Вычисление из первых принципов амплитуд перехода электрона с лиганда в $5d$-оболочку $Yb^{3+}:KZnF_3$

© О.А. Аникеенок

Казанский государственный университет,
420008 Казань, Россия

E-mail: anikeenok@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 30 ноября 2005 г.)

Получены выражения для амплитуд перехода электрона с лиганда в пустые оболочки центрального иона примесного центра. Из первых принципов вычислены амплитуды перехода в $5d$-оболочку редкоземельного иона. В качестве базисных орбиталей взяты $5s$-, $5p$-, $4f$-, $5d$-, $6s$-оболочки центрального иона и $2s$-, $2p$-оболочки лигандов. При вычислениях не использовалось разложение по степеням интегралов перекрытия, а матричные элементы матрицы $(I+S)^{-1}$ вычислялись на орбиталях выбранного базиса. Вычисленные значения амплитуд хорошо согласуются со значениями, полученными в результате подгонки экспериментальных данных.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-02-17481).

PACS: 31.15.Ar, 31.10.+z, 71.55.-i

1. Введение

В работах [1–3] развит метод вторичного квантования в базисе с частично не ортогональными орбиталями и получено точное выражение для произвольного оператора в ортонормированном многочастичном базисе. Приближение этого метода с точностью до квадратов интегралов перекрытия, считающихся малыми, полученное ранее в [4,5], использовалось в [6–8] и многих других работах. Но такое приближение не позволяет учитывать точно неортогональность орбиталей в каждом порядке теории возмущений, и поэтому амплитуды перехода электрона с иона на ион фактически являются подгоночными параметрами [6]. В [3] был получен оператор кристаллического поля, не опирающийся на суперпозиционную модель, причем в предположении существования матрицы $(I+S)^{-1}$ эффекты неортогональности во всех рассматриваемых порядках теории возмущений учтены точно. Однако если для амплитуд перехода с лиганда в $4f$-оболочку использовались значения, вычисленные из первых принципов, то для амплитуд перехода в пустые $5d$-, $6s$-оболочки использовались их подгоночные значения из [6]. Отметим, что на необходимость включения в базис $5s$-, $5p$-, $5d$-, $6s$-орбиталей в случае редкоземельных примесных центров указывалось как в работах по теоретической интерпретации данных ДЭЯР [6–8], так и во миоих других работах. Например, в работе [9], где вычислялась зависимость параметров кристаллического поля примесного центра Sm^{2+} от расстояния металл–лиганд, которое изменяется при приложении давления [10,11], также указывается на необходимость включения в рассмотрение этих орбиталей.

В настоящей работе получены выражения для амплитуд перехода электрона с лиганда в пустые оболочки центрального иона. Численные оценки, проведенные для переходов в $5d$-оболочку редкоземельного иона, хорошо согласуются со значениями, полученными в результате подгонки в [6,7]. Приведены также простые выражения для вычисления некоторых типов двухцентровых интегралов, основанные на гауссовом разложении хартрифоковских функций, которые позволяют избежать оценок типа приближения Милликена и подобных ему.

2. Теория

В [2] было получено в виде ряда выражение для произвольного оператора в представлении вторичного квантования с базисом частично не ортогональных орбиталей. Причем в предположении существования матрицы $(I+S)^{-1}$ неортогональность орбиталей учитывается в каждом члене ряда точно. Выпишем далее два первых члена этого ряда, необходимые для вычислений и проведения оценок в настоящей работе,

$$H_\Psi = \bar{H} - \frac{1}{8}[Q,\bar{H}]^{(2)} + \dots, \qquad (1)$$

$$\bar{H} = \sum a^+_\xi a_{\xi'}\langle\xi|\bar{h}|\xi'\rangle + \frac{1}{2}\sum a^+_\xi a^+_\eta a_{\eta'} a_{\xi'}\langle\xi\eta|\bar{g}|\xi'\eta'\rangle, \qquad (2)$$

$$\langle\xi|(I+S)^{-1}|\theta\rangle \equiv \langle\xi\|\theta\rangle,$$
$$\langle\xi|(I+S)^{-1}|\theta\rangle\langle\eta|(I+S)^{-1}|\zeta\rangle \equiv \langle\xi\eta\|\theta\zeta\rangle, \qquad (3)$$

$$\langle\xi|\bar{h}|\xi'\rangle = \frac{1}{2}\sum\langle\xi\|\vartheta\rangle\langle\theta|h|\xi'\rangle + \frac{1}{2}\sum\langle\xi|h|\theta\rangle\langle\theta\|\xi'\rangle, \qquad (4)$$

$$\langle\xi\eta|\bar{g}|\xi'\eta'\rangle = \frac{1}{2}\sum\langle\xi\eta\|\theta\zeta\rangle\langle\theta\zeta|g|\xi'\eta'\rangle + \frac{1}{2}\sum\langle\xi\eta|g|\theta\zeta\rangle\langle\theta\zeta\|\xi'\eta'\rangle, \qquad (5)$$

где оператор $Q = \sum a^+_\xi a_{\xi'}\langle\xi|q|\xi'\rangle$; I — единичный оператор; S — матрица перекрытия одноэлектронных орбиталей; $q = \ln(I+S)$; h и g — одночастичный и двухчастичный операторы соответственно. Следуя [12], операторы рождения (уничтожения) электронов $5d$-оболочки обозначим как $d^+_\eta(d_{\eta'})$, операторы $4f$-оболочки — как $a^+_\xi(a_{\xi'})$, заполненных оболочек редкоземельного иона — как $c^+_\xi(c_{\xi'})$, операторы лигандов — как $b^+_\xi(b_{\xi'})$. Обозначая оператор перехода электрона с лиганда в $5d$-оболочку как $G(d|b)$, из (2) получим

$$G(d|b) = \sum d^+_\xi b_{\xi'} \langle \xi|\bar{h}|\xi'\rangle + \sum d^+_\xi b_{\xi'} a^+_\eta a_{\eta'}$$

$$\times \langle \xi\eta|\bar{g}(1-P)|\xi'\eta'\rangle + \sum d^+_\xi b_{\xi'} c^+_\eta c_{\eta'} \langle \xi\eta|\bar{g}(1-P)|\xi'\eta'\rangle$$

$$+ \sum d^+_\xi b^+_\zeta b_{\zeta'} b_{\xi'} \langle \xi\zeta|\bar{g}|\xi'\zeta'\rangle, \tag{6}$$

где P — оператор перестановки. Только второе слагаемое в (6) содержит операторы $4f$-оболочки и может вносить отличный от нуля вклад в амплитуду перехода с неодинаковыми начальным и конечным состояниями этой оболочки. Как показывают оценки, амплитуды таких переходов очень малы. Поэтому отличными от нуля можно считать только амплитуды переходов с одним и тем же начальным и конечным состояниями $4f$-оболочки. Для $Yb^{3+}:KZnF_3$ это может быть одно из состояний крамерсова дублета. Запишем его как

$$|0\rangle = \sum_k c_k \{4fm^k_l m^k_s\}, \tag{7}$$

где $\{4fm^k_l m^k_s\}$ — состояние с одним удаленным из заполненной $4f$-оболочки электроном с проекцией орбитального момента m^k_l и проекцией спинового момента $-m^k_s$. Тогда оператор $G(d|b)$ можно представить как

$$G(d|b) = \sum d^+_\xi b_\zeta \langle \xi|G|\zeta\rangle, \tag{8}$$

где

$$\langle \xi|G|\zeta\rangle = \frac{1}{2}\Big[\sum \langle \xi\|\theta\rangle\langle\theta|h|\zeta\rangle$$

$$+ \sum \langle \xi\|\theta\rangle\langle\dot\eta\|\dot\eta\rangle\langle\theta\dot\eta|g(1-P)|\zeta\dot\eta\rangle + \sum \langle\xi|h|\theta\rangle\langle\theta\|\zeta\rangle$$

$$+ \sum \langle\xi\dot\eta|g(1-P)|\theta\dot\eta\rangle\langle\theta\|\zeta\rangle\langle\dot\eta\|\dot\eta\rangle$$

$$+ \sum_{\alpha\neq\dot\eta}\Big[\langle\xi\|\theta\rangle\langle\dot\eta\|\alpha\rangle\langle\theta\alpha|g(1-P)|\zeta\dot\eta\rangle$$

$$+ \langle\xi\dot\eta|g(1-P)|\theta\alpha\rangle\langle\theta\|\zeta\rangle\langle\alpha\|\dot\eta\rangle\Big]$$

$$- \langle\xi\|\zeta\rangle \sum c^2_k \langle 4fm^k_l\|4fm^k_l\rangle\langle\zeta 4fm^k_l|g(1-P)|\zeta 4fm^k_l\rangle$$

$$- \big(\langle\xi\|\xi\rangle + \langle\zeta\|\zeta\rangle\big)\sum c^2_k\langle 4fm^k_l\|4fm^k_l\rangle$$

$$\times \langle\xi 4fm^k_l|g(1-P)|\zeta 4fm^k_l\rangle\Big], \tag{9}$$

$|\xi\rangle$ — орбиталь редкоземельного иона, $|\zeta\rangle$ — орбиталь лиганда, суммирование по $\dot\eta$ проводится по орбиталям заполненных оболочек основной конфигурации кластера и по всем орбиталям $4f$-оболочки.

Систему координат выберем следующим образом. Редкоземельный ион поместим в начало координат, ось z направим по оси четвертого порядка, тогда лиганды образуют октаэдр с координатами $1(a, 0, 0)$, $2(0, a, 0)$, $3(0, 0, a)$, $4(-a, 0, 0,)$, $5(0, -a, 0)$, $6(0, 0, -a)$. Все вычисления будем проводить для перехода электрона с лиганда $6(0, 0, -a)$ в $5d$-оболочку редкоземельного иона. Легко показать, что слагаемое с $\alpha \neq \dot\eta$ в (9) имеет порядок третьей и выше степени по области перекрывания металл–лиганд; кроме того, матричные элементы оператора g не диагональны по квантовым числам орбиталей. Поэтому данным слагаемым в настоящей работе пренебрегается, а необходимость его оценки обсуждается далее. Из правил отбора, вытекающих из симметрии примесного центра, следует, что отличными от нуля будут переходы с проекциями орбитального момента $m^\xi_l = m^\zeta_l$ редкоземельного иона и лиганда соответственно. Тогда

$$\langle\xi|G|\zeta\rangle = \frac{1}{2}\Big\{\langle\xi\|\zeta\rangle\Big[\varepsilon^d_{Yb^{2+}} + \varepsilon^b_{F^-} + h^d_M + h^b_M$$

$$+ \sum_{\dot\eta_e}\langle\xi\dot\eta_e|g(1-P)|\xi\dot\eta_e\rangle\big(\langle\dot\eta_e\|\dot\eta_e\rangle - 1\big)$$

$$+ \sum_{\dot\eta_b}\langle\zeta\dot\eta_b|g(1-P)|\zeta\dot\eta_b\rangle\big(\langle\dot\eta_b\|\dot\eta_b\rangle - 1\big)$$

$$- \left\langle\xi\left|\frac{n_b}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_b|}\right|\xi\right\rangle + \sum_{\dot\eta_b}\langle\xi\dot\eta_b|g(1-P)|\xi\dot\eta_b\rangle\langle\dot\eta_b\|\dot\eta_b\rangle$$

$$- \left\langle\zeta\left|\frac{n_e+1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_e|}\right|\zeta\right\rangle + \sum_{\dot\eta_e}\langle\zeta\dot\eta_e|g(1-P)|\zeta\dot\eta_e\rangle\langle\dot\eta_e\|\dot\eta_e\rangle$$

$$- \sum_k c^2_k\langle\zeta 4fm^k_l|g(1-P)|\zeta 4fm^k_l\rangle\langle 4fm^k_l\|4fm^k_l\rangle\Big]$$

$$+ \big(\langle\xi\|\xi\rangle + \langle\zeta\|\zeta\rangle\big)\Big[\langle\xi|h_k|\zeta\rangle + h^{db}_M - \left\langle\xi\left|\frac{n_e+1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_e|}\right|\zeta\right\rangle$$

$$+ \sum_{\dot\eta_e}\langle\xi\dot\eta_e|g(1-P)|\zeta\dot\eta_e\rangle\langle\dot\eta_e\|\dot\eta_e\rangle - \left\langle\xi\left|\frac{n_b}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_b|}\right|\zeta\right\rangle$$

$$+ \sum_{\dot\eta_b}\langle\xi\dot\eta_b|g(1-P)|\zeta\dot\eta_b\rangle\langle\dot\eta_b\|\dot\eta_b\rangle$$

$$- \sum_k c^2_k\langle\xi 4fm^k_l|g(1-P)|\zeta 4fm^k_l\rangle\langle 4fm^k_l\|4fm^k_l\rangle\Big]\Big\}, \tag{10}$$

где суммирование по всем орбиталям центрального иона отмечается индексом e, а по орбиталям лиганда — индексом b, $\varepsilon^d_{Yb^{2+}}$ и $\varepsilon^b_{F^-}$ — энергии Хартри–Фока электрона, перешедшего на пустую орбиталь редкоземельного иона и лиганда соответственно, определенные для свободных ионов. Перенормировка $\varepsilon^d_{Yb^{2+}}$ и $\varepsilon^b_{F^-}$ из-за неортогональности орбиталей центрального иона и лигандов осуществляется пятым и шестым слагаемыми в первых квадратных скобках выражения (10). В (10) $h_M^d = -\left\langle \xi \left| \sum_{i \neq e} \frac{q_i}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i|} \right| \xi \right\rangle$, $h_M^b = -\left\langle \xi \left| \sum_{i \neq b} \frac{q_i}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i|} \right| \xi \right\rangle$, $h_M^{db} = -\left\langle \xi \left| \sum_{i} \frac{q_i}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i|} \right| \xi \right\rangle$ — энергии Маделунга электрона на центральном ионе, на лиганде и в области перекрывания металл–лиганд соответственно, q_i — заряды ионов в беспримесном кристалле, h_k — кинетическая энергия, n_e, n_b — числа электронов в основной конфигурации на центральном ионе и на лиганде соответственно. Эффекты неортогональности в (10) в предположении существования матрицы $(I+S)^{-1}$ учтены точно, причем порядок матрицы в общем случае определяется только числом орбиталей, выбранных для нулевого приближения.

3. Вычисления

При проведении вычислений использовался базис из $5s$-, $5p$-, $4f$-, $5d$-, $6s$-орбиталей центрального иона [13,14] и $2s$-, $2p$-орбиталей лигандов [13], т.е. матрица $(I+S)^{-1}$ является матрицей сорок первого порядка. Орбитали $4f$, а также орбитали заполненных оболочек брались из [13]. Аналитических или численных выражений для $5d$-, $6s$-, $6p$-орбиталей Yb^{3+} не получено. Но хорошо известно, что хартри-фоковские орбитали расположенных рядом ионов различаются очень незначительно [13]. Поэтому $5d$-, $6s$-орбитали были получены с помощью гауссовой аппроксимации численного представления этих орбиталей для Tm^{3+} [14]. Разложение проводилось по $\exp[-\alpha_i r^2]$, т.е. нормировка предэкспоненциальных коэффициентов была сделана непосредственно на орбиталь. В [14] также показано, что если хартри-фоковские энергии $4f$-орбиталей Pr^{3+} и Tm^{3+} сильно различаются, то энергии $5d$-, $6s$-, $6p$-состояний практически совпадают. Все это свидетельствует о возможности использования орбиталей из работы [14] в качестве нулевого приближения для Yb^{3+}. Вычисления проводились для расстояния $a = 4.1588$ a.u. Приведем необходимые для вычислений матричные элементы матрицы $(I+S)^{-1}$ и значения некоторых интегралов перекрытия (все значения здесь и далее приведены в a.u.)

$$\langle 5d0|2s\rangle = 0.181387, \quad \langle 5d0|2p0\rangle = 0.156674,$$

$$\langle 5d1|2p1\rangle = -0.128794, \quad \langle 5d0\|2s\rangle = -0.230329,$$

$$\langle 5d0\|2p0\rangle = -0.21052, \quad \langle 5d1\|2p1\rangle = 0.129178,$$

$$\langle 5s\|5s\rangle = 1.09003, \quad \langle 5p0\|5p0\rangle = 1.0387,$$

$$\langle 5p1\|5p1\rangle = 1.0387, \quad \langle 4f0\|4f0\rangle = 1.00043,$$

$$\langle 4f1\|4f1\rangle = 1.00033, \quad \langle 4f2\|4f2\rangle = 1.00008,$$

$$\langle 4f3\|4f3\rangle = 1.00043, \quad \langle 5d0\|5d0\rangle = 1.22428,$$

$$\langle 5d1\|5d1\rangle = 1.06655, \quad \langle 2s\|2s\rangle = 1.10829,$$

$$\langle 2p0\|2p0\rangle = 1.1093 \quad \langle 2p1\|2p1\rangle = 1.02042.$$

Приведем далее матричные элементы одночастичных операторов: кинетической энергии h_k; $h_e = \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_e|}$; $h_b = \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_b|}$, где $\mathbf{R}_e, \mathbf{R}_b$ — координаты центрального иона и лиганда соответственно. Вычисления для h_e, h_b проводились с использованием преобразований, предложенных в [3]:

$$\langle 5d0|h_k|2s\rangle = 0.0324995, \quad \langle 5d0|h_e|2s\rangle = 0.0549298,$$

$$\langle 5d0|h_b|2s\rangle = 0.142595, \quad \langle 5d0|h_k|2p0\rangle = 0.0947874,$$

$$\langle 5d0|h_e|2p0\rangle = 0.062085 \quad \langle 5d0|h_b|2p0\rangle = 0.108156,$$

$$\langle 5d1|h_k|2p1\rangle = -0.0301627,$$

$$\langle 5d1|h_e|2p1\rangle = -0.0404299,$$

$$\langle 5d1|h_b|2p1\rangle = -0.0640668.$$

Как видно из (10), необходимо вычислить также двухцентровые интегралы вида $\langle l_e m_1, l'_e m_2|g(1-P)|l_b m_1, l''_e m_2\rangle$, $\langle l_e m_1, l'_b m_2|g(1-P)|l_b m_1, l''_b m_2\rangle$. При оценках интегралов такого вида или обменных интегралов обычно значение оператора в области перекрывания заменяется на соответствующий интеграл перекрытия, умноженный на некоторый параметр, который является подгоночным [9,15]. Однако гауссово разложение орбиталей позволяет получить простые аналитические выражения для вычисления этих интегралов численным интегрированием с любой степенью точности (например, с помощью программы „Математика"). Покажем это на примере интегралов вида $\langle l_e m_1, l'_e m_2|g|l_b m_1, l''_e m_2\rangle$. Для этого используем следующие преобразования:

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dv \exp\left[-(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2 v^2\right],$$

$$v^2 = \frac{\alpha_{ik}\theta_{jl}x^2}{\alpha_{ijkl}(1-x^2)}, \tag{11}$$

где $\alpha_{ik} = \alpha_i + \beta_k$, $\theta_{jl} = \varepsilon_j + \gamma_l$, $\alpha_{ijkl} = \alpha_{ik} + \theta_{jl}$, α_i, ε_j, β_k, γ_l — коэффициенты, стоящие в показателях экспонент гауссова разложения орбиталей, причем индексы i, j, k, l относятся к орбиталям, расположенным в интеграле в порядке $\langle i, j|g|k, l\rangle$. Введем далее обозначения

$$y = \frac{\alpha_{ik}x^2}{\alpha_{ik} + \theta_{jl}(1-x^2)}, \quad z = \frac{\alpha_{ijkl}(1-x^2)}{\theta_{jl}\left(\alpha_{ik} + \theta_{jl}(1-x^2)\right)},$$

$$u = \frac{\alpha_{ik} + \theta_{jl}(1-x^2)}{\alpha_{ik}\alpha_{ijkl}} \tag{12}$$

и определим функции $F(en_1, en_2, bn_3, en_4)$ (где e, b показывают, что индексы i, j, l относятся к орбиталям центрального иона, индекс k — к орбиталям лиганда $6(0, 0, -a)$) следующим образом:

$$2\pi^{5/2}F(en_1, en_2, bn_3, en_4) = \sum a_i b_j c_k d_l \int z_1^{n_1}(x_1^2+y_1^2)^{n_2}$$

$$\times z_2^{n_3}(x_2^2+y_2^2)^{n_4}\frac{1}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}\exp\big[-(\alpha_{ik}\mathbf{r}_1^2+\theta_{jl}\mathbf{r}_2^2+2\beta_k a z_1$$

$$+\beta_k a^2)\big]dx_1dy_1dz_1dx_2dy_2dz_2, \qquad (13)$$

$$F(en_1, en_2, bn_3, en_4) = \sum a_i b_j c_k d_l\left(\frac{1}{\alpha_{ik}\theta_{jl}}\right)\left(\frac{1}{\alpha_{ijkl}}\right)^{1/2}$$

$$\times\exp\left(-\frac{\alpha_i\beta_k}{\alpha_{ik}}a^2\right)\int_0^1 dx\, n_3!\left[\sum_{m=0}^{[\frac{n_3}{2}]}\frac{y^{n_3-2m}z^m(n_1+n_3-2m)!}{4^m m!(n_3-2m)!}\right.$$

$$\times\left.\sum_{s=0}^{[\frac{n_1+n_3-2m}{2}]}\frac{u^{n_1+n_3-2m-s}(-\beta_k a)^{n_1+n_3-2m-2s}}{4^s s!(n_1+n_3-2m-2s)!}\right]$$

$$\times\left[\sum_{l=0}^{n_4}\frac{(n_4!)^2y^{2n_4-2l}}{[(n_4-l)!]^2 l!}z^l u^{n_2+n_4-l}(n_2+n_4-l)!\right]$$

$$\times\exp\left(-\frac{\beta_k^2\theta_{jl}a^2}{\alpha_{ik}\alpha_{ijkl}}x^2\right). \qquad (14)$$

В (14) верхний предел в сумме $[p]$ обозначает целую часть от числа p. Например, интеграл $\langle 5d0, 5p0|g|2s, 5p0\rangle$ можно представить как

$$\langle 5d0, 5p0|g|2s, 5p0\rangle = \frac{3\sqrt{5\pi}}{16}\big[2F(2, 0, 2, 0) - F(0, 1, 2, 0)\big]. \qquad (15)$$

Двухцентровые интегралы, необходимые для вычисления амплитуд перехода электрона с $2s$-оболочки лиганда на $5d0$-орбиталь центрального иона, принимают следующие значения:

$$\langle 5d0, 2s|g|2s, 2s\rangle = 0.126343,$$

$$\langle 5d0, 2p0|g|2s, 2p0\rangle = 0.12165,$$

$$\langle 5d0, 2p0|g|2p0, 2s\rangle = 0.0337577,$$

$$\langle 5d0, 2p1|g|2s, 2p1\rangle = 0.117251,$$

$$\langle 5d0, 2p1|g|2p1, 2s\rangle = 0.0212826,$$

$$\langle 5d0, 5s|g|2s, 5s\rangle = 0.0547804,$$

$$\langle 5s, 5d0|g|2s, 5s\rangle = 0.00088663,$$

$$\langle 5d0, 5p0|g|2s, 5p0\rangle = 0.059387,$$

$$\langle 5p0, 5d0|g|2s, 5p0\rangle = 0.0062256,$$

$$\langle 5d0, 5p1|g|2s, 5p1\rangle = 0.0520897,$$

$$\langle 5p1, 5d0|g|2s, 5p1\rangle = 0.00087409,$$

$$\langle 5d0, 4f0|g|2s, 4f0\rangle = 0.0559436,$$

$$\langle 4f0, 5d0|g|2s, 4f0\rangle = 0.00045489,$$

$$\langle 5d0, 4f1|g|2s, 4f1\rangle = 0.0556196,$$

$$\langle 4f1, 5d0|g|2s, 4f1\rangle = 0.00018065,$$

$$\langle 5d0, 4f2|g|2s, 4f2\rangle = 0.0548196,$$

$$\langle 5d0, 4f3|g|2s, 4f3\rangle = 0.0537519.$$

Двухцентровые интегралы, необходимые для вычисления амплитуд перехода электрона с $2p0$-оболочки лиганда на $5d0$-орбиталь центрального иона, равны

$$\langle 5d0, 2s|g|2p0, 2s\rangle = 0.0985309,$$

$$\langle 5d0, 2p0|g|2p0, 2p0\rangle = 0.101307,$$

$$\langle 5d0, 2s|g|2s, 2p0\rangle = 0.0170275,$$

$$\langle 5d0, 2p1|g|2p0, 2p1\rangle = 0.0899809,$$

$$\langle 5d0, 2p1|g|2p1, 2p0\rangle = 0.00374033,$$

$$\langle 5d0, 5s|g|2p0, 5s\rangle = 0.0615689,$$

$$\langle 5s, 5d0|g|2p0, 5s\rangle = 0.00196046,$$

$$\langle 5d0, 5p0|g|2p0, 5p0\rangle = 0.0712003,$$

$$\langle 5p0, 5d0|g|2p0, 5p0\rangle = 0.017462,$$

$$\langle 5d0, 5p1|g|2p0, 5p1\rangle = 0.0559579,$$

$$\langle 5p1, 5d0|g|2p0, 5p1\rangle = -0.003517,$$

$$\langle 5d0, 4f0|g|2p0, 4f0\rangle = 0.0643794,$$

$$\langle 4f0, 5d0|g|2p0, 4f0\rangle = 0.0010384,$$

$$\langle 5d0, 4f1|g|2p0, 4f1\rangle = 0.0636749,$$

$$\langle 4f1, 5d0|g|2p0, 4f1\rangle = 0.00051288,$$

$$\langle 5d0, 4f2|g|2p0, 4f2\rangle = 0.061862,$$

$$\langle 5d0, 4f3|g|2p0, 4f3\rangle = 0.0593403.$$

Двухцентровые интегралы, необходимые для вычисления амплитуд перехода электрона с $2p1$-оболочки лиганда на $5d1$-орбиталь центрального иона, равны

$$\langle 5d1, 2s|g|2p1, 2s\rangle = -0.058032,$$

$$\langle 5d1, 2p1|g|2p1, 2p1\rangle = -0.058088,$$

$$\langle 5d1, 2s|g|2s, 2p1\rangle = -0.0054007,$$

$$\langle 5d1, 2p0|g|2p1, 2p0\rangle = -0.058051,$$

$$\langle 5d1, 2p0|g|2p0, 2p1\rangle = -0.0038313,$$

$$\langle 5d1, 5s|g|2p1, 5s\rangle = -0.040233,$$

$$\langle 5s, 5d1|g|2p1, 5s\rangle = -0.00084832,$$

$$\langle 5d1, 5p0|g|2p1, 5p0\rangle = -0.041731,$$

$$\langle 5p0, 5d1|g|2p1, 5p0\rangle = -0.0012139,$$

$$\langle 5d1, 5p1|g|2p1, 5p1\rangle = -0.039116,$$

$$\langle 5p1, 5d1|g|2p1, 5p1\rangle = -0.0017842,$$

$$\langle 5d1, 4f0|g|2p1, 4f0\rangle = -0.04071,$$

$$\langle 4f0, 5d1|g|2p1, 4f0\rangle = -0.00006045,$$

$$\langle 5d1, 4f1|g|2p1, 4f1\rangle = -0.040651,$$

$$\langle 4f1, 5d1|g|2p1, 4f1\rangle = -0.000305,$$

$$\langle 5d1, 4f1|g|2p1, 4f1\rangle = -0.040421,$$

$$\langle 5d1, 4f3|g|2p1, 4f3\rangle = -0.039979.$$

Согласно [13], энергии Хартри–Фока $\varepsilon^{2s}_{\mathrm{F}^-} = -1.0744$ a.u., $\varepsilon^{2p}_{\mathrm{F}^-} = -0.1808$ a.u. В работе [14] энергия $5d$-орбитали вычислялась в поле Хартри–Фока основного состояния, т.е. одним удаленным из $4f$-оболочки электроном. В то же время электрон, перешедший с лиганда в $5d$-оболочку, взаимодействует со всеми электронами основного состояния. Поэтому в первом приближении $\varepsilon^d_{\mathrm{Yb}^{2+}}$ можно записать как $\varepsilon^d_{\mathrm{Yb}^{2+}} = \varepsilon^d_{\mathrm{Yb}^{3+}} + \langle 5dm, 4fm|g|5dm, 4fm\rangle$, где значение $\varepsilon^d_{\mathrm{Yb}^{3+}} = -1.06$ a.u. бралось из работы [14]. Величина $\langle 5d0, 4f0|g|5d0, 4f0\rangle = 0.0865$ a.u. Энергии Маделунга $h^e_M = 0.82$ a.u., $h^b_M = -0.43$ a.u. Основным состоянием для Yb^{3+} в октаэдре является крамерсов дублет Γ_6. При вычислениях по формуле (10) в данной работе пренебрегается также слагаемыми вида $-\langle\xi|\frac{n_b}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_b|}|\xi\rangle + \sum_{\dot\eta_b}\langle\xi\dot\eta_b|g(1-P)|\xi\dot\eta_b\rangle\langle\dot\eta_b\|\dot\eta_b\rangle$, так как обменная часть приводит к величинам того же порядка, что и отброшенные в (9) члены с $\alpha \neq \dot\eta$. Разность же прямого кулоновского взаимодействия предсталяет собой малую величину по сравнению с ведущими членами в тех же скобках, являющимися величинами порядка 1–2 a.u.

4. Обсуждение результатов

Подставляя приведенные численные значения в (10), для амплитуд перехода получим

$$\langle 5d0|G|2s\rangle \equiv G_{5ds} = -0.23356,$$

$$\langle 5d0|G|2p0\rangle \equiv G_{5d\sigma} = -0.0825,$$

$$\langle 5d1|G|2p1\rangle \equiv G_{5d\pi} = 0.05475.$$

Определим величины $\bar\gamma_{\xi\xi}$ как $\bar\gamma_{\xi\xi} = -\frac{\langle\xi|G|\xi\rangle}{\Delta_{\xi\xi}}$, где $\Delta_{\xi\xi}$ — энергии перехода электрона с орбитали $|\xi\rangle$ на орбиталь $|\xi\rangle$. Согласно [6], для $\mathrm{Yb}^{3+}:\mathrm{KZnF_3}$, $\Delta_{5d,2s} = 1.5$ a.u., $\Delta_{5d,2p} = 0.68$ a.u. Отсюда

$$\bar\gamma_{5ds} = 0.1557, \quad \bar\gamma_{5d\sigma} = 0.1213, \quad \bar\gamma_{5d\pi} = -0.08052. \quad (16)$$

Величины $\gamma_{5ds}, \gamma_{5d\sigma}, \gamma_{5d\pi}$, определяемые как параметры ковалентности [16] и используемые как подгоночные (см., например, [6,17]), принимают значения, по порядку величины равные

$$\gamma_{5ds} \approx 0.03 - 0.06, \quad \gamma_{5d\sigma} \approx 0.11 - 0.15,$$

$$\gamma_{5d\pi} \approx -(0.06 - 0.1). \quad (17)$$

В то же время можно показать [16], что между параметрами γ и $\bar\gamma^f$ можно установить приближенное соотношение

$$\bar\gamma^f \approx \gamma + \frac{1}{2}s, \quad (18)$$

где s — интеграл перекрытия. Подставляя в (18) значения, соответствующие нижним границам интервалов в (17), получим

$$\bar\gamma^f_{5ds} = 0.1207, \quad \bar\gamma^f_{5d\sigma} = 0.18833,$$

$$\bar\gamma^f_{5d\pi} = -0.1243. \quad (19)$$

Из (16) и (19) видно, что вычисленные и подгоночные значения достаточно хорошо согласуются. Для того чтобы оценить влияние на результат отброшенных членов, приведем следующие рассуждения. Поправки к единице в диагональных матричных элементах матрицы $(I+S)^{-1}$ имеют порядок второй степени и выше по интегралам перекрытия, т.е. вклад в амплитуду от этих поправок имеет порядок отброшенных членов (такой же, как и второе слагаемое (1)). Приравнивая в (10) все диагональные матричные элементы матрицы $(I+S)^{-1}$ к единице и обозначая полученные таким образом параметры как $\bar\gamma'$, получим

$$\bar\gamma'_{5ds} = 0.1318, \quad \bar\gamma'_{5d\sigma} = 0.1796, \quad \bar\gamma'_{5d\pi} = -0.09991. \quad (20)$$

Видно, что согласие между вычисленными таким образом параметрами и подгоночными параметрами стало лучше. Отсюда следует необходимость одновременного проведения оценок слагаемых, отброшенных в (10), и второго слагаемого в (1). Однако для этого необходимо знание матричных элементов матрицы q. Подчеркнем, что матрицу $(I+S)^{-1}$ можно вычислить, не опираясь на разложение по интегралам перекрытия, а из существования $(I+S)^{-1}$ следует существование матрицы q, поэтому для матричных элементов q следует использовать метод вычисления, также не опирающийся на подобное разложение. Отметим, что это позволило бы решать задачи в тех случаях, когда перекрывание электронных плотностей велико и разложение в ряд невозможно.

Список литературы

[1] О.А. Аникеенок. Деп. в ВИНИТИ от 06.04.1987, рег. № 2442-В87.
[2] О.А. Аникеенок. ФТТ **45**, 812 (2003).
[3] О.А. Аникеенок. ФТТ **47**, 1065 (2005).
[4] М.В. Еремин, А.М. Леушин. ФТТ **16**, 1917 (1974).
[5] М.В. Еремин, А.А. Корниенко. ФТТ **19**, 3024 (1977).
[6] O.A. Anikeenok, M.V. Eremin, M.L. Falin, A.L. Konkin, V.P. Meiklyar. J. Phys. C **17**, 2813 (1984).
[7] M.L. Falin, M.V. Eremin, M.M. Zaripov, I.R. Ibragimov, A.M. Leushin, R.Yu. Abdulsabirov, S.L. Korableva. J. Phys.: Cond. Matter **1**, 2331 (1989).
[8] M.L. Falin, M.V. Eremin, H. Bill, D. Lovy. Appl. Magn. Reson. **9**, 329 (1995).
[9] Y.R. Shen, K.L. Brey. Phys. Rev. B **58**, 5305 (1998).
[10] Y.R. Shen, W.B. Holzapfer. Phys. Rev. B **51**, 752 (1995).
[11] Y.R. Shen, W.B. Holzapfer. J. Phys.: Cond. Matter **7**, 6241 (1995).
[12] B.R. Dudd. Second quantization and atomic spectroscopy. The Johns Hopkins Press, Baltimore (1967).
[13] E. Clementi, L. Roetti. Atom. Data. Nucl. Data. **14**, 177 (1974).
[14] K. Rajnak. J. Chem. Phys. **37**, 2440 (1962).
[15] B.Z. Malkin, A.M. Leushin, A.I. Iskhakova, J. Heber, M. Altwein, K. Moller, I.I. Fazlizhanov, V.A. Ulanov. Phys. Rev. B **62**, 7063 (2000).
[16] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М. (1972). 651 с.
[17] М.В. Еремин. ФТТ **29**, 254 (1987).