

55  
A-42

ВИЛЬНЮССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ОРДЕНА  
ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМ. В. КАПУКАСА

---

**Ф. Г. АНИСИМОВ**

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ  
СТРУКТУРЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ПРИМЕСНЫХ  
ЦЕНТРОВ В ФЛЮОРИТАХ**

(Диссертация написана на русском языке)

**01.041 — Теоретическая и математическая физика**

**Автореферат**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук**

---

ВИЛЬНЮС — 1972

СК

Работа выполнена в Институте физики полупроводников Академии наук Литовской ССР.

Научный руководитель — кандидат физико-математических наук, доцент Р. С. ДАГИС.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук Н. Н. КРИСТОФЕЛЬ; кандидат физико-математических наук, доцент Э. В. МАУЗА.

Ведущее учреждение — Казанский Государственный Университет им. В. И. Ульянова-Ленина.

Автореферат разослан *24* марта 1972 г.

Защита диссертации состоится *16* мая 1972 г.

на заседании Объединенного ученого Совета Физического и Механико-математического факультетов Вильнюсского Ордена Трудового Красного Знамени государственного университета им. В. Капсукаса [Вильнюс, ул. Партизану, 24/17, физическая аудитория № 103].

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ВГУ [Вильнюс, ул. Университето, 3].

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 232006, Вильнюс-6, ул. Партизану, 24/17, физический факультет ВГУ, Ученому секретарю Совета.

Ученый секретарь ВГУ

ВИЛЬНЮССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. В.КАПСУКАСА

Ф.Г. АНИСИМОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В ФЛЮРИТАХ

(диссертация написана на русском языке)

ОГ.04I — теоретическая и математическая физика

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Вильнюс — 1972

53  
А 42

Работа выполнена в Институте физики полупроводников Академии наук Литовской ССР.

Научный руководитель – кандидат физико-математических наук, доцент Р.С.ДАГИС.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук Н.Н. КРИСТОФЕЛЬ; кандидат физико-математических наук, доцент Э.В. МАУЗА.

Ведущее учреждение – Казанский Государственный Университет им. В.И. Ульянова-Ленина.

Автореферат разослан " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 1972г.

Защита диссертации состоится " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 1972г. на заседании Объединенного ученого Совета Физического и Механико-математического факультетов Вильнюсского Ордена Трудового Красного Знамени государственного университета им. В.Капсукаса (Вильнюс, ул.Партизану, 24/17, физическая аудитория № 103).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ВГУ (Вильнюс, ул.Университето,3).

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 232006, Вильнюс-6, ул.Партизану, 24/17, физический факультет ВГУ, Ученому секретарю Совета.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ ВГУ

Исследование спектров поглощения и люминесценции, спектров ЭПР и ЯМР, изменения спектров под действием электрического и магнитного поля, направленного и всестороннего давления привело к накоплению большого экспериментального материала об энергетических спектрах ионных кристаллов, активированных редкоземельными ионами. При интерпретации экспериментальных данных предпочтение обычно отдается разным полуэмпирическим методам (теории кристаллического поля, методу углового перекрывания, методу Вольфсберга – Гельмгольца и его разным модификациям), пользуясь которыми результаты можно получить не совершая сложных вычислений. Однако, как правило, при построении полуэмпирических методов приходится пользоваться разными предположениями, действительность которых в тем самым область применимости самого метода может быть установлена только после проведения последовательных теоретических исследований.

Основной задачей, которая ставилась в диссертации и было проведение таких исследований в случае редкоземельных примесных центров в ионных кристаллах. Чтобы излишне не усложнять задачу рассматривались сравнительно простые системы –  $Tu^{2+}$ ,  $Yb^{3+}$  в флюоритах. Главное внимание уделялось исследованию расщеплений уровней  $4f$ -электронов в кристаллическом поле и расчету  $g$ -факторов для экспериментально довольно хорошо изученных случаев  $CaF_2:Tu^{2+}$  и  $SrF_2:Tu^{2+}$ .

Рассмотрение двух параллельных случаев с одной стороны способствует проверке расчетов, а с другой стороны позволяет получить некоторую информацию о роли возможных искажений решетки, обусловленных различием ионных радиусов примесного и замещаемого иона. Расчеты проведены в приближении комплекса  $(\text{TuF}_8)^{6-}$  в поле остатка кристалла  $V_{\text{кр}}$ . Сферическая составляющая  $V_{\text{кр}}$ , которая предполагается постоянной в области комплекса непосредственной роли в расчетах не играет (она обеспечивает устойчивость комплекса), а кубическая учитывается в приближении точечных ионов. Расчет комплекса проводится методом Гайтлера - Лондона. В качестве базиса функций использованы одноэлектронные функции свободных ионов  $\text{Tu}^{2+}$  и  $\text{F}^-$  (численные функции Хартри - Фока для  $\text{Tu}^{2+}$  и аналитические для  $\text{F}^-$ ). Так как в случае открытых оболочек существует несколько равноправных форм уравнений Хартри - Фока (даже в рамках ограниченного метода Хартри - Фока), то для  $\text{SrF}_2:\text{Tu}^{2+}$  были проведены расчеты с разными функциями для электронов  $\text{Tu}^{2+}$ : с функциями типа "а", которые являются решениями уравнений Хартри - Фока, полученных на базисе однодетерминантной волновой функции, в которых в гамильтониане Фока (если не делать предварительного усреднения по угловым переменным) отброшены члены неинвариантные относительно операций группы вращения и функциями типа "б", которые являются решениями обычных уравнений Хартри - Фока для центра тяжести конфигурации. В расчетах  $\text{CaF}_2:\text{Tu}^{2+}$  были использованы только функции типа "а".

Диссертация состоит из 12 разделов, первый из которых является введением.

Во втором разделе исследуется, как вычисленные одноэлектронные функции Хартри - Фока описывают свойства свободного иона  $\text{Tu}^{2+}$ . Для этого проведен расчет спин-орбитального расщепления термина  $^2F$  основной конфигурации  $4f^{13}$  иона  $\text{Tu}^{2+}$  как с функциями типа "а" так и "б". (Спин-орбитальное взаимодействие рассчитывалось как среднее от оператора Брейта).

В третьем разделе расщепление уровней конфигурации  $4f^{13}$  иона  $\text{Tu}^{2+}$  в  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  рассмотрено в приближении кристаллического поля.

Четвертый раздел посвящен определению параметров, характеризующих расположение электронных уровней, из экспериментальных данных. В качестве таких параметров выбраны интервалы энергий  $\Delta E_{12} = E(K_1) - E(K_2)$  и  $\Delta E_{13} = E(K_1) - E(K_3)$  между уровнями, соответствующими электронным кристаллическим конфигурациям  $K_i$  ( $K_1 = a_{2u}^2 t_{2u}^6 t_{1u}^5 T_1$ ,  $K_2 = a_{2u}^2 t_{2u}^5 t_{1u}^6 T_2$  и  $K_3 = a_{2u} t_{2u}^6 t_{1u}^6 A_2$ ) и постоянные спин-орбитальной связи  $\zeta_{AA'}$  ( $A, A' = a_{2u}, t_{2u}, t_{1u}$ ). Получены выражения для уровней энергии через эти параметры диагонализировав одновременно матрицы операторов спин-орбитального взаимодействия и потенциала кристаллического поля в пространстве функций соответствующих конфигураций  $K_i$ . Исследовано, как влияет на определение значения параметров  $\Delta E_{12}$  и  $\Delta E_{13}$  (а также параметров кристаллического поля) наложение обычно используемого условия, что все  $\zeta_{AA'}$  равны.

Расчет комплекса  $(\text{TiF}_6)^{4-}$  методом Гайтлера - Лондона проводится в разделах 5-9. В качестве исходного приближения рассматривалась конная структура  $\text{Ti}^{2+}\text{F}_6^-$  (все ионы в основном состоянии), а потом учитывалось наложение конфигураций. Рассмотрено два типа налагаемых конфигураций: а) конфигурации соответствующие структуре  $\text{Ti}^{2+}\text{F}_6^-$ , но учитывающие возбуждение ионов и б) конфигурации с переносом заряда от лигандов к центральному иону.

Чтобы выяснить роль разных приближений, которые обычно делаются при проведении подобного рода исследований, расчет уровней энергии в рамках структуры  $\text{Ti}^{2+}\text{F}_6^-$  проводился весьма последовательно. В пятом разделе рассмотрено как влияет на значения расщеплений учет распределения электронной плотности лигандов (были вычислены поправка Клейнера и соответствующая поправка обусловленная обменным взаимодействием электронов  $\text{Ti}^{2+}$  и  $\text{F}^-$ ), а также неортогональность  $4f$ -функций и функций лигандов. В шестом разделе исследуется роль перекрывания лиганд-лиганд, а в седьмом - перекрывания  $5s^25p^6$ -лиганд.

В восьмом разделе рассмотрено, как влияет на расположение электронных уровней наложение конфигураций, соответствующих структуре  $\text{Ti}^{2+}\text{F}_6^-$ , но учитывающих возбуждение ионов. Исследование таких конфигураций связано с выяснением роли так называемого экранирования кристаллического поля для  $4f$ -электронов. Рассмотрено как вопрос об экранировании решается в рамках комплекса. Указаны недостатки существующей

теории экранирования. В случае  $\text{CaF}_2:\text{Ti}^{2+}$  вычислены поправки к уровням энергии, обусловленные учетом возбуждения  $5p \rightarrow 4f$ . Значения этих поправок оравнены с соответствующими, полученными предполагая, что поляризация внутренних оболочек обусловлена полем точечных лигандов.

В девятом разделе в случаях  $\text{CaF}_2:\text{Ti}^{2+}$  и  $\text{SrF}_2:\text{Ti}^{2+}$  проведен расчет поправок к уровням энергии обусловленных смешиванием конфигураций в которых кратность ионизации ионов отличается от исходной, а также соответствующих коэффициентов смешивания (параметров ковалентности). Рассмотрены налагаемые конфигурации, в которых по сравнению с начальной электрон из молекулярной орбитали  $\chi_{A\alpha}$  лигандов ( $A = a_{2u}, t_{2u}, t_{1u}$ ;  $\alpha = 2s, 2p_b, 2p_l$ ) переносится в пустую внешнюю орбиталь  $A$  конфигурации  $K_i$ . При проведении расчетов предполагалось, что в налагаемых конфигурациях атомные одноэлектронные функции являются теми же самыми, как и в начальной. Показано, что такой подход к учету ковалентности в нами рассмотренных случаях эквивалентен подходу, используемому в обычном методе МО ЛКАО при условии, что при построении молекулярных орбиталей учитываются только  $4f$ -функции редкоземельного иона и функции лигандов.

Чтобы показать, как меняется относительная роль ковалентности при переходе от двухзарядных примесных ионов к трехзарядным в разделе 10 приводятся результаты расчета параметров ковалентности для  $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ .

В одиннадцатом разделе исследовались  $g$ -факторы как основного состояния  $\Gamma_7$  в  $\text{CaF}_2:\text{Tu}^{2+}$ ,  $\text{SrF}_2:\text{Tu}^{2+}$ , так и возбужденного  $\Gamma_7'$ . Расчеты проводились как в приближении кристаллического поля, так и в приближении комплекса. Получены выражения для ковалентных множителей уменьшения орбитального момента через параметры ковалентности, групповые интегралы перекрывания и радиальные интегралы.

В двенадцатом разделе приводятся основные результаты диссертационной работы, которые можно резюмировать следующим образом:

1. Пользуясь численными функциями Хартри - Фока вычисленное значение постоянной спин-орбитального взаимодействия  $\zeta_{4f}$  для свободного иона  $\text{Tu}^{2+}$  (несмотря на сравнительно большой заряд ядра) довольно хорошо согласуется с экспериментальным. (Отклонение составляет несколько процентов от общей величины постоянной). Значения  $\zeta_{4f}$ , полученные при помощи функций типа "а" и функций типа "б", отличаются незначительно (расхождение составляет 1% общей величины расщепления). Незначительно отличается также и значения параметров Слетера, полученные при помощи "а" и "б" типа функций.

2. Показано, что теоретические значения параметров кристаллического поля, вычисленные в приближении точечных лигандов, весьма неоднозначны. Например, значение параметра  $b_6$  для  $\text{Tu}^{2+}:\text{SrF}_2$ , вычисленное при помощи  $4f$ -функций типа "а" почти в два раза больше, чем соответствующее

значение, полученное при помощи функций типа "б".

3. Из сравнения значений постоянной спин-орбитального взаимодействия для свободного иона и иона в кристалле, а также из анализа выражений для собственных значений матрицы энергии следует, что весьма корректно из экспериментальных данных можно определить только величину расщепления  $\Delta E_{13}$ . Величина второго интервала  $\Delta E_{12}$  сильно зависит от величины разности между разными  $\zeta_{AA'}$ , которую из экспериментальных данных непосредственно определить нельзя. Неоднозначность при определении  $\Delta E_{12}$  сильнее сказывается на величине параметра  $b_6$ , чем  $b_4$ , поэтому экспериментальное значение параметра  $b_4$  более корректное, чем в  $b_6$ .

4. Учет распределения электронной плотности лигандов (учет поправки Клейнера и соответствующей поправки из-за обменного взаимодействия между  $4f$ -электронами и электронами лигандов), как и в случае ионов группы железа, обращает знак параметров кристаллического поля (по сравнению со значениями, полученными в приближении кристаллического поля).

5. Расчеты расщепления в рамках одной зонной структуры  $\text{Tu}^{2+}\text{F}_8^-$  (без учета внутривозвращательной корреляции) показали, что хотя основной вклад в расщепление вносит перекрывание  $4f$ -лиганд, поправка из-за учета перекрывания лиганд-лиганд весьма существенная. Учет перекрывания  $5s^25p^6$ -лиганд сравнительно мало влияет на величину  $\Delta E_{13}$ . В таком приближении вычисленное значение  $\Delta E_{13}$  составляет  $709\text{см}^{-1}$ .

для  $Tu^{2+}$  в  $CaF_2$  и  $489 \text{ см}^{-1}$  (функции типа "а"),  $352 \text{ см}^{-1}$  (функции типа "б") для  $Tu^{2+}$  в  $SrF_2$ . (Соответствующие экспериментальные значения  $966 \text{ см}^{-1}$  и  $830 \text{ см}^{-1}$ ).

6. Показано, что в рамках комплекса вопрос об экранировании кристаллического поля для  $4f$ -электрона решается довольно просто и сводится к рассмотрению поправок к уровням энергии, обусловленных наложением конфигураций, в которых электрон из замкнутой оболочки центрального иона возбуждается в вакантную орбиталь. Рассмотрение конкретного примера (соответствующего учету  $5p \rightarrow 4f$  возбуждения в обычной теории экранирования) показало, что поправки, получаемые в рамках точечной модели лигандов и в приближении комплекса отличаются почти в 10 раз. Однако из приведенных расчетов для  $Tu^{2+}$  в  $CaF_2$  следует, что учет смешивания такой конфигурации изменяет  $\Delta E_{13}$  очень незначительно ( $9 \text{ см}^{-1}$ ).

7. Показано, что поправки к  $\Delta E_{13}$  из-за учета наложения структур типа  $Tu^+ F_7^- F$  (ковалентности) сравнительно невелики (для  $Tu^{2+}$  в  $CaF_2$  —  $95 \text{ см}^{-1}$ ), т.е. исходное приближение  $Tu^{2+} F_8^-$  является достаточно хорошим. Из расчетов, проведенных для  $Tu^{2+}$  в  $SrF_2$  с функциями типа "а" и "б" (соответствующие поправки к  $\Delta E_{13}$  равны соответственно  $52 \text{ см}^{-1}$  и  $53 \text{ см}^{-1}$ ), следует, что приближение структуры  $Tu^{2+} F_8^-$  становится более хорошим (относительная роль ковалентности уменьшается), если пользоваться более протяженными  $4f$ -функциями (функциями типа "а").

8. Вычисленные при помощи функций типа "а" с учетом наложения структур значения расщепления  $\Delta E_{13}$  сравнительно неплохо согласуются с экспериментальными:  $\Delta E_{13}^{exp} = 804 \text{ см}^{-1}$  для  $Tu^{2+}$  в  $CaF_2$  и  $541 \text{ см}^{-1}$  для  $Tu^{2+}$  в  $SrF_2$ . (Соответствующие экспериментальные значения  $966 \text{ см}^{-1}$  и  $830 \text{ см}^{-1}$ ). Худшее совпадение для  $SrF_2$  следует объяснить тем, что в расчетах использовались расстояния соответствующие идеальным кристаллам  $SrF_2$  и  $CaF_2$ . Так как радиус иона  $Tu^{2+}$  несколько больше, чем  $Ca^{2+}$  и меньше, чем  $Sr^{2+}$ , то из-за возможного искажения решетки величина  $\Delta E_{13}$  для  $CaF_2$  является несколько преувеличенной, а для  $SrF_2$  — уменьшенной.

9. На примере кубического центра  $Yb^{3+}$  в  $CaF_2$  показано, что относительная роль ковалентности сильно возрастает при переходе от двухзарядных редкоземельных примесных ионов в  $MeF_2$  к трехзарядным. Если для двухзарядных ионов (при формальном разделении вкладов ковалентности и неортогональности), доминирующую роль играет неортогональность, то для трехзарядных ситуация получается обратной: параметры ковалентности  $\chi_{\lambda\alpha}$  (для  $2p$ -функций) по своей величине больше соответствующих групповых интегралов перекрытия.

10. Из расчетов  $g$ -факторов  $g_T$  и  $g'_T$  для  $Tu^{2+}$  в  $CaF_2$  и  $SrF_2$  следует, что учет неортогональности функций электронов примесного иона и лигандов и ковалентности улучшает согласие вычисленных значений с экспериментальными. Отклонение вычисленных в приближении комплекса  $(TuF_8)^{2+}$  значений от

экспериментальных  $\Delta g_{\Gamma} = g_{\Gamma}^{\text{эксп}} - g_{\Gamma}^{\text{теор}}$  составляет  $\Delta g_{\Gamma} = -0,020$ ,

$\Delta g_{\Gamma} = 0,020$  для  $\text{CaF}_2:\text{Tu}^{2+}$  и  $\Delta g_{\Gamma} = -0,024$ ,

$\Delta g_{\Gamma} = 0,020$  для  $\text{SrF}_2:\text{Tu}^{2+}$ . Эти отклонения коррелирует с

соответствующим отклонением для  $\Delta E_{4f}$ . Улучшения согласия с экспериментом можно достигнуть пользуясь более растяженными радиальными  $4f$ -функциями. К тому же выводу приводит и сравнение вычисленных и экспериментальных значений постоянной спин-орбитального взаимодействия.

Материалы диссертационной работы доложены на следующих конференциях:

1. III Всесоюзное совещание по применению новейших физических методов к исследованию координационных соединений, г. Кишинев, 29 октября - 2 ноября 1968 г.;

2. Международный симпозиум по теории электронных оболочек атомов и молекул, г. Вильнюс, 16-20 июля 1969 г.;

3. III симпозиум по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов, г. Ленинград, 4-10 мая 1970 г.;

4. Семинар "Избранные проблемы теории примесного центра кристалла", г. Таллин, 21 - 26 сентября 1970 г.;

5. XIII Всесоюзный съезд по спектроскопии, г. Минск, 5-9 июля 1971 г.

Основные результаты диссертации отражены в тезисах перечисленных конференций и опубликованы в работах:

1. АНИСИМОВ Ф., ДАГИС Р. Влияние распределения зарядов лигандов на параметры кристаллического поля в  $\text{CaF}_2:\text{RE}^{2+}$  случае. "Литовский физический сборник", т. 9, 1969, № 5, с. 881-888, с табл. - Резюме на литов. и англ. яз. - Библиогр.: 12 назв.

2. АНИСИМОВ Ф. и ДАГИС Р. Влияние электронной структуры лигандов на параметры кристаллического поля в случае  $\text{CaF}_2-\text{Tu}^{2+}$ . - "Оптика и спектроскопия", т. 29, 1970, вып. I, с. 209-210, с табл. - Библиогр.: 7 назв.

3. АНИСИМОВ Ф., ДАГИС Р. Влияние неортогональности  $4f$ -функций  $\text{Tu}^{2+}$  и функций лигандов на параметры кристаллического поля в случае  $\text{Tu}^{2+}:\text{CaF}_2$ . - "Литовский физический сборник", т. II, 1971, № 2, с. 211-222, с табл. - Резюме на литов. и англ. яз. - Библиогр.: 14 назв.

4. АНИСИМОВ Ф., ФЕСЕНКО Н., ДАГИС Р. Влияние перекрывания функций электронов заполненных оболочек на параметры кристаллического поля в  $\text{Tu}^{2+}:\text{CaF}_2$ . - "Литовский физический сборник", т. II, № 3, с. 411-423, с табл., - Резюме на литов. и англ. яз. - Библиогр.: 6 назв.

5. АНИСИМОВ Ф., ДАГИС Р. Влияние ковалентности на расщепления уровней  $\text{Tu}^{2+}$  в  $\text{CaF}_2$ . - "Литовский физический сборник", т. II, 1971, № 3, с. 425-431, с табл. - Резюме на литов. и англ. яз. - Библиогр.: 4 назв.

6. ВАЛЛ А., АНИСИМОВ Ф., ДАГИС Р. Сравнение кристаллического поля для  $4f$ -оболочек редкоземельных ионов. - "Литовский физический сборник", т. II, 1972, № 1, с. 5-7. - Резюме на литов. и англ. яз. - Библиогр.: 10 назв.



7. ANISIMOV F., RAKAUSKAS R., and DAGYS R. Crystal Field in  $\text{CaF}_2$  : Tm III.- "Physica status solidi", vol.35, 1969, No.1, p. E75-E76. - Bibliogr. : 5.

8. ANISIMOV F. and DAGYS R. Overlap and Covalent Contributions to the Crystal Field Splittings in  $\text{CaF}_2$  : Tm<sup>2+</sup>.- "Physica status solidi (b)", vol.44, 1971, No.2, p.821-827, 11. - Bibliogr. : 12.

9. ANISIMOV F., VALA A., and DAGYS R. The Shielding of Crystal Field at Tm<sup>2+</sup> in  $\text{CaF}_2$ .- "Physica status solidi (a)", vol.6, 1971, No.1, p. K15-K17. - Bibliogr. : 5.

