik}} - 1. \tag{7b}$$

Тогда функции $F_j(n_1n_2n_3)$, необходимые для нахождения матричных элементов H_{LR} на f-орбиталях, запишутся следующим образом:

$$F_j(600) = \frac{15\pi^{\frac{3}{2}}}{4v_c} \sum a_i a_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}}\right)^{\frac{9}{2}} \times \sum_{\mathbf{g}\neq 0} \bar{f}(6, g_x) \frac{G_j(\mathbf{g})}{\mathbf{g}^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{g}^2}{4\alpha_{ik}}\right), \tag{8}$$

$$F_j(204) = \frac{3\pi^{\frac{3}{2}}}{4v_c} \sum a_i a_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}}\right)^{\frac{9}{2}} \times \sum_{\mathbf{g}\neq 0} \bar{f}(2, g_x)\bar{f}(4, g_z) \frac{G_j(\mathbf{g})}{\mathbf{g}^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{g}^2}{4\alpha_{ik}}\right), \tag{9}$$

$$F_j(222) = \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{4v_c} \sum a_i a_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}}\right)^{\frac{9}{2}} \times \sum_{\mathbf{g}\neq 0} \bar{f}(2, g_x)\bar{f}(2, g_y)\bar{f}(2, g_z) \frac{G_j(\mathbf{g})}{\mathbf{g}^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{g}^2}{4\alpha_{ik}}\right), \tag{10}$$

$$F_j(501) = \frac{15\pi^{\frac{3}{2}}}{8v_c} \sum a_i a_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}}\right)^{\frac{11}{2}} \times \sum_{\mathbf{g}\neq 0} g_x g_z \bar{f}(5, g_x) \frac{G_j(\mathbf{g})}{\mathbf{g}^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{g}^2}{4\alpha_{ik}}\right), \tag{11}$$

$$F_j(321) = \frac{3\pi^{\frac{3}{2}}}{8v_c} \sum a_i a_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}}\right)^{\frac{11}{2}} \times \sum_{\mathbf{g}\neq 0} g_x g_z \bar{f}(3, g_x)\bar{f}(2, g_y) \frac{G_j(\mathbf{g})}{\mathbf{g}^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{g}^2}{4\alpha_{ik}}\right), \tag{12}$$

$$F_j(141) = \frac{3\pi^{\frac{3}{2}}}{8v_c} \sum a_i a_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}}\right)^{\frac{11}{2}} \times \sum_{\mathbf{g}\neq 0} g_x g_z \bar{f}(4, g_y) \frac{G_j(\mathbf{g})}{\mathbf{g}^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{g}^2}{4\alpha_{ik}}\right), \tag{13}$$

$$F_j(303) = \frac{9\pi^{\frac{3}{2}}}{8v_c} \sum a_i a_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}}\right)^{\frac{11}{2}} \times \sum_{\mathbf{g}\neq 0} g_x g_z \bar{f}(3, g_x)\bar{f}(3, g_z) \frac{G_j(\mathbf{g})}{\mathbf{g}^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{g}^2}{4\alpha_{ik}}\right). \tag{14}$$

Матричные элементы H_{LR} на f-орбиталях, согласно [4], запишутся как

$$\langle f, 0|H_{LR}|f, 0\rangle = \frac{7}{8}\Big[4F_j(006) - 12F_j(204) - 12F_j(024) + 9F_j(402) + 9F_j(042) + 18F_j(222)\Big] + Q_j, \tag{15}$$

$$\langle f, \pm 1|H_{LR}|f, \pm 1\rangle = \frac{21}{32}\Big[F_j(600) + F_j(060) + 16F_j(204) + 16F_j(024) - 8F_j(402) - 8F_j(042) + 3F_j(420) + 3F_j(240) - 16F_j(222)\Big] + Q_j, \tag{16}$$

$$\langle f, \pm 2|H_{LR}|f, \pm 2\rangle = \frac{105}{16} \times \Big[F_j(402) + F_j(042) + 2F_j(222)\Big] + Q_j, \tag{17}$$

$$\langle f, \pm 3|H_{LR}|f, \pm 3\rangle = \frac{35}{32}\Big[F_j(600) + F_j(060) + 3F_j(420) + 3F_j(240)\Big] + Q_j, \tag{18}$$

$$Q_j = 3q_j \sum a_i a_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}}\right)^4,$$

где q_j — заряд иона, замещаемого примесным ионом [4].

$$\langle f, 2|H_{LR}|f, 3\rangle = -\frac{35}{16}\sqrt{\frac{3}{2}}\Big\{F_j(501) + 2F_j(321) + F_j(141) + i\big[F_j(051) + 2F_j(231) + F_j(411)\big]\Big\}, \tag{19}$$

$$\langle f, 1|H_{LR}|f, 2\rangle = -\frac{21}{16}\sqrt{\frac{5}{2}}\Big\{4F_j(303) + 4F_j(123) - F_j(501) - 2F_j(321) - F_j(141) + i\big[4F_j(033) + 4F_j(213) - F_j(051) - 2F_j(231) - F_j(411)\big]\Big\}, \tag{20}$$

$$\langle f, 0|H_{LR}|f, 1\rangle = -\frac{7\sqrt{3}}{16}\Big\{3F_j(501) + 8F_j(105) + 6F_j(321) - 14F_j(123) + 3F_j(141) - 14F_j(303) + i\big[3F_j(051) + 8F_j(015) + 6F_j(231) - 14F_j(213) + 3F_j(411) - 14F_j(033)\big]\Big\}, \tag{21}$$

$$\langle f,1|H_{LR}|f,3\rangle = \frac{7\sqrt{15}}{32}\Big\{F_j(060)-F_j(600)-F_j(420)+F_j(240)+4F_j(402)-4F_j(042)+i\big[8F_j(312)+8F_j(132)-2F_j(510)-2F_j(150)-4F_j(330)\big]\Big\}, \quad (22)$$

$$\langle f,0|H_{LR}|f,2\rangle = \frac{7}{8}\sqrt{\frac{15}{2}}\Big\{3F_j(042)-3F_j(402)+2F_j(204)-2F_j(024)+i\big[4F_j(114)-6F_j(312)-6F_j(132)\big]\Big\}, \quad (23)$$

$$\langle f,0|H_{LR}|f,3\rangle = -\frac{7\sqrt{5}}{16}\Big\{6F_j(321)-6F_j(123)-3F_j(501)+2F_j(303)+9F_j(141)-i\big[6F_j(231)-6F_j(213)-3F_j(051)+2F_j(033)+9F_j(411)\big]\Big\}, \quad (24)$$

$$\langle f,-1|H_{LR}|f,2\rangle = \frac{21}{16}\sqrt{\frac{5}{2}}\Big\{3F_j(141)-F_j(501)+2F_j(321)-12F_j(123)+4F_j(303)-i\big[3F_j(411)-F_j(051)+2F_j(231)-12F_j(213)+4F_j(033)\big]\Big\}, \quad (25)$$

$$\langle f,-1|H_{LR}|f,3\rangle = -\frac{7\sqrt{15}}{32}\Big\{5F_j(420)+5F_j(240)-F_j(600)-F_j(060)+4F_j(402)+4F_j(042)-24F_j(222)+i\big[4F_j(150)-4F_j(510)+16F_j(312)-16F_j(132)\big]\Big\}, \quad (26)$$

$$\langle f,-2|H_{LR}|f,3\rangle = -\frac{35}{16}\sqrt{\frac{3}{2}}\Big\{F_j(501)-10F_j(321)+5F_j(141)+i\big[F_j(051)-10F_j(231)+5F_j(411)\big]\Big\}, \quad (27)$$

$$\langle f,-1|H_{LR}|f,1\rangle = -\frac{21}{32}\Big\{F_j(600)-F_j(060)+F_j(420)-F_j(240)+8F_j(042)-8F_j(402)+16F_j(204)-16F_j(024)+i\big[2F_j(510)+2F_j(150)+4F_j(330)-16F_j(312)-16F_j(132)+32F_j(114)\big]\Big\}, \quad (28)$$

$$\langle f,-2|H_{LR}|f,2\rangle = \frac{105}{16}\Big\{F_j(402)+F_j(042)-6F_j(222)+i\big[4F_j(312)-4F_j(132)\big]\Big\}, \quad (29)$$

$$\langle f,-3|H_{LR}|f,3\rangle = -\frac{35}{32}\Big\{F_j(600)-F_j(060)+15F_j(240)-15F_j(420)+i\big[6F_j(510)+6F_j(150)-20F_j(330)\big]\Big\}. \quad (30)$$

Остальные матричные элементы могут быть получены из эрмитовости оператора H_{LR}, а также соотношений вида

$$\langle f,2|H_{LR}|f,3\rangle = -\langle f,-3|H_{LR}|f,-2\rangle,$$

$$\langle f,0|H_{LR}|f,2\rangle = \langle f,-2|H_{LR}|f,0\rangle \quad \text{и т. д.}$$

Таким образом, определены все матричные элементы оператора H_{LR} на f-орбиталях.

3. Примесный центр редкоземельного иона в кубическом окружении

В [6] в рамках развиваемого подхода получен оператор кристаллического поля. В настоящей работе рассматривается одно из слагаемых этого оператора, входящее в формулу (19) работы [6]. Оно определяет взаимодействие электронов выделенного иона с бесконечной кристаллической решеткой, причем если квантовые числа орбиталей центрального иона обозначить как ξ,η, а квантовые числа орбиталей лигандов как ζ,θ, то в настоящей работе рассматривается вклад этого слагаемого с матричными элементами вида $\langle\xi|(I+S)^{-1}|\eta\rangle\langle\eta|\ldots|\xi'\rangle$. Вклад в параметры кристаллического поля с матричными элементами вида $\langle\xi|(I+S)^{-1}|\theta\rangle\langle\theta|\ldots|\xi'\rangle$ в приближении ближайшего окружения обсуждается для ионов группы железа в работе [7]. Обозначим оператор кулоновского взаимодействия электронов $4f$-оболочки редкоземельного иона с бесконечной кристаллической решеткой и с матричными элементами вида $\langle\xi|(I+S)^{-1}|\eta\rangle\langle\eta|H_{LR}|\xi'\rangle$ как $\hat{H}_{LR}$. Тогда, согласно [6],

$$\hat{H}_{LR} = \sum_{j_1j_2m_1m_2kq} s^{j_1}_{m_1}a^{j_2}_{m_2}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & k\\ m_1 & m_2 & -q\end{pmatrix} \times \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & k\\ 3 & 3 & 3\end{Bmatrix}[k](-1)^qU^k_q, \quad (31)$$

где $(:::)$, $\{:::\}$ — $3j$-, $6j$-символы, $[k]=2k+1$, U^k_q — неприводимый тензорный оператор, определенный согласно [8],

$$W^{0k}_{0q} = 2^{-\frac{1}{2}}(2k+1)^{\frac{1}{2}}U^k_q,\ k\neq 0,\ W^{00}_{00} = N[2(2l+1)]^{-\frac{1}{2}}. \quad (32)$$

Для f-орбиталей

$$s^k_q = \sum_{m,m'}\langle 3m|(I+S)^{-1}|3m'\rangle(-1)^{3-m}\begin{pmatrix} 3 & k & 3\\ -m & q & m'\end{pmatrix}[k], \quad (33)$$

$$a^k_q = \sum_{m,m'}\langle 3m|H_{LR}|3m'\rangle(-1)^{3-m}\begin{pmatrix} 3 & k & 3\\ -m & q & m'\end{pmatrix}[k]. \quad (34)$$

Величина S является матрицей перекрывания орбиталей выбранного базиса [1], I — единичная матрица. Интегралы перекрывания $4f$-оболочки редкоземельных ионов с лигандами являются достаточно малыми. Для иллюстрации корректности развиваемого подхода возьмем $(I+S)^{-1} \approx I - S + S^2$, что позволяет получить явную зависимость от интегралов перекрывания. В силу кубической симметрии отличными от нуля будут только величины $s_0^0, s_0^4, s_{\pm4}^4, s_0^6, s_{\pm4}^6$. Тогда, согласно (33), получим

$$s_0^0 = 7^{-\frac{1}{2}}\left[7 + c_1(s_s^2 + s_\sigma^2 + 2s_\pi^2)\right],$$

$$s_0^4 = c_2\left(s_s^2 + s_\sigma^2 + \frac{1}{3}s_\pi^2\right), \quad (35)$$

$$s_0^6 = c_3\left(s_s^2 + s_\sigma^2 - \frac{3}{2}s_\pi^2\right),$$

$$s_{\pm4}^4 = \sqrt{\frac{5}{14}}\,s_0^4, \quad s_{\pm4}^6 = -\sqrt{\frac{7}{2}}\,s_0^6, \quad (36)$$

где s_s, s_σ, s_π — стандартные обозначения для интегралов перекрывания валентной оболочки примесного иона с s- и p-оболочками лигандов, набор коэффициентов $\{c_i\} \equiv \{a_i\}$ соответствует октаэдрическому окружению, а $\{c_i\} \equiv \{b_i\}$ — кубическому окружению,

$$a_1 = 6, \ \ a_2 = \frac{9}{2}\sqrt{\frac{14}{11}}, \ \ a_3 = -\frac{5}{2}\sqrt{\frac{3\cdot13}{7\cdot11}},$$

$$b_1 = 8, \ \ b_2 = -4\sqrt{\frac{14}{11}}, \ \ b_3 = -\frac{160}{27}\sqrt{\frac{3\cdot13}{7\cdot11}}.$$

Рассмотрим далее величины a_q^k. Примесные редкоземельные ионы в рассматриваемых центрах замещают двухвалентные катионы в регулярной решетке. Обозначим структурный фактор для этих катионов в случае перовскитов как $G_a(\mathbf{g})$, а в случае флюоритов — как $G_b(\mathbf{g})$. Тогда, согласно [4], имеем

$$G_a(\mathbf{g}) = 2 - (-1)^{n_x} - (-1)^{n_y} - (-1)^{n_z} + (-1)^{n_x+n_y+n_z}, \quad (37a)$$

$$G_b(\mathbf{g}) = 2\left[1 + (-1)^{n_x+n_y} + (-1)^{n_x+n_z} + (-1)^{n_y+n_z}\right] - (-1)^{\frac{n_x+n_y+n_z}{2}}\left[1+(-1)^{n_x}\right]\left[1+(-1)^{n_y}\right]\left[1+(-1)^{n_z}\right]. \quad (37b)$$

Из выражения (6) для функций $F_j(n_1n_2n_3)$ и из выражений (37a), (37b) для структурных факторов видно, что все функции $F_j(n_1n_2n_3)$, получающиеся перестановкой чисел $(n_1n_2n_3)$, будут равны между собой. Отличными от нуля будут только величины $a_0^0, a_0^4, a_{\pm4}^4, a_0^6, a_{\pm4}^6$, и все они могут быть выражены через функции $F(600)$, $F(204)$, $F(222)$, Q

$$a_0^0 = \sqrt{7}\left[\frac{3}{2}F(600) + 9F(204) + 3F(222) + Q\right], \quad (38)$$

$$a_0^4 = \frac{63}{4}\sqrt{\frac{7}{2\cdot11}}\left[F(600) - 4F(204) - 3F(222)\right], \quad (39)$$

$$a_0^6 = -\frac{5}{8}\sqrt{\frac{3\cdot7\cdot13}{11}}\left[F(600) - 15F(204) + 30F(222)\right], \quad (40)$$

$$a_{\pm4}^4 = \sqrt{\frac{5}{14}}\,a_0^4, \quad a_{\pm4}^6 = -\sqrt{\frac{7}{2}}\,a_0^6. \quad (41)$$

Подставим найденные s_q^k и a_q^k в выражение (31) для оператора $\hat{H}_{LR}$ и перейдем от неприводимых тензорных операторов U_q^k к сферическим функциям C_q^k [6]. В результате получим оператор кристаллического поля в виде разложения по функциям C_q^k, обладающий кубической симметрией с коэффициентами

$$B_0^4 = \frac{63}{8}\left[F(600) - 4F(204) - 3F(222)\right] + d_j\left(s_s^2 + s_\sigma^2 + \frac{1}{3}s_\pi^2\right) \times \left[\frac{3}{2}F(600) + 9F(204) + 3F(222) + Q\right], \quad (42)$$

$$B_0^6 = \frac{39}{16}\left[F(600) - 15F(204) + 30F(222)\right] + e_j\left(s_s^2 + s_\sigma^2 - \frac{3}{2}s_\pi^2\right) \times \left[\frac{3}{2}F(600) + 9F(204) + 3F(222) + Q\right], \quad (43)$$

где j принимает значения 1 и 2, а d_1, e_1 соответствуют октаэдрическому, а d_2, e_2 — кубическому окружению,

$$d_1 = \frac{9}{2}, \ \ e_1 = \frac{39}{28}, \ \ d_2 = -4, \ \ e_2 = \frac{208}{63}.$$

В выражениях (42), (43) для коэффициентов B_0^4, B_0^6 оставлены только ведущие члены. Как показывают оценки, отброшенные слагаемые при типичных значениях интегралов перекрывания s_s, s_σ, s_π имеют величину, как минимум, на два порядка меньше приведенных. Вторые слагаемые в (42), (43) содержат нулевые гармоники a_0^0. Тот факт, что нулевые гармоники могут проявить себя в высокосимметричных позициях, отмечается, например, в [9].

4. Вычисления

Орбитали Хартри–Фока $4f$-оболочки Yb^{3+} и $2s$-, $2p$-оболочек F^- были взяты из работы [10]. Орбитали Хартри–Фока $4f$-оболочки Sm^{3+} брались согласно работе [11]. В табл. 1 приведены значения функций $F(n_1n_2n_3)$ для обсуждаемых примесных центров. Используя значения, представленные в табл. 1, вычислим в качестве тестовых диагональные матричные элементы оператора H_{LR} на функциях $|f,m\rangle \equiv |m\rangle$ для рассматриваемых примесных центров и сравним их с соответствующими энергиями Маделунга — E_M. Результаты вычислений даны в табл. 2. Видно, что значения энергий Маделунга и диагональных матричных элементов хорошо согласуются.

В случае примесных центров $Yb^{3+}:CsCaF_3$ и $Sm^{3+}:CaF_2$ расстояние между центральным ионом и

Таблица 1. Значение функций $F(n_1n_2n_3)$ для примесных центров (в атомных единицах)

Примесный центр	$F(600)$	$F(204)$	$F(222)$	Q
$Yb^{3+}:CsCaF_3$	−0.85365927	−0.17078749	−0.05693730	3.71244941
$Yb^{3+}:KZnF_3$	−0.82880072	−0.16585816	−0.05529991	3.71244941
$Sm^{3+}:CaF_2$	−0.65883334	−0.13170921	−0.04388902	3.03830522

Примечание. Величина Q определена в работе [4].

Таблица 2. Диагональные матричные элементы оператора H_{LR} (в атомных единицах)

Примесный центр	E_M	$\langle 0\|H_{LR}\|0\rangle$	$\langle 1\|H_{LR}\|1\rangle$	$\langle 2\|H_{LR}\|2\rangle$	$\langle 3\|H_{LR}\|3\rangle$
$Yb^{3+}:CsCaF_3$	0.7240627	0.7245138	0.7241189	0.7235616	0.7242769
$Yb^{3+}:KZnF_3$	0.8106276	0.8114287	0.8107203	0.8097498	0.8110037
$Sm^{3+}:CaF_2$	0.7330053	0.7326099	0.7328694	0.7335785	0.7327656

ионами ближайшего окружения практически равно сумме ионных радиусов. Поэтому следует ожидать, что деформации относительно регулярной структуры для этих центров будут малы. Деформации для примесного центра $Sm^{3+}:CaF_2$ вычислены в работе [12]. Из выражений (42), (43) видно, что поправки для рассматриваемого оператора при таких деформациях будут малы, и для этих центров все вычисления проводятся с параметрами регулярной решетки.

Однако в случае примесного центра $Yb^{3+}:KZnF_3$ сумма ионных радиусов Yb^{3+} и F^-, взятая равной 2.2 Å, достаточно сильно отличается от соответствующего расстояния для регулярной решетки, равного 2.0 Å. Поэтому для сравнения с экспериментом необходимо из величин, полученных для регулярной решетки, вычесть вклад от ионов, которые участвуют в деформационных сдвигах при положениях, соответствующих регулярной решетке, и прибавить вклад от них при положениях, соответствующих деформации. Будем считать, что деформируется только первая координационная сфера и расстояние между катионом и анионом увеличивается от регулярного расстояния до суммы ионных радиусов. Обозначим через $\tilde{B}_0^4(1,R)$ и $\tilde{B}_0^6(1,R)$ вклады ближайшего окружения центрального иона в первые слагаемые параметров B_0^4, B_0^6, определяемые формулами (42), (43). Тогда, согласно [6],

$$\tilde{B}_0^4(1,R) = \frac{63}{8}R^4\sum a_ia_k\left(\frac{1}{\alpha_{ik}}\right)^2 \times \int_0^1 \left[11x^8(1-x^2) + 2\alpha_{ik}R^2x^{12}\right]\exp(-\alpha_{ik}R^2x^2)dx, \tag{44}$$

$$\tilde{B}_0^6(1,R) = \frac{39}{8}R^6\sum a_ia_k\left(\frac{1}{\alpha_{ik}}\right)\int_0^1 x^{12}\exp(-\alpha_{ik}R^2x^2)dx. \tag{45}$$

Во вторые слагаемые выражений (42), (43) при суммировании по решетке входит среднее значение взаимодействия $4f$-орбиталей с решеткой. Обозначим его как $\langle 4f\rangle$

$$\langle 4f\rangle = \frac{3}{2}F(600) - 9F(204) + 3F(222) + Q. \tag{46}$$

Аналогичная величина при учете только первой координационной сферы, согласно [6], будет иметь вид

$$\langle 4f(2,R)\rangle = \frac{3}{8}\sum a_ia_k\left(\frac{1}{\alpha_{ik}}\right)^4\int_0^1 P(x)\exp(-\alpha_{ik}R^2x^2)dx,$$

$$P(x) = 105(1-x^2)^3 + 210\alpha_{ik}R^2x^4(1-x^2)^2 + 84\alpha_{ik}^2R^4x^8(1-x^2) + 8\alpha_{ik}^3R^6x^{12}. \tag{47}$$

Таким образом, среднее значение $\langle 4f\rangle$, входящее во вторые слагаемые выражений (42), (43), должно быть заменено на

$$\langle\overline{4f}\rangle = \langle 4f\rangle - \langle 4f(2, 2\,\text{Å})\rangle + \langle 4f(2, 2.2\,\text{Å})\rangle. \tag{48}$$

Аналогичная коррекция с использованием $\tilde{B}_0^4(1,R)$ и $\tilde{B}_0^6(1,R)$ должна быть проведена и для первого слагаемого.

Интегралы перекрывания s_s, s_σ, s_π для примесных центров Yb^{3+} приведены в работе [2]: $s_s = -0.009019$, $s_\sigma = -0.013558$, $s_\pi = 0.008142$. Интегралы перекрывания для Sm^{3+}, вычисленные с использованием $4f$-функций из работы [11], равны $s_s = -0.00886218$, $s_\sigma = -0.0146138$, $s_\pi = 0.00818696$. Были вычислены также средние значения $\langle r^4\rangle = 0.960$ и $\langle r^6\rangle = 3.106$ для иона Yb^{3+} и $\langle r^4\rangle = 1.653$ и $\langle r^6\rangle = 6.038$ для иона Sm^{3+}. Все вычисления были проведены в атомных единицах. В случае кубической симметрии экспериментально определяются две величины: $B_4 = B_0^4/8$, $B_6 = B_0^6/16$. В табл. 3 представлены результаты вычислений (в cm^{-1})

Таблица 3. Значение параметров B_4 и B_6 (в cm^{-1})

Примесный центр	Расчет по формулам [16]		Расчет настоящей работы		Эксперимент	
	B_4	B_6	B_4	B_6	B_4	B_6
$Yb^{3+}:CsCaF_3$	64.66	1.22	90.34	3.43	296 [13]	−5.5 [13]
$Yb^{3+}:KZnF_3$	74.09	1.48	99.22	4.73	325 [14]	7 [14]
$Sm^{3+}:CaF_2$	−78.32	4.13	−96.47	10.85	−264 [15]	59 [15]

и приведены экспериментальные данные [13–15]. Для оценок вклада от решетки в ионном приближении обычно используются формулы из [16], которые получаются разложением электростатического потенциала в ряд при учете только первой координационной сферы. Для сравнения в табл. 3 приведены также значения, вычисленные по формулам работы [16].

Вычисленные в настоящей работе значения можно назвать „точными" в том смысле, что вычислено взаимодействие с бесконечной кристаллической решеткой.

5. Обсуждение

В настоящей работе для иллюстрации корректности развиваемого подхода использовалось приближение $(I+S)^{-1} = I - S + S^2$. Ввиду малости интегралов перекрывания легко показать, что использование матричных элементов $\langle 4fm|(I+S)^{-1}|4fm'\rangle$, вычисленных в одночастичном базисе работы [2], приводит практически к тем же результатам. В то же время, как показано в работах [6,17,18] и многих других, при определении процессов, вносящих вклад в параметры кристаллического поля, возникает необходимость включения в рассмотрение $5p$-, $5d$-орбиталей. Для этих орбиталей разложение матрицы $(I+S)^{-1}$, использованное в настоящей работе, некорректно, и при вычислениях из первых принципов необходимо знать матричные элементы $\langle 5pm|(I+S)^{-1}|5pm'\rangle$ и $\langle 5dm|(I+S)^{-1}|5dm'\rangle$.

6. Заключение

Получены общие выражения для вычисления матричных элементов кулоновского взаимодействия электронов $4f$-орбиталей с бесконечной кристаллической решеткой, взятой в ионом приближении. Вычислен вклад этого взаимодействия в параметры кристаллического поля для кубических центров Yb^{3+}: $KZnF_3$, $CsCaF_3$, $Sm^{3+}:CaF_2$. Найдено заметное отличие от общепринятого подхода, сводящегося к разложению электростатического потенциала в приближении ближайшего окружения. Это дает основание полагать, что полученные в [5] и в настоящей работе общие выражения будут тем более востребованы для центров низкой симметрии в силу необходимости вычисления параметров B_m^2.

Список литературы

[1] О.А. Аникеенок. ФТТ **45**, 812 (2003).
[2] M.L. Falin, O.A. Anikeenok, V.A. Latypov, N.M. Khaidukov, F. Callens, H. Vrielinck, A. Hoefstaetter. Phys. Rev. B **80**, 174 110 (2009).
[3] О.А. Аникеенок. ФТТ **53**, 2209 (2011).
[4] O.A. Anikeenok. Magn. Res. Solids. Electron. J. **13**, 27 (2011).
[5] О.А. Аникеенок. ФТТ 54, 1733 (2012).
[6] О.А. Аникеенок. ФТТ 47, 1065 (2005).
[7] M.V. Eremin, A.A. Kornienko. Phys. Status Solidi B **79**, 775 (1977).
[8] B.R. Judd. Second quantization and atomic spectroscopy. The Johns Hopkins Press, Baltimore (1967). 210 p.
[9] Н.Н. Кристофель. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах. Наука, М. (1974). 250 с.
[10] E. Clementi, L. Roetti. Atom. Data Nucl. Data **14**, 177 (1974).
[11] H.U. Van Piggelen, W.C. Nieupoort, G.A.J. van der Velge. J. Chem. Phys. **72**, 3227 (1980).
[12] В.А. Чернышев, А.Е. Никифоров, Г.С. Слепухин. ФТТ **54**, 1361 (2012).
[13] M.L. Falin, K.I. Gerasimov, A.M. Leushin, N.M. Khaidukov. J. Lumin. **128**, 1103 (2008).
[14] Б.Н. Казаков, А.М. Леушин, Г.М. Сафиуллин, Б.Ф. Беспалов. ФТТ **40**, 2029 (1998).
[15] J.R. Wells, R.J. Reeves. Phys. Rev. B **61**, 13 593 (2000).
[16] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1973). Т. 2, 349 с.
[17] М.В. Еремин, А.А. Каминский, О.А. Аникеенок. ФТТ **27**, 455 (1985).
[18] М.В. Еремин. ФТТ **29**, 254 (1987).