

На правах рукописи

**ПОПОВ НИКОЛАЙ ВАЛЕРЬЕВИЧ**

**Расчёт электронной структуры  
редкоземельных ионов во фторидных  
кристаллах с учётом релятивистских эффектов**

Специальность 01.04.07 —  
Физика конденсированного состояния

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Иркутск — 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт геохимии им. А.П. Виноградова» Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: Доктор физико-математических наук,  
старший научный сотрудник  
**Раджабов Евгений Александрович**

Официальные оппоненты: **Васильев Андрей Николаевич**,  
Доктор физико-математических наук, зав. отделом физических проблем квантовой электроники Научно-исследовательского института ядерной физики имени Д.В. Скобельцына ФГБОУ ВО "Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова"  
**Афонин Андрей Валерьевич**,  
Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории неопределенных гетероатомных соединений Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

Ведущая организация: ФГАОУ ВО УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

Защита состоится 18 октября 2017 г. в 16:00 на заседании диссертационного совета Д 212.074.04 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский Государственный Университет» по адресу: 664003, г. Иркутск, бульвар Гагарина, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского Государственного Университета.

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ года.

Ученый секретарь

диссертационного совета

Д 212.074.04, к.ф.-м.н., доцент

Мангазеев Борис Викторович

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** Диссертационная работа посвящена изучению электронной структуры редкоземельных дефектов<sup>1</sup> во фторидных кристаллах методами квантовой химии. Фторидные кристаллы, активированные редкоземельными ионами, широко и успешно используются в сцинтилляционных детекторах, твердотельных лазерах, оптоволоконных приборах.

Основной интерес при изучении электронной структуры редкоземельных элементов - лантаноидов и актиноидов - представляют их спектры, они различаются значительно - каждый элемент имеет свой характерный спектр как в случае свободных атомов и ионов, так и в случае ионов в растворах и кристаллах. Спектрам редкоземельных элементов (в основном лантаноидов) было посвящено большое количество работ [1–6], давших очень много как теоретически важных результатов, проливающих свет на строение достраиваемой оболочки лантаноидов, так и практических - получение материалов с полезными свойствами, основанными на электронной структуре редкоземельных элементов.

Назвать данную область хорошо изученной нельзя: значительный интерес представляет изучение возбуждённых  $4f^n 5d^m$ -состояний редкоземельных ионов в ряде кристаллов, энергия и свойства которых сильно зависят от того окружения, в котором находится редкоземельный ион.

Для более точного понимания процессов, происходящих в системе дефект-кристалл, а также возможности корректировки свойств изучаемой системы необходимо интерпретировать полученные экспериментальные данные с использованием современных методов квантовой химии. Квантово-химическое описание из первых принципов позволяет построить точную модель электронной структуры редкоземельного дефекта с учётом различных поправок: влияние окружения, скаляр-релятивистских и спин-орбитальных поправок, учёт динамической и статической корреляции. Построение модели такой точности необходимо для адекватного сравнения экспериментальных данных, таких как спектры оптического поглощения и люминесценции, с данными, полученными по результатам теоретического моделирования.

---

<sup>1</sup>В тексте диссертации и автореферата слова «редкоземельный центр», «редкоземельный ион» и «редкоземельный дефект» следует считать синонимами

**Целью** данной работы является изучение электронной структуры редкоземельных дефектов и его окружения во фторидных кристаллах с учётом скаляр-релятивистских и спин-орбитальных поправок. В связи с актуальностью рассмотренных выше проблем были поставлены следующие **задачи**: произвести моделирование электронной структуры методами квантовой химии с учётом скаляр-релятивистских и спин-орбитальных поправок кубических центров  $\text{Ce}^{3+}$  в кристалле  $\text{CaF}_2$ , кубических центров  $\text{Ce}^{2+}$  в кристалле  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ , центров  $\text{Sm}^{2+}$  в кристалле  $\text{LaF}_3$ .

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Расщепление в спектре поглощения кубического центра  $\text{Ce}^{3+}$  в кристалле  $\text{CaF}_2$  в области вакуумного ультрафиолета на три полосы вместо двух может быть интерпретировано как следствие понижения симметрии дефекта с кубической до тригональной.
2. Под влиянием кристаллического поля происходит понижение энергии  $4f^15d^1$ -уровней центров  $\text{Ce}^{2+}$  в кристаллах  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  относительно  $4f^2$ . Основное состояние редкоземельного центра в результате спин-орбитального взаимодействия носит смешанный синглет-триплетный  $4f^15d^1$ -характер.
3. Зарядовым компенсатором центров  $\text{Sm}^{2+}$  в кристалле  $\text{LaF}_3$  выступает анионная вакансия, расположенная в подрешётке F2. Наблюдаемая бесструктурная полоса поглощения в области  $16600 \text{ см}^{-1}$  обусловлена переходами с основного  ${}^7F_0$  состояния редкоземельного центра на уровень вакансии.

**Научная новизна:**

1. Была теоретически показана возможность влияния понижения симметрии кубического центра  $\text{Ce}^{3+}$  в кристалле  $\text{CaF}_2$  на его спектр оптического поглощения.
2. Была показана возможность существования центров  $\text{Ce}^{2+}$  в кристаллах  $\text{SrF}_2$  в виде дефекта с кубической симметрией.
3. Получены данные о структурных и электронных свойствах центров  $\text{Sm}^{2+}$  в кристалле  $\text{LaF}_3$  методами квантовой химии.

**Практическая значимость** заключается в построении моделей электронной структуры редкоземельных центров во фторидных кристаллах и объяснения процессов, происходящих в системе дефект-кристалл с помощью

методов квантовой химии. Результаты данного моделирования могут использоваться как для интерпретации существующих экспериментальных данных, так и для получения новых функциональных материалов с заданными свойствами, структура которых целиком может быть предсказана теоретически.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на конференциях:

1. Eurodim 2014, 12th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials, July, 14 - 18, 2016, University of Kent, Canterbury, United Kingdom
2. LUMDETR 2015, 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation, September, 20 – 25, 2015, Tartu, Estonia.
3. XV Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике, 18 - 24 июля 2016, г.республика Бурятия, с. Аршан

**Личный вклад.** Печатные работы, представленные диссертантом, основаны на теоретических результатах, в существенной мере полученных лично автором, и интерпретированных как лично им, так и вместе с соавторами. Автором был разработан набор программ для оптимизации геометрии структур в рамках метода встроенного кластера. Автор участвовал в настройке и введении в эксплуатацию суперкомпьютера «Фок» ФГБОУ ИрНИТУ. Диссертант принимал участие как исполнитель по следующим грантам и проектам, включающим материалы диссертационной работы: Грант РФФИ № 15-02-06666\_а.

**Публикации.** Результаты по теме диссертации представлены 2-мя научными публикациями в реферируемых журналах и 3-мя тезисами конференций.

## Содержание работы

Во введении обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, формулируется цель, ставятся задачи работы, сформулированы научная новизна и практическая значимость представляемой работы.

В первой главе приводится литературный обзор, посвящённый объектам исследования - редкоземельным центрам во фторидных кристаллах и их спектроскопии. Среди рассматриваемых объектов выделяются следующие системы:

1. кубические и тетрагональные центры  $\text{Ce}^{3+}$  в кристалле  $\text{CaF}_2$
2. кубические центры  $\text{Ce}^{2+}$  в кристаллах  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$
3. центры  $\text{Sm}^{2+}$  в кристалле  $\text{LaF}_3$

Спектроскопия редкоземельных ионов (поглощение и эмиссия) характеризуется несколькими типами переходов, кардинально отличающихся по своей структуре:  $4f^n \Rightarrow 4f^n$ -переходы внутри оболочки,  $4f^n 5d^m \Rightarrow 4f^{n-1} 5d^{m+1}$ -переходы, переходы с переносом заряда, перенос заряда между несколькими лантаноидами.

Структура  $4f^n$ -уровней, благодаря наличию полос в спектрах люминесценции, достаточно хорошо изучена экспериментально и теоретически с помощью эмпирической теории кристаллического поля и систематизирована для большинства редкоземельных элементов [2].

Переходы  $4f^n 5d^m \Rightarrow 4f^{n-1} 5d^{m+1}$  менее изучены с экспериментальной и теоретической точки зрения, чем  $4f^n \Rightarrow 4f^n$ . Это объясняется несколькими факторами: переходы лежат в ультрафиолетовой и вакуум-ультрафиолетовой области, что делает их изучение в ряде материалов затруднительным;  $5d$ -орбитали имеют большую делокализацию относительно  $4f$ .

Несмотря на простоту получения и большое количество теоретических и экспериментальных работ по кристаллам  $\text{CaF}_2$ , активированными ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , ряд вопросов об электронной структуре данных центров остаётся открытым. В работе [7] после анализа спектров люминесценции поднимается вопрос о природе расщепления уровней  $5d^1 T_{2g}$  редкоземельного центра в области вакуумного ультрафиолета:  $51600 \text{ см}^{-1}$ ,  $53300 \text{ см}^{-1}$ ,  $55200 \text{ см}^{-1}$ . С

учётом спин-орбитального взаимодействия, уровни  $5d^1 T_{2g}$  должны расщепиться на 2 подуровня, природа данного расщепления остаётся неизвестной. В спектре поглощения кубических центров  $Ce^{3+}$  в кристалле  $CaF_2$  наблюдается 3 уширенные полосы в области вакуумного ультрафиолета. По данным спектроскопии электронного парамагнитного резонанса кубических центров  $Ce^{3+}$  в кристалле  $CaF_2$  не обнаружено [8].

В кристалле  $SrF_2$ , который имеет схожую с  $CaF_2$  структуру, наблюдается расщепление полос в спектре поглощения в области  $50000 \text{ см}^{-1}$  на три для кубического центра  $Ce^{3+}$  [9].

Следующий объект исследования, представленный в данной работе - кубические центры  $Ce^{2+}$  в кристаллах  $CaF_2$  и  $SrF_2$ . Несколькими авторами уже было установлено на основе эмпирических [10] и *ab initio* расчётов [3], что основным состоянием иона  $Ce^{2+}$  в кристалле  $CaF_2$  является  $4f^1 5d^1$ .

Интересным фактом как эмпирических, так и неэмпирических расчётов, можно назвать наличие смешивания по спину электронных состояний редкоземельного иона  $Ce^{2+}$ . Таким образом, авторы [10] полагают, что основное состояние в кристалле центра  $Ce^{2+}$  не только отличается от свободного иона но и имеет смешанный синглет-триплетный характер (смешиваются при учёте спин-орбитального взаимодействия). Изучение данных центров представляет интерес, так как процессы переноса энергии в щёлочноземельных фторидах могут проходить с участием двухвалентных редкоземельных ионов. Их участие может приводить к затягиванию времени сцинтилляции и к уменьшению светового выхода кристаллов, например ионов  $Pr^{2+}$  и  $Ce^{2+}$  в кристаллах  $CaF_2$  и  $SrF_2$  [11].

В работе рассматриваются центры  $Sm^{2+}$  в кристалле  $LaF_3$ . Кристаллы фторида лантана, активированные различными примесями получили широкое распространение в ряде областей: сцинтилляторы, лазеры, оптоволоконные материалы. Электронная структура редкоземельных центров в данном материале достаточно широко исследована теоретическими и экспериментальными методами [12–14].

Слабую зеленоватую окраску некоторых выращенных кристаллов  $LaF_3 - SmF_3$  связывают с преобразованием небольшой части центров  $Sm^{3+}$  в  $Sm^{2+}$  [15]. В своей работе авторы отмечают, что появление окраски не связано с добавлением посторонних веществ - в ростовом тигле, помимо веществ,

отвечающих за формирование  $\text{LaF}_3$ , находились только соли  $\text{SmF}_3$ . Авторы исключают возможное влияние материала тигля (Mo и Pt) на образование двухвалентных центров.

В экспериментальной работе [16] были исследованы оптические спектры и электропроводность кристаллов  $\text{LaF}_3$  активированных ионами  $\text{Sm}^{2+}$ . Авторы утверждают, что при увеличении концентрации ионов  $\text{Sm}^{3+}$  проводимость изменялась слабо; при увеличении концентрации двухвалентного самария была обнаружена линейная зависимость величины проводимости кристаллов от величины оптического поглощения ионов  $\text{Sm}^{2+}$ . Это говорит о том, что подавляющая часть положительно заряженных вакансий фтора расположена в непосредственной близости от отрицательно заряженных относительно решётки ионов  $\text{Sm}^{2+}$ .

В спектре поглощения центров  $\text{Sm}^{2+}$  [16] в кристалле  $\text{LaF}_3$  наблюдалась широкая бесструктурная полоса с максимумом около  $16000 \text{ см}^{-1}$  и набор полос со слабовыраженной структурой в области  $20800 \text{ см}^{-1}$  при низких температурах. Эти полосы пропорционально увеличивались с увеличением концентрации ионов  $\text{Sm}^{2+}$ . Авторы интерпретируют данные полосы как переходы с состояний  $4f^6 \text{ } ^7\text{F}_0$  на состояния анионной вакансии. Является установленным фактом [17], что анионная вакансия создаёт уровни в запрещённой зоне кристалла. В элементарной ячейки кристалла  $\text{LaF}_3$  возможно выделить несколько уникальных положений фтора относительно лантана: F1 — вакансия, лежащая на прямой соединяющей два лантана; F2 — вакансия, лежащая в одной плоскости с лантаном и F3 — смещённая из плоскости между атомами лантана. Под переходом на уровень вакансии в данной системе подразумевается захват электрона вакансией с образованием F-центра. При поглощении происходит перенос заряда с  $\text{Sm}^{2+}$  центра на вакансию с образованием F-центра. Захватившая таким образом электрон вакансия ведёт себя как водородоподобный атом и её основное состояние, на которое переносится заряд с редкоземельного центра, описывается водородоподобными волновыми функциями.

Во второй главе рассказывается об используемом теоретическом аппарате квантовой химии. Электронная структура атомов в молекулах и твёр-

дом теле является одним из основополагающих факторов, задающих уникальное строение и свойства рассматриваемых веществ.

Среди теоретических основ, на которые опирается работа, в данной главе освящены следующие: адиабатическое приближение, методы решения многоэлектронного уравнения Шредингера, многоконфигурационные методы, методы учёта динамической корреляции, дано общее введение в релятивистскую квантовую химию, метод встроенного кластера, теория функционала плотности.

В третьей главе рассказывается о теоретическом моделировании электронной структуры редкоземельного центра  $\text{Ce}^{3+}$  в кристалле  $\text{CaF}_2$ . Были рассмотрены центры с кубической и тетрагональной симметрией. Данные центры хорошо изучены и с их помощью можно легко произвести калибровку применяемых теоретических методов. Одновременно с калибровкой мы попытаемся ответить на вопрос о природе характерного расщепления линий в области вакуумного ультрафиолета.

Наличие понижения симметрии редкоземельного центра может приводить к снятию вырождения электронных уровней. В кристалле  $\text{CaF}_2$  ион церия имеет заряд  $3+$  и один электрон на внешней электронной оболочке. В кубической симметрии  $4f$ -уровни иона  $\text{Ce}^{3+}$  преобразуются по следующим неприводимым представлениям группы симметрии  $O_h$ :  $T_{1u}$ ,  $T_{2u}$ ,  $A_{2u}$ . Основное состояние носит характер  $T_{1u}$  и не может иметь сферически симметричного распределения заряда. Это приводит к тому, что атомы должны перейти в состояние с новой симметрией, энергия которого будет ниже. Одновременно с изменением расщепления  $4f$  уровней должно измениться и расщепление  $5d$  уровней.

Результаты данной интерпретации могут носить лишь оценочный характер, так как мы пытаемся рассмотреть явление, которое возможно носит вибранный характер, с помощью адиабатического приближения.

Для построения модели электронной структуры и оптимизации геометрии редкоземельного центра использовался метод CASSCF [18], на полученной оптимизированной структуре производился расчёт корреляционных поправок с помощью метода CASPT2 [19]. В базисе полученных спин-свободных состояний строятся спин-орбитальные состояния и для них рассчитываются

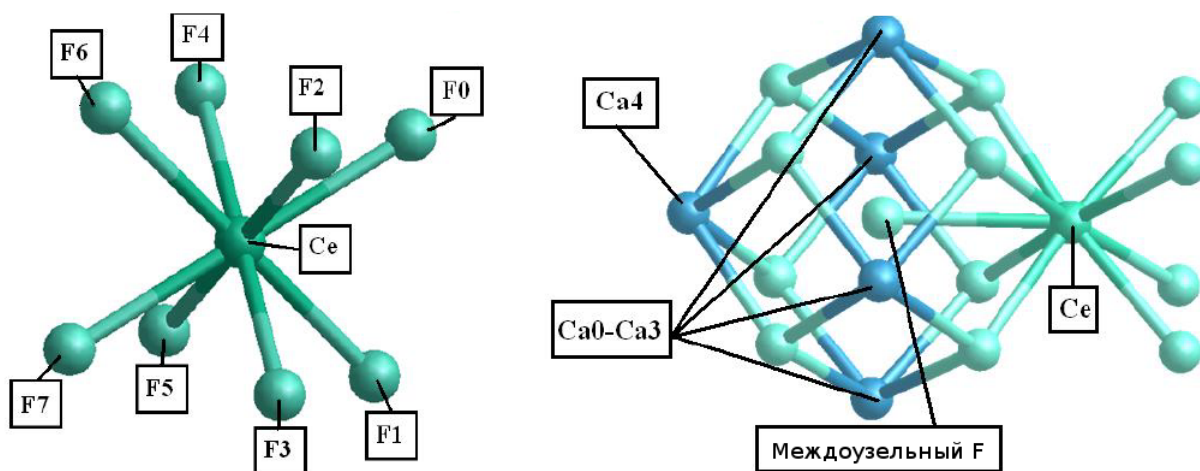


Рис. 1 — Левая часть рисунка - квантовый кластер с кубической симметрией  $\text{CeF}_8$ , правая часть рисунка - квантовый кластер с тетрагональной симметрией  $\text{Ca}_5\text{CeF}_{13}$

возможные переходы с помощью метода RASSI [20]. Расчёты проводились в программном пакете Molcas [21]. Геометрия рассматриваемых кластеров представлена на Рисунке 1.

В результате оптимизации геометрии кластера с учётом поляризации окружения наблюдается понижение кубической симметрии центров  $\text{Ce}^{3+}$  до тригональной. В основном состоянии дефекта электрон расположен на орбитали с симметрией  $T_{1u}$  и в результате релаксации не происходит кубически-симметричного смещения атомов окружения дефекта.

Таблица 1 — Структурные параметры ионов окружения и редкоземельного центра в кластере с кубической симметрией  $\text{CeF}_8$ :

Атом	X, Å	Y, Å	Z, Å	$\Delta X$ , Å	$\Delta Y$ , Å	$\Delta Z$ , Å
Ce	0	0	0	0	0	0
F0	1.38	1.38	1.38	0	0	0
F1	1.38	1.38	-1.38	0.01	0.01	0
F6	-1.38	-1.38	1.38	-0.01	-0.01	0
F7	-1.38	-1.38	-1.38	0	0	0

Уникальные по симметрии смещения атомов представлены в таблице 1, в данной таблице атомы пронумерованы согласно рисунку 1 исходя из следующего принципа: ось симметрии 3-го порядка расположена на диагонали куба и соединяет атомы F0 и F7. В данной таблице X,Y,Z - начальные координаты атом до релаксации;  $\Delta X, \Delta Y, \Delta Z$  - смещения атомов после релак-

сации, т.е. разница координат между начальным и конечным положением. Схематическое отображение смещений приведено на Рисунке 2.

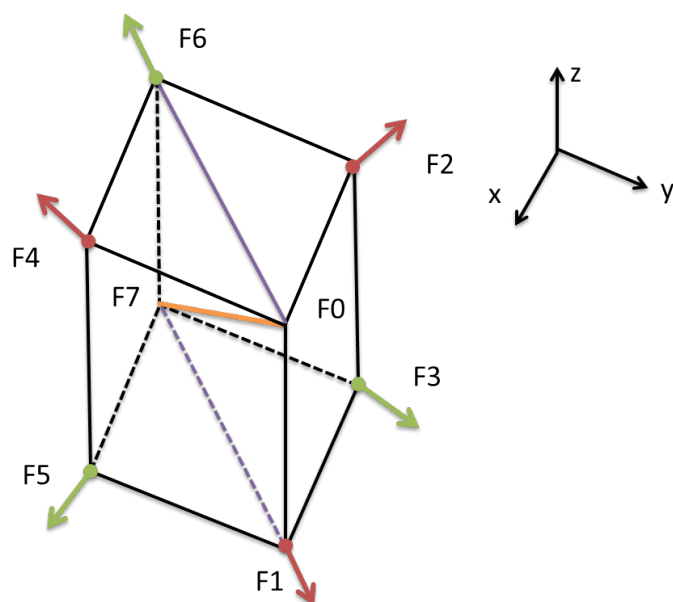


Рис. 2 — Смещение ионов фтора в квантовом кластере  $\text{CeF}_8$

Смещения, вызывающие понижения симметрии, с одной стороны - достаточно малы ( $0.01\text{\AA}$ ), с другой стороны - не являются ошибкой используемого метода. Напомним, что на данный момент нет таких исследований спектров Электронного парамагнитного резонанса, которые могли бы с уверенностью говорить о существовании кубического центра  $\text{Ce}^{3+}$  в кристалле  $\text{CaF}_2$ . Наличие зарядового компенсатора (обычно  $\text{Na}^+$ ), расположенного на расстоянии больше чем 2-х постоянных решётки, с экспериментальной точки зрения не приводит к понижению симметрии и расщеплению линий в спектре поглощения.

Согласие с экспериментальными данными можно проследить на Рисунке 3, из которого видно, что в области  $52000\text{ см}^{-1}$  наблюдается структура из 3-х уширенных полос, относительная интенсивность которых пропорциональна теоретически полученным.

Мы также произвели оптимизацию геометрии кубического центра  $\text{Ce}^{3+}$  в кристалле  $\text{CaF}_2$  при явном наложении кубической симметрии. Под явным наложением следует понимать такое варьирование координат атомов системы, которое сохраняет заданную группу симметрии. Как и ожидалось - наблюдается симметричное смещение атомов фтора, окружающих дефект по направлению к нему. Величина смещения -  $0.02\text{\AA}$ . Однако, выгоднее по

энергии является структура с тригональной симметрией, выигрыш которой по сравнению с зафиксированной кубической - 0.15 эВ. В смоделированном спектре оптического поглощения центров с зафиксированной кубической симметрией отсутствует характерное расщепление в области вакуумного ультрафиолета.

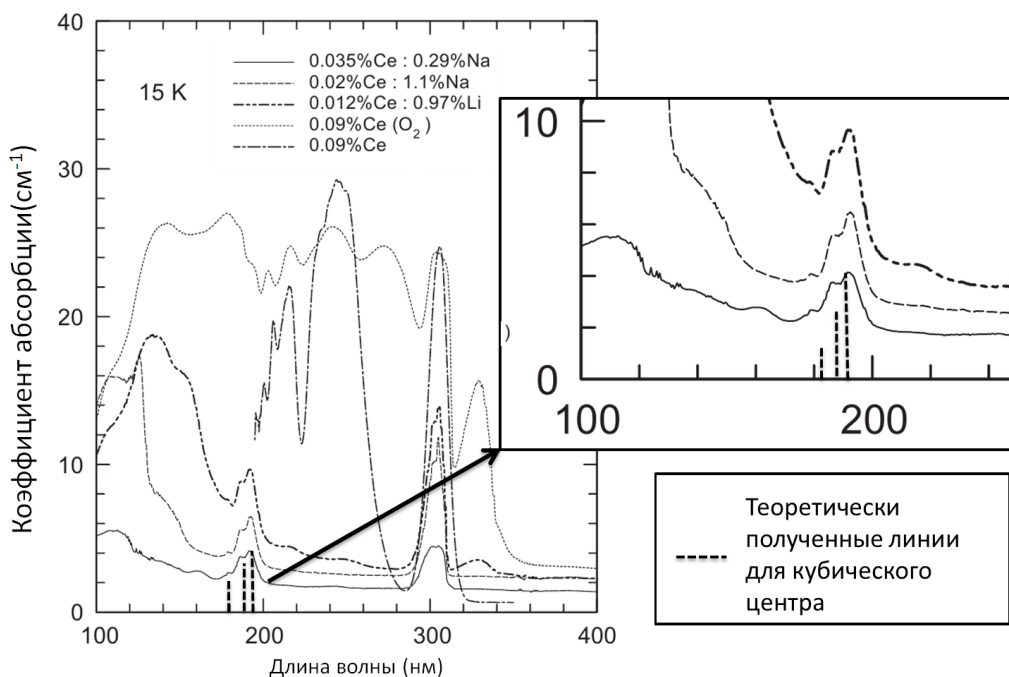


Рис. 3 — Сравнение теоретически полученного спектра оптического поглощения  $\text{Ce}^{3+}$  в кристалле  $\text{CaF}_2$  с экспериментальным из работы [8]

Следующие объекты, для которых проводилось моделирование - кубические центры  $\text{Ce}^{2+}$  в кристаллах  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ . Схема моделирования - аналогичная кубическому центру  $\text{Ce}^{3+}$  в кристалле  $\text{CaF}_2$ .

Основное состояния кубического  $\text{Ce}^{2+}$  до и после оптимизации локальной структуры дефекта - синглетное  $4f^15d^1$ . Данное поведение объясняется взаимодействием  $5d E_g$  электрона с кристаллическим полем таким образом, что происходит понижение энергий  $4f^15d^1$  состояний относительно  $4f^2$ . Разница энергии между синглетным и нижайшим триплетным состоянием  $\approx 500 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{Ce}^{2+}$  в  $\text{CaF}_2$  и  $\approx 620 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{Ce}^{2+}$  в  $\text{SrF}_2$ , что согласуется с расчётами с использованием эмпирического гамильтониана кристаллического поля [10] для  $\text{Ce}^{2+}$  в  $\text{CaF}_2$ .

В результате оптимизации геометрии квантового кластера наблюдается симметричное смещение ближайших к центру  $\text{Ce}^{2+}$  атомов фтора в направлении от редкоземельного центра. Симметричное смещение ближайшего

окружения редкоземельного центра составляет 4% от расстояния между парами ионов  $\text{Ce}^{2+}\text{-F}^-$  в  $\text{CaF}_2$  и 6% в  $\text{SrF}_2$  относительно начального положения.

Наша модель электронного состояния центра  $\text{Ce}^{2+}$  в  $\text{CaF}_2$  находится в согласии с моделью из [10]. В обоих случаях под воздействием кристаллического поля происходит понижение энергии  $4f^15d^1$  состояний относительно  $4f^2$ . Подтверждается и тот факт, что нижайшие  $4f^2$  состояния происходят от  $^3\text{H}_4$  терма, который при учёте спин-орбитального взаимодействия расщепляется на следующие группы состояний:  $\text{T}_2+\text{E}+\text{T}_2+\text{A}_1$  и  $^3\text{H}_5$ , расщепляющегося на  $\text{T}_1+\text{E}+\text{T}_2+\text{T}_1$ . Расщепление между этими группами состояний равно  $2000\text{ см}^{-1}$ . Следующий набор рассчитанных уровней ( $^3\text{H}_6$ ) расположен после  $10000\text{ см}^{-1}$ . Характеристическое расщепление  $\text{E}_g - \text{T}_{2g}$  составляет примерно  $11000\text{ см}^{-1}$ . Было получено, что нижайшее  $5d^2$  состояние лежит выше  $35000\text{ см}^{-1}$ .

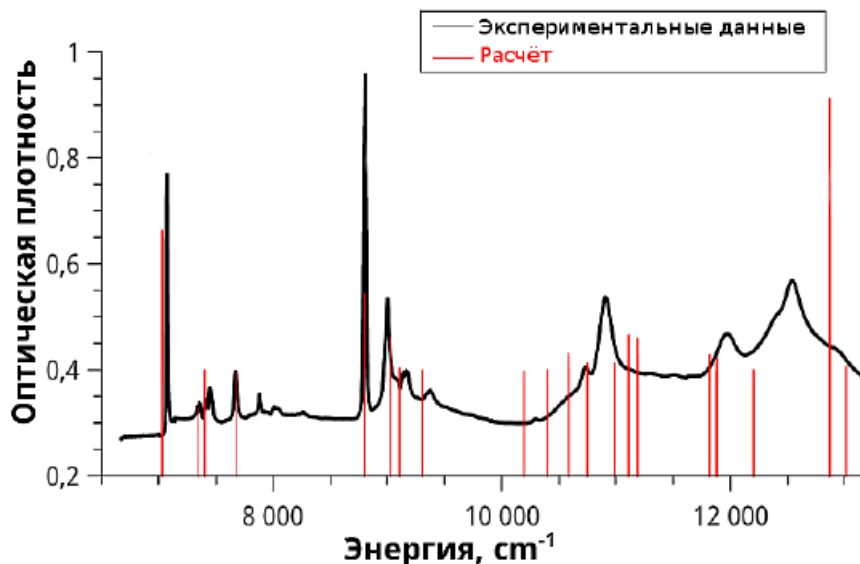


Рис. 4 — Спектр оптический поглощения ( $4f^15d^1 \rightarrow 4f^2$ ) кубического  $\text{Ce}^{2+}$  в  $\text{CaF}_2$

Для центров  $\text{Ce}^{2+}$  в  $\text{SrF}_2$  мы наблюдаем схожие по структуре значения. Как и в  $\text{Ce}^{2+}$  в  $\text{CaF}_2$ , нижайшие  $4f^2$  состояния происходят от  $^3\text{H}_4$  терма, который расщепляется на  $\text{T}_2+\text{E}+\text{T}_2+\text{A}_1$  и  $^3\text{H}_5$ , расщепляющегося на  $\text{T}_1+\text{E}+\text{T}_2+\text{T}_1$ . Основное отличие от  $\text{Ce}^{2+}$  в  $\text{CaF}_2$  состоит в том, что полученные энергии  $4f^2$  состояний в среднем занижены на  $1000\text{ см}^{-1}$ , мы связываем это с увеличением расстояния между ближайшими соседями редкоземельного центра в  $\text{SrF}_2$ . Характеристическое расщепление  $\text{E}_g - \text{T}_{2g}$  составляет пример-

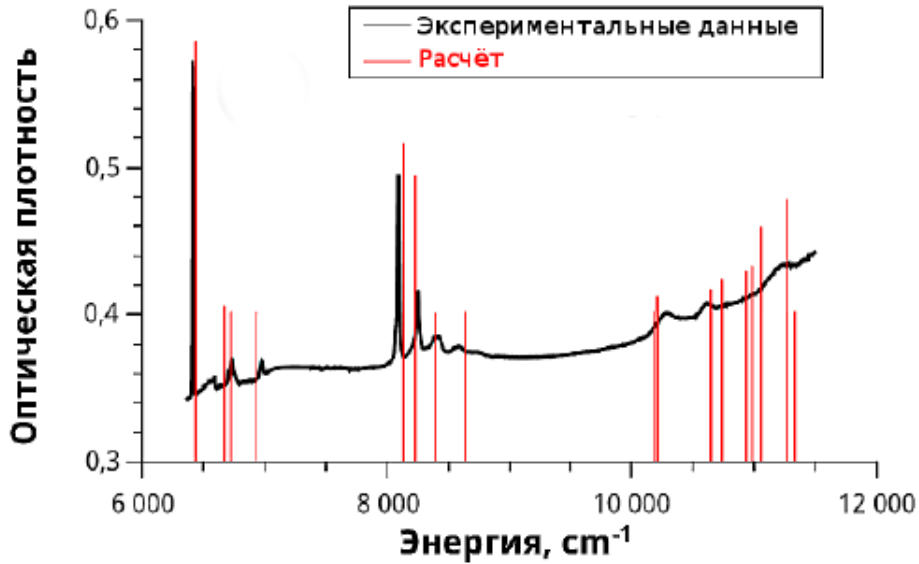


Рис. 5 — Спектр оптический поглощения ( $4f^15d^1 \rightarrow 4f^2$ )  
кубического  $\text{Ce}^{2+}$  в  $\text{SrF}_2$

но  $1000 \text{ см}^{-1}$ . Было получено, что нижайшее  $5d^2$  состояние лежит выше  $32000 \text{ см}^{-1}$ .

На основе полученных состояний центров  $\text{Ce}^{2+}$  с учётом спин-орбитальных поправок для обоих кристаллов был построен теоретический спектр поглощения, приведённый на Рисунке 4 для  $\text{Ce}^{2+}$  в  $\text{CaF}_2$  и на Рисунке 5 для  $\text{Ce}^{2+}$  в  $\text{SrF}_2$ . На графиках изображены экспериментальные и теоретические полученные спектры: в эксперименте на оси ординат - оптическая плотность, в расчёте - сила осциллятора перехода между спин-орбитальными состояниями.

Для удобства отображения оптическая плотность и сила осциллятора нормируется по среднему значению на интервале энергии. Согласно [22] для центров  $\text{Ce}^{2+}$  в  $\text{CaF}_2$  после радиационного окрашивания несколько типов полос в спектре поглощения: на  $6452, 9679, 10490 \text{ см}^{-1}$  узкие полосы и на  $16940$  и  $22580 \text{ см}^{-1}$  - уширенные полосы. Узкие полосы соответствуют переходам  $4f^15d^1 \rightarrow 4f^2$ , а широкие ассоциированы с фотохромными  $\text{PC}^+$  центрами [23].

Для центров  $\text{Ce}^{2+}$  в  $\text{SrF}_2$  при  $80 \text{ К}$  можно наблюдать узкие линии на  $8100 \text{ см}^{-1}$  и широкие на  $11290$  и  $18550 \text{ см}^{-1}$ . Сравнивая теоретические и экспериментальные спектры поглощения можно однозначно сказать, что природа узких линий - переходы  $4f^15d^1$  и  $4f^2$  в обоих рассматриваемых кристаллах.

В четвёртой главе приводятся результаты теоретического моделирования электронной структуры редкоземельного центра  $\text{Sm}^{2+}$  в кристалле  $\text{LaF}_3$ .

В экспериментальном спектре поглощения [16]  $\text{Sm}^{2+}$  в кристалле  $\text{LaF}_3$  присутствует аномальная уширенная полоса на  $16600 \text{ см}^{-1}$ . Авторы связывают появление данного пика с преобразованием части трёхвалентного самария в двухвалентный при аддитивном/радиационном окрашивании. Одно из возможных интерпретаций данной полосы - перенос электрона с  $\text{Sm}^{2+}$  на  $1s$  состояние ближайшей к редкоземельному центру вакансии.

Для проверки адекватности метода квантового кластера в случае кристаллов с сложной структурой необходимо сравнение результатов моделирования методом квантового кластера с результатами моделирования методом теории функционала плотности в периодическом приближении.

Для подтверждения гипотезы о природе зарядового компенсатора, выдвинутой в работе [16], мы предприняли ряд квантово-химических расчётов. Их условно можно разделить на две части: расчёт геометрии и точный расчёт энергетических уровней.

Расчёт геометрии производился двумя методами: методом квантового кластера (использовался программный пакет PC Gamess Firefly [24]) в неперодическом приближении и методом периодической теории функционала плотности (VASP [25–28]). В этом случае мы не используем программный пакет Molcas для оптимизации геометрии из-за низкой скоростью расчёта градиентов энергии для кластера большого размера. Мы использовали два разных метода для расчёта геометрии центра и механизма зарядовой компенсации для того чтобы получить комплексную картину геометрической структуры редкоземельного центра. С полученными структурами мы произведём точный расчёт энергетических уровней с применением многодетерминантного метода с учётом динамической и статической корреляции.

По результатам проведённых расчётов было получено: вакансия F2 выгоднее по энергии чем F1 на 0.25 эВ и чем F3 на 0.44 эВ по результатам моделирования методом квантового кластера и чем F1 на 0.35 эВ и чем F3 на 0.55 эВ при использовании теории функционала плотности в периодическом приближении. Для всех типов вакансий наблюдается смещений фторов из ближайшего окружения по направлению к вакансии (см. Рисунок 6).

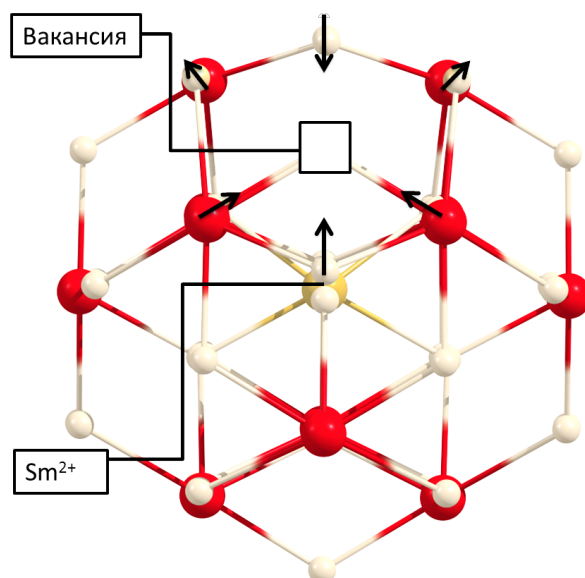


Рис. 6 — Схематическое изображение направления смещений вблизи F2 вакансии для кластера  $\text{SmLa}_{12}\text{F}_{40}$

Оба метода показывают одинаковое направление смещения ближайших атомов, окружающих вакансию, отличаются лишь значения модуля смещений, средняя разница между двумя типами расчётов отличается не больше чем на  $0.25 \text{ \AA}$ .

На основе полученной пространственной структуры редкоземельного центра и его ближайшего окружения мы произвели для него расчёт возбуждённых состояний в программном пакете Molcas.

Диаграмма полученных нижайших  $4f^6$  состояний представлена на Рисунке 7. Основное состояние данного центра -  ${}^7F_0$ , следующая группа  ${}^7F_1$  расположена выше основного состояния на  $300 \text{ см}^{-1}$ , группа  ${}^7F_2$  на  $800 \text{ см}^{-1}$ , группа  ${}^7F_3$  на  $1400 \text{ см}^{-1}$ , группа  ${}^7F_4$  на  $2200 \text{ см}^{-1}$ . Состояния внутри группы расщепляются по проекции полного момента:  ${}^7F_0 - 1$ ,  ${}^7F_1 - 3$ ,  ${}^7F_2 - 5$ ,  ${}^7F_3 - 7$ ,  ${}^7F_4 - 9$ . Нижайшее состояние с мультиплетностью 5 -  ${}^5D_0$  и оно расположено выше  ${}^7F_0$  на  $17000 \text{ см}^{-1}$ , следующая группа возбуждённых состояний с данной мультиплетностью -  ${}^5D_1$  от  ${}^7F_0$  на  $19000 \text{ см}^{-1}$ ,  ${}^5D_2$  на  $21000 \text{ см}^{-1}$ .

Полученные возбужденные состояния, в которых один электрон находится на уровне, принадлежащем вакансии, а другие 5 на редкоземельном ионе, удобно представить в виде комбинации терма  $\text{Sm}^{3+}$  и основного уровня вакансии, который мы обозначим V. Электронную конфигурацию данной системы можно представить в виде комбинации терма иона и уровня вакансии.

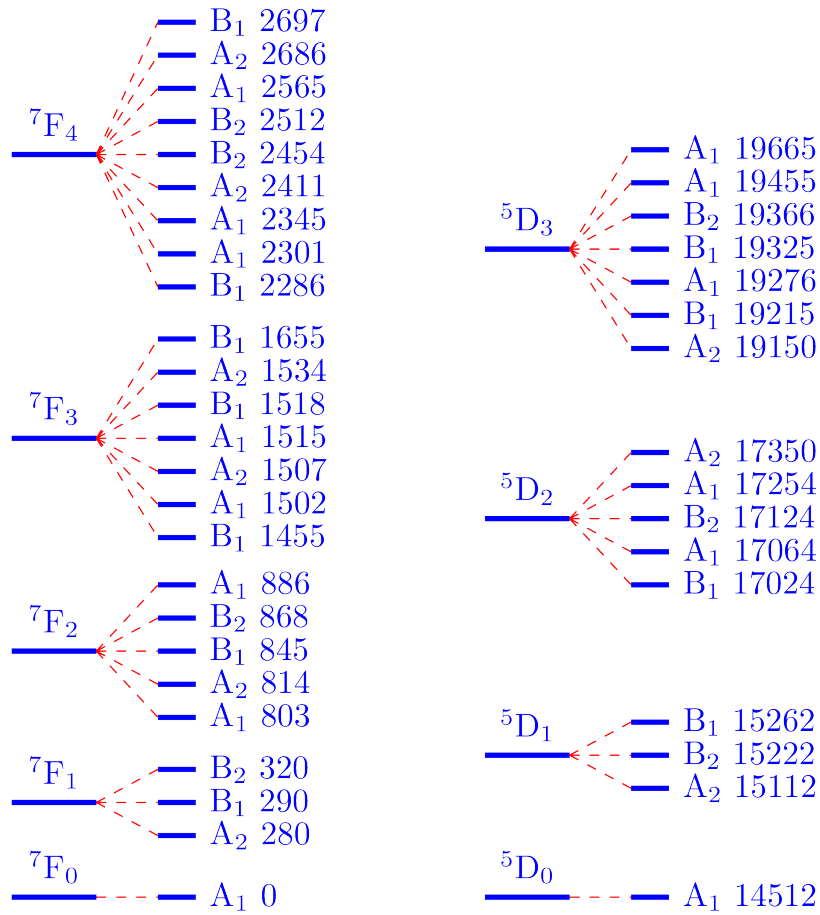


Рис. 7 — Теоретически полученная диаграмма нижайших  $4f^6$  состояний центров  $\text{Sm}^{2+}$  в кристалле  $\text{LaF}_3$ .

Таким образом, нижайшее по энергии состояние для системы  $4f^5V^1$  будет  $|{}^6H_{5/2}, V^1\rangle$ .

В промежутке энергий  $15500 - 18000 \text{ см}^{-1}$  по результатам моделирования мы получили 5 групп таких уровней:  $|{}^6H_{5/2}, V^1\rangle$ ,  $|{}^6H_{7/2}, V^1\rangle$ ,  $|{}^6H_{9/2}, V^1\rangle$ ,  $|{}^6H_{11/2}, V^1\rangle$ ,  $|{}^6H_{13/2}, V^1\rangle$ . Количество уровней в данных группах – 6, 8, 10, 12, 14. В экспериментальном спектре поглощения наблюдается уширенная полоса в приведённом выше промежутке энергии. Эта полоса может быть получена при условии большой плотности уровней на заданном промежутке энергии. Без учёта спин-орбитального взаимодействия состояние  $|{}^6H_{5/2}, V^1\rangle$  имеет энергию  $13100 \text{ см}^{-1}$ . При учёте спин орбитальных поправок происходит расщепление между состояниями  $|{}^6H_{5/2}, V^1\rangle$  и  $|{}^6H_{7/2}, V^1\rangle$ , в результате которого происходит увеличения энергии состояний группы  $|{}^6H_{5/2}, V^1\rangle$  на  $2000 \text{ см}^{-1}$ , а  $|{}^6H_{7/2}, V^1\rangle$  на  $1000 \text{ см}^{-1}$ . Энергии остальных состояний не сильно изменяется при учёте спин-орбитальных поправок (приблизительно  $100 \text{ см}^{-1}$ ), происходит лишь расщепление состояний.

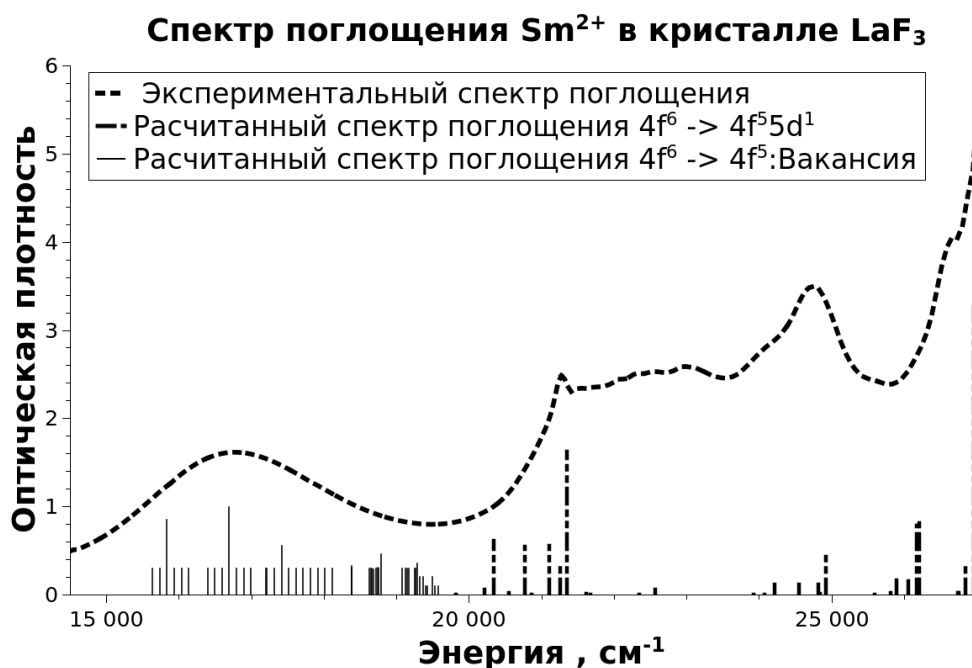


Рис. 8 — Сравнение экспериментально и теоретически полученного спектров оптического поглощения центров  $\text{Sm}^{2+}$  в кристалле  $\text{LaF}_3$ .

Нами был произведён расчёт электронной структуры  $4f^55d^1$ -уровней. Было получено, что группы этих уровней лежат в промежутке  $20000 - 32000 \text{ см}^{-1}$ . Данные уровни трудно сопоставить с экспериментальным спектром поглощения из-за наличия вибронно-уширенных линий в данной области. Однако, мы можем говорить о том, что данные состояния лежат выше по энергии, чем состояния  $|4f^5, V^1\rangle$ .

Интенсивности переходов с основного состояния на вакансию сопоставимы с рассчитанными интенсивностями переходов на нижайшие  $4f^55d^1$  состояния, что подтверждается экспериментальными данными.

Для сравнения с экспериментом теоретические полученные переходы вместе с экспериментальным спектром приведены на Рисунке 8 и находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

В заклЮчении приведены основные результаты работы, которые за-ключаются в следующем:

1. По результатам проведённых исследований можно сделать вывод о возможности описания электронной структуры любого редкоземельного дефекта во фторидных кристаллах методами квантовой химии с учётом скаляр-релятивистских поправок и спин-орбитального взаимодействия. Именно такая комбинация методов (CASSCF, CASPT2 и RASSI) позволяет получить адекватную картину энергетических уровней редкоземельного дефекта в раз-личном окружении.
2. Было показано, что расщепление линий в вакуум-ультра-фиолетовой области спектра поглощения центров  $\text{Ce}^{3+}$  в кри-сталле  $\text{CaF}_2$  может быть вызвано понижением симметрии данного центра. Необходимо дальнейшее развитие методов, которые при-внесут в квантовую химию твёрдого тела возможность трактовать электронно-колебательные состояния в приближении встроенного кластера.
3. Было доказано, что двухвалентные редкоземельные центры  $\text{Ce}^{2+}$  могут существовать в кристаллах  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ . Основное состоя-ние центра  $\text{Ce}^{2+}$  в данных кристаллах имеет смешанный синглет-триплетный  $4f^15d^1$ -характер в результате спин-орбитального взаи-модействия.
4. Было доказана возможность существования центров  $\text{Sm}^{2+}$  с сим-метрией  $\text{C}_{2v}$  в кристалле  $\text{LaF}_3$ . Для сохранения электрической ней-тральности кристалла в качестве зарядового компенсатора высту-пает анионная вакансия в подрешётке F2. Структура нижайших  $4f^6$ -уровней совпадает с родственными  $\text{LaF}_3$  кристаллами:  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{LaBr}_3$ ,  $\text{CeF}_3$ . Теоретически полученные группы состояний вакансий, на которые происходит переход с основного  $^7\text{F}_0$ -состояния, распо-ложены в промежутке  $15500 - 18500 \text{ см}^{-1}$ . Данный факт полностью согласуется с экспериментальным спектром поглощения.

## Работы, опубликованные по теме диссертации

1. Popov N. First-principles study of electronic structure of  $Ce^{3+}$  centres in alkaline-earth fluorides including spin-orbit and scalar relativistic effects / N. Popov, A. Mysovsky, E. Radzhabov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. — 2015. — Vol. 80, no. 1. — P. 012025.
2. Popov N. Theoretical study of  $Ce^{2+}$  cubic centres in alkaline earth fluoride crystals / N. Popov, A. Mysovsky, R. Shendrick, E. Radzhabov // Radiation Measurements. — 2016. — Vol. 90. — Pp. 55–58.
3. Popov N. First-principles study of electronic structure of  $Ce^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  and  $Nd^{3+}$  centers in alkaline-earth fluorides including spin-orbit and scalar relativistic effects / N. Popov, A. Mysovsky, E. Radzhabov // Book of abstracts of 12th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials EURODIM 2014. — Canterbury, England, 2014.
4. Popov N. Theoretical and experimental study of  $Ce^{2+}$  cubic centres in alkaline earth fluoride crystals / N. Popov, A. Mysovsky, R. Shendrick, E. Radzhabov // Book of abstracts of 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation LUMDETR 2015. — Tartu, Estonia, 2015.
5. Попов Н. Теоретическое исследование дефектов двухвалентного самария в кристаллах фторида лантана / Попов Н., Мысовский А., Чуклина Н., Раджабов Е. // Сборник тезисов XV Международной молодежной конференции по Люминесценции и Лазерной Физике ЛЛФ 2016. — с. Аршан, р. Бурятия, Россия 2016.

## Список литературы

1. *Ельяшевич М. А.* Спектры редких земель / М. А. Ельяшевич. — Рипол Классик, 2013.
2. *Dieke G. H.* Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals / G. H. Dieke; Ed. by H. M. Crosswhite, H. Crosswhite. — Interscience Publishers New York, 1968.
3. *Visser R.*  $Ce^{n+}$  energy levels in alkaline-earth fluorides and cerium-electron, cerium-hole interactions / R. Visser, J. Andriessen, P. Dorenbos, C. W. E. Van Eijk // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 1993. — Vol. 5, no. 32. — P. 5887.
4. *Myasnikova A.* First Principle Calculation of Absorption Spectra of and Ions in Alkaline Earth Fluorides / A. Myasnikova, A. Mysovsky, E. Radzhabov // *Nuclear Science, IEEE Transactions on*. — 2012. — Vol. 59, no. 5. — Pp. 2065–2068.
5. *Dieke G. H.* The spectra of the doubly and triply ionized rare earths / G. H. Dieke, H. M. Crosswhite // *Applied optics*. — 1963. — Vol. 2, no. 7. — Pp. 675–686.
6. *Cotton S.* Lanthanide and actinide chemistry / S. Cotton. — John Wiley & Sons, 2013.
7. *Van Pieterse L.*  $4f^n - 4f^{n-1}5d$  transitions of the heavy lanthanides: Experiment and theory / L. Van Pieterse, M. F. Reid, G. W. Burdick, A. Meijerink // *Physical Review B*. — 2002. — Vol. 65, no. 4. — P. 045114.
8. *Yamaga M.* Optical, infrared and EPR spectroscopy of  $CaF_2: Ce^{3+}$  crystals co-doped with  $Li^+$  or  $Na^+$  / M. Yamaga, S. Yabashi, Y. Masui et al. // *Journal of Luminescence*. — 2004. — Vol. 108, no. 1. — Pp. 307–311.
9. *Radzhabov E.* Cubic and tetragonal  $Ce^{3+}$  ions in strontium fluoride / E. Radzhabov, T. Kurobori // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2004. — Vol. 16, no. 10. — P. 1871.

10. *Alig R. C.* Energy Levels of  $\text{Ce}^{2+}$  in  $\text{CaF}_2$  / R. C. Alig, Z. J. Kiss, J. P. Brown, D. S. McClure // *Physical Review*. — 1969. — Oct. — Vol. 186. — Pp. 276–284.
11. *Shendrik R.* Energy transfer mechanism in Pr-Doped  $\text{SrF}_2$  crystals / R. Shendrik, E. Radzhabov // *Nuclear Science, IEEE Transactions on*. — 2012. — Vol. 59, no. 5. — Pp. 2089–2094.
12. *Carnall W. T.* A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal  $\text{LaF}_3$  / W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, R. S. Rana // *The Journal of Chemical Physics*. — 1989. — Vol. 90, no. 7. — Pp. 3443–3457.
13. *Rast H. E.* Energy levels of  $\text{Sm}^{3+}$  in  $\text{LaF}_3$  / H. E. Rast, J. L. Fry, H. H. Caspers // *The Journal of Chemical Physics*. — 1967. — Vol. 46, no. 4. — Pp. 1460–1466.
14. *Neogy D.* The Behavior of Active Centers in a Laser Host. A Crystal Field Investigation on  $\text{Sm}^{3+}$  in  $\text{LaF}_3$  Single Crystal / D. Neogy, T. Purohit // *Physica Status Solidi (a)*. — 1987. — Vol. 139, no. 2. — Pp. 519–525.
15. *Weller P. F.* Single-Crystal Growth of  $\text{LaF}_3$  / P. F. Weller, J. A. Kucza // *Journal of Applied Physics*. — 1964. — Vol. 35, no. 6. — Pp. 1945–1946.
16. *Radzhabov E.*  $\text{Sm}^{2+}$  Spectra in Lanthanum Fluoride / E. Radzhabov, V. Kozlovsky // *Physics Procedia*. — 2015. — Vol. 76. — Pp. 47–52.
17. *Mysovsky A.* Structure and properties of oxygen centers in  $\text{CaF}_2$  crystals from ab initio embedded cluster calculations / A. Mysovsky, P. Sushko, E. Radzhabov et al. // *Physical Review B*. — 2011. — Vol. 84, no. 6. — P. 064133.
18. *Roos B. O.* A complete active space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach / B. O. Roos, P. R. Taylor, P. Si et al. // *Chemical Physics*. — 1980. — Vol. 48, no. 2. — Pp. 157–173.
19. *Finley J.* The multi-state CASPT2 method / J. Finley, P. Malmqvist, B. O. Roos, L. Serrano-Andrés // *Chemical Physics Letters*. — 1998. — Vol. 288, no. 2. — Pp. 299–306.

20. *Malmqvist P.* The restricted active space (RAS) state interaction approach with spin-orbit coupling / P. Malmqvist, B. O Roos, B. Schimmelpfennig // *Chemical Physics Letters*. — 2002. — Vol. 357, no. 3. — Pp. 230–240.
21. *Karlström G.* MOLCAS: a program package for computational chemistry / G. Karlström, R. Lindh, P. Malmqvist et al. // *Computational Materials Science*. — 2003. — Vol. 28, no. 2. — Pp. 222–239.
22. *Shendrik R.* Spectroscopy of divalent rare earth ions in fluoride crystals / R. Shendrik, A. Myasnikova, E. Radzhabov, A. Nepomnyashchikh // *Journal of Luminescence*. — 2016.
23. *Sizova T.* Photochromism in calcium and strontium fluoride crystals doped with rare-earths ions / T. Sizova, E. Radzhabov // *IEEE transactions on nuclear science*. — 2012. — Vol. 59, no. 5. — Pp. 2098–2101.
24. *Granovsky A.* Firefly, version 7.1. G, 2009.
25. *Kresse G.* Ab initio molecular dynamics for liquid metals / G. Kresse, J. Hafner // *Physical Review B*. — 1993. — Vol. 47, no. 1. — P. 558.
26. *Kresse G.* Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium / G. Kresse, J. Hafner // *Physical Review B*. — 1994. — Vol. 49, no. 20. — P. 14251.
27. *Kresse G.* Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // *Computational Materials Science*. — 1996. — Vol. 6, no. 1. — Pp. 15–50.
28. *Kresse Georg.* Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / Georg Kresse, Jürgen Furthmüller // *Physical Review B*. — 1996. — Vol. 54, no. 16. — P. 11169.





