

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ ИМ. А.П. ВИНОГРАДОВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

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

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
Доктор физико-математических наук
Раджабов Евгений Александрович

Иркутск — 2017

Оглавление

| | Стр. |
|--|-----------|
| Введение | 3 |
| Глава 1. Редкоземельные дефекты во фторидных кристаллах . . | 7 |
| 1.1 Центры Ce^{3+} во фторидных кристаллах | 9 |
| 1.2 Центры Ce^{2+} во фторидных кристаллах | 13 |
| 1.3 Центры Sm^{2+} в кристалле LaF_3 | 17 |
| Глава 2. Методика моделирования | 24 |
| 2.1 Адиабатическое приближение | 24 |
| 2.2 Методы решения многоэлектронного уравнения Шредингера . . . | 26 |
| 2.3 Методы учёта динамической корреляции | 31 |
| 2.4 Релятивистские эффекты в квантовой химии | 37 |
| 2.5 Метод встроенного кластера | 41 |
| 2.6 Теория функционала плотности | 44 |
| Глава 3. Моделирование электронной структуры редкоземельных дефектов Ce^{n+} в кристаллах CaF_2 и SrF_2 | 47 |
| 3.1 Кубические и тетрагональные центры Ce^{3+} в кристалле CaF_2 . . | 47 |
| 3.2 Кубические центры Ce^{2+} в кристаллах CaF_2 и SrF_2 | 56 |
| Глава 4. Моделирование электронной структуры редкоземельных дефектов Sm^{2+} в кристалле LaF_3 | 65 |
| 4.1 Примесные ионы Sm^{2+} в кристалле LaF_3 | 65 |
| Заключение | 78 |
| Список литературы | 79 |

Введение

Диссертационная работа посвящена изучению электронной структуры редкоземельных дефектов¹ 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 достраивающейся 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.

¹В 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 Ce^{3+} в кристалле CaF_2 , кубических центров Ce^{2+} в кристалле CaF_2 и SrF_2 , центров Sm^{2+} в кристалле LaF_3 .

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Расщепление в спектре поглощения кубического центра Ce^{3+} в кристалле 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 Ce^{2+} в кристаллах CaF_2 и 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 Sm^{2+} в кристалле LaF_3 выступает анионная вакансия, расположенная в подрешётке F2. Наблюдаемая бесструктурная полоса поглощения в области 16600 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 Ce^{3+} в кристалле CaF_2 на его спектр оптического поглощения.
2. Была показана возможность существования центров Ce^{2+} в кристаллах SrF_2 в виде дефекта с кубической симметрией.
3. Получены данные о структурных и электронных свойствах центров Sm^{2+} в кристалле LaF_3 методами квантовой химии.

Научная и практическая значимость заключается в построении моделей электронной структуры редкоземельных центров во фторидных кристаллах и объяснения процессов, происходящих в системе дефект-кристалл с помо-

щью 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.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и двух приложений. Полный объем диссертации составляет 88 страниц с 32 рисунками и 16 таблицами. Список литературы содержит 93 наименования.

Краткое содержание диссертации

Введение содержит общую характеристику работы, обоснование постановки задачи и краткую аннотацию диссертации.

В первой главе рассказывается об объектах исследования: редкоземельных дефектах в различных фторидных кристаллах.

Во второй главе рассказывается об используемом методе теоретического моделирования электронной структуры редкоземельных дефектов в кристаллах.

В третьей главе приводятся результаты моделирования электронной структуры редкоземельных центров Ce^{n+} в кристаллах CaF_2 и SrF_2 .

В четвёртой главе приводятся результаты моделирования электронной структуры редкоземельных центров Sm^{2+} в кристаллах LaF_3 .

В заключении приводятся основные научные выводы, полученные в данной работе.

Глава 1. Редкоземельные дефекты во фторидных кристаллах

Спектроскопия центров Re^{3+} во фторидных кристаллах

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

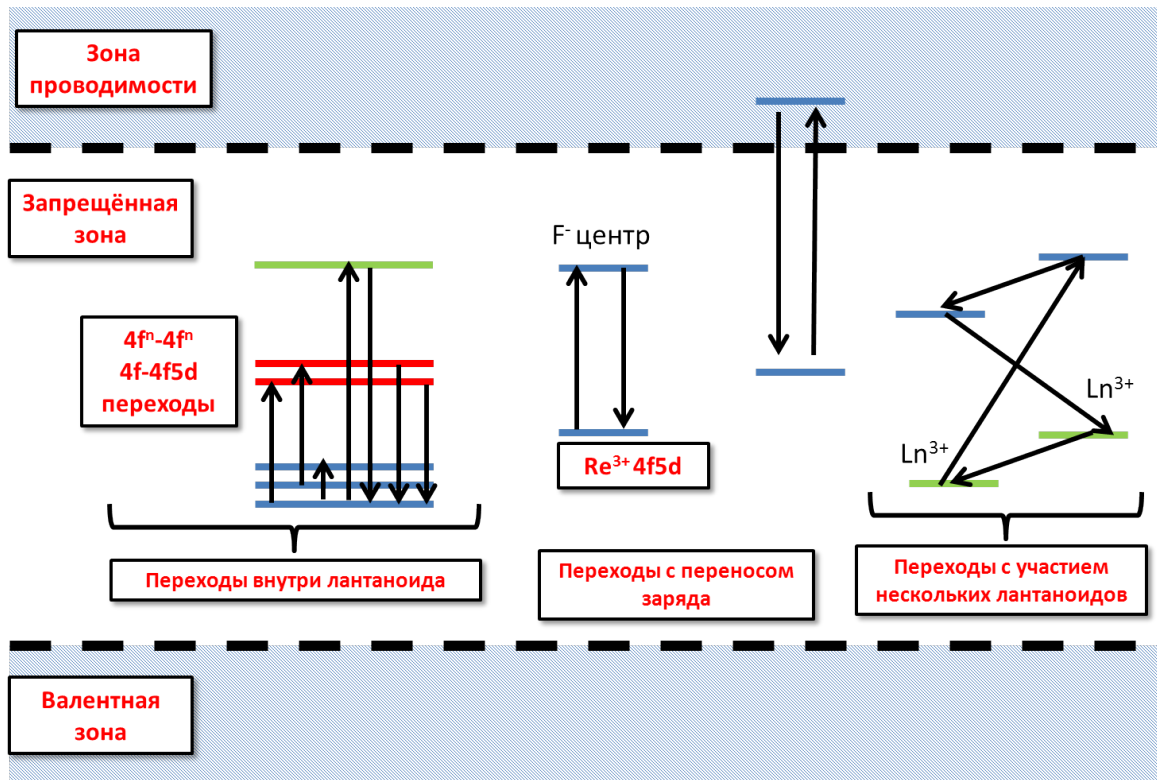


Рисунок 1.1 — Диаграмма электронных переходов в Re^{3+}

Структура $4f^n$ -уровней, благодаря наличию узких полос в спектрах электронных переходов, широко изучена экспериментально и теоретически с помощью эмпирической теории кристаллического поля и систематизирована для большинства редкоземельных элементов [2]. Обобщённую структуру таких уровней можно наблюдать на Рисунке 1.2. Можно утверждать, что данная диаграмма применима для редкоземельных дефектов в различных кристаллах, так как $4f^n$ уровни лантаноидов не сильно зависят от локального окружения, они менее химически активны чем $5d$ уровни.

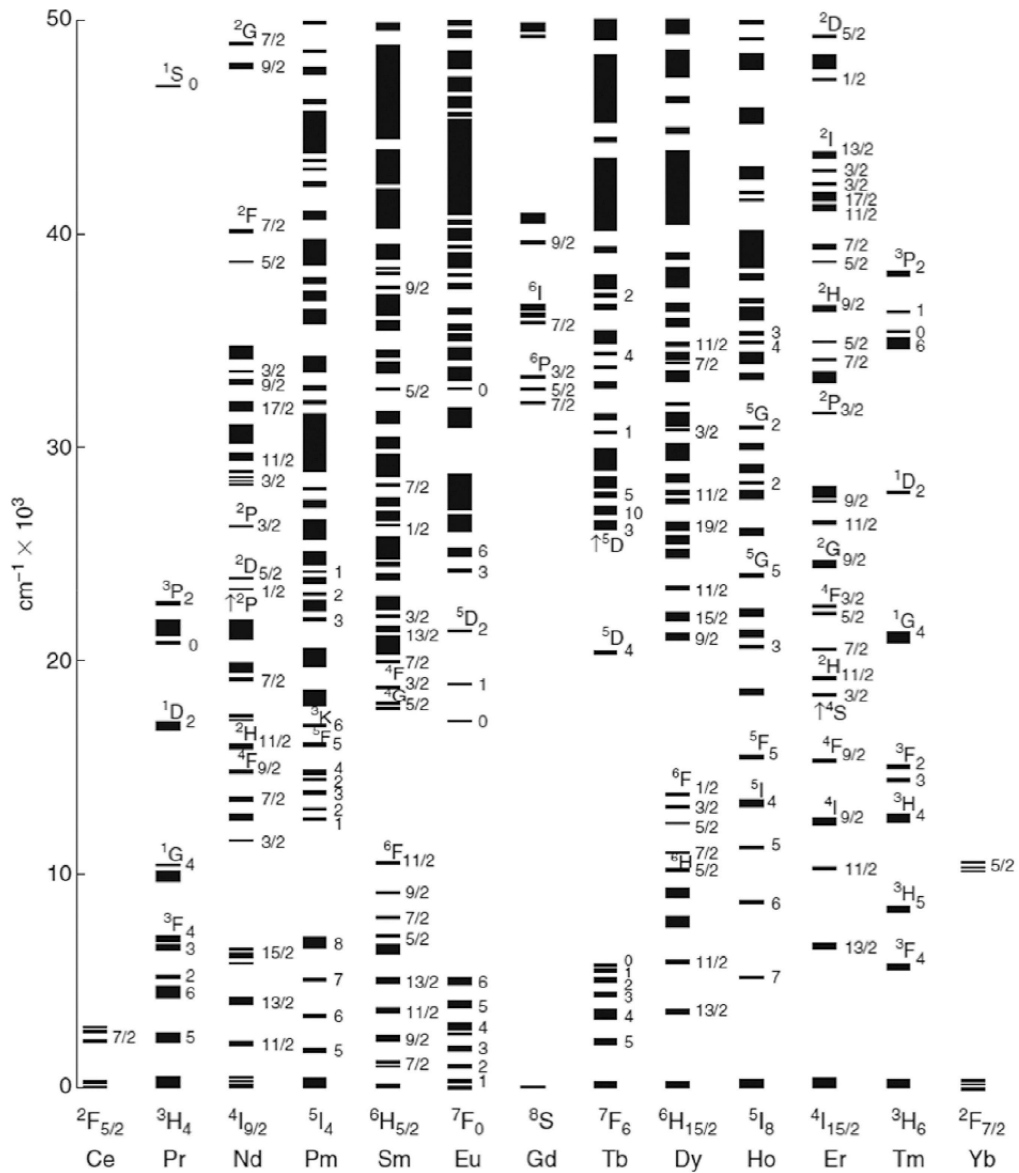


Рисунок 1.2 — Диаграмма Дика [2]: энергетические уровни $4f^n$ -конфигураций ионов Re^{3+} в различных кристаллах (иллюстрация взята из работы [7])

Переходы $4f^n 5d \Rightarrow 4f^{n-1} 5d^1$ 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, области, что делает их изучение в ряде материалов затруднительными; $5d$ -орбитали имеют большую делокализацию относительно $4f$, они хуже экранированы чем $4f$.

1.1 Центры Ce^{3+} во фторидных кристаллах

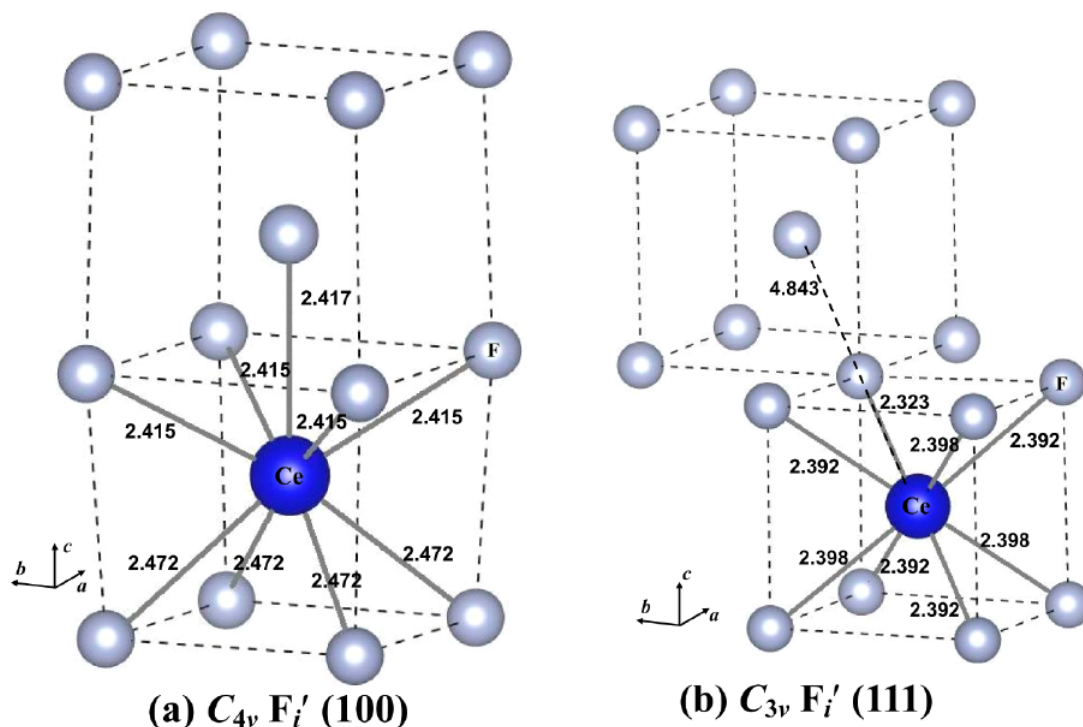


Рисунок 1.3 — Возможные конфигурации дефектов Ce^{3+} в кристалле CaF_2 (зарядовый компенсатор - (a-b) междуузельный ион F^- , иллюстрация взята из работы [8])

Электронная структура редкоземельных центров Ce^{3+} во фторидных кристаллах широко освещена в литературе как с теоретической, так и с экспериментальной точки зрения [2; 9; 10].

Редкоземельные центры Ce^{3+} в кристаллах CaF_2 (и в ему подобных SrF_2 , BaF_2) могут формировать центры различной симметрии. Так как редкоземельные дефекты в основном трёхвалентные и заменяют двухвалентный катион, то для образования таких дефектов необходимо наличие зарядового компенсатора.

Центры с кубической симметрией образуются при участии NaF в процессе роста кристалла CaF_2 . В данном случае для обеспечения зарядовой компенсации образуется пара кубических центров $\text{Na}^+ - \text{Ce}^{3+}$, однако они расположены на достаточно большом расстоянии друг от друга, что исключает понижение симметрии из-за взаимодействия между ними [9].

В качестве зарядового компенсатора может выступать междуузельный ион фтора: в зависимости от дистанции между фтором и активатором возмож-

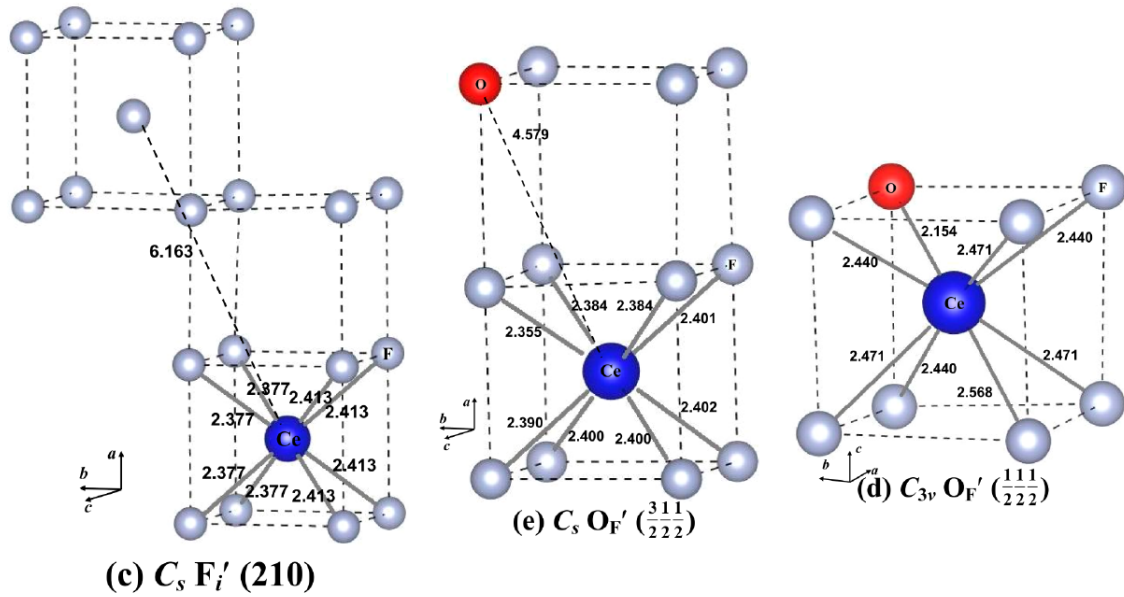


Рисунок 1.4 — Возможные конфигурации центров Ce^{3+} в кристалле CaF_2 (зарядовый компенсатор - (с) дальний междоузельный ион F^- , (e-d) ион O^- иллюстрация взята из работы [8])

ны появления центров с симметрией C_{3v} , C_{4v} (Рисунок 1.3) или C_s (Рисунок 1.4); ион кислорода (Рис. 1.4). При увеличении концентрации активатора возможна агрегация точечных дефектов в кластеры, что приводит как к уширению, так и появлению новых полос в спектрах поглощения/люминесценции.

Рассмотрим более детально электронную структуру кубических центров Ce^{3+} в кристалле CaF_2 . В данном кристалле ион Ce^{3+} , имеющий электронную конфигурацию $[Xe]4f^15d^06s^0$, заменяет катион Ca^{2+} . Вырождение энергетических уровней редкоземельного иона в поле кубической симметрии снимается следующим образом: 4f-состояния расщепляются на T_{1u}, T_{2u}, A_{1u} ; 5d состояния на E_g и T_{2g} . Основное электронное состояние центра Ce^{3+} , согласно диаграмме Дика - $^2F_{5/2}$. Расщепление уровней с учётом спин-орбитального взаимодействия для 4f-уровней приведено на Рисунке 1.5. Из рисунка видно, что энергия 4f-уровней не превышает значения 4000 см^{-1} .

5d-состояния расщепляются кристаллическим полем на две группы: E_g и T_{2g} , причём E_g лежит ниже по энергии (Рисунок 1.5). Спин-орбитальное взаимодействие расщепляет T_{2g} -уровень в кубическом поле на 2 подуровня в представлении Малликена: Γ_{7g} и Γ_{8g} , E_g переходит в Γ_{8g} .

В работе [11] утверждается, что в спектре поглощения 0.001 % Ce^{3+} в кристалле CaF_2 отчётлива видна нульфононная линия на 31940 см^{-1} , за которой

следуют серия колебательных полос, разделённых двумя частотными интервалами $\omega_1 = 460\text{см}^{-1}$ и $\omega_2 = 160\text{см}^{-1}$ (где ω_1 и ω_2 - резонансные частоты псевдолокализованных колебаний центра Ce^{3+}). Данная полоса - переход $4f-5d(T_{1u}-E_g)$.

В работе [12] для 0.005% концентрации Ce^{3+} после анализа спектров люминесценции поднимается вопрос о природе расщепления $5d^1 T_{2g}$ уровней редкоземельного дефекта в области вакуумного ультрафиолета: 51600см^{-1} , 53300см^{-1} , 55200см^{-1} . С учётом спин-орбитального взаимодействия, $5d^1 T_{2g}$ -уровни должны расщепиться на 2 подуровня, природа наблюдаемого авторами статьи расщепления остаётся неизвестной. В спектре поглощения кубических центров Ce^{3+} в кристалле CaF_2 наблюдается 3 уширенные полосы в области вакуумного ультрафиолета.

В кристалле SrF_2 , который имеет схожую с CaF_2 структуру, наблюдается расщепление спектра в области 50000см^{-1} на три полосы (Рисунок 1.6) для кубического Ce^{3+} [13]. В тетрагональной симметрии, как и в кристалле CaF_2 , наблюдается отщепление E_g -уровня.

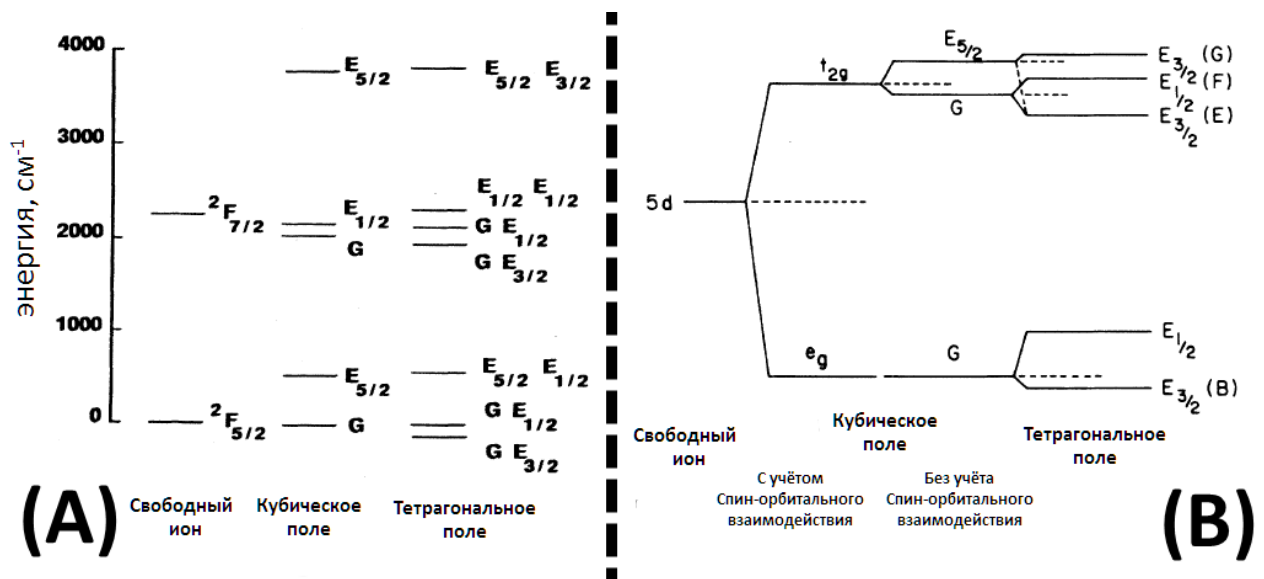


Рисунок 1.5 — Электронная структура 4f(A - иллюстрация взята из работы [9]) и 5d(B - иллюстрация взята из работы [10]) -уровней иона Ce^{3+} : свободный ион, кубическое кристаллическое поле, тетрагональное кристаллическое поле

Обратимся к ряду исследований симметрии локальной структуры дефекта с помощью методов спектроскопии электронного парамагнитного резонанса(ЭПР).

В работе [14] авторы исследовали спектр ЭПР и не смогли идентифицировать резонанс в кубической симметрии. Теоретические полученные авто-

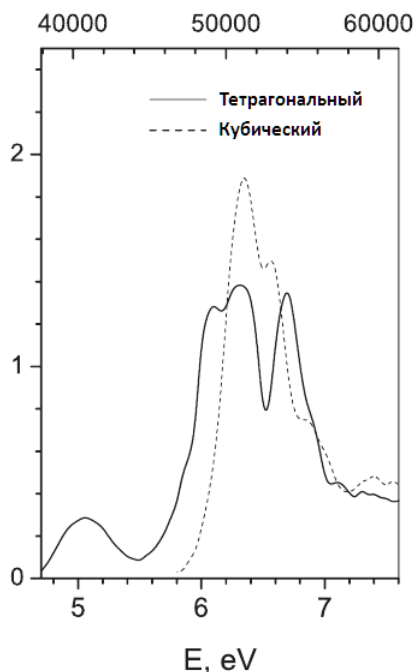


Рисунок 1.6 — Спектр поглощения центров Ce^{3+} в кристалле SrF_2 : кубические и тетрагональные центры (иллюстрация взята из работы [13])

рами значения g -фактора для основного Γ_8 квартета Ce^{3+} равны Λ , $7\Lambda/3$ и $11\Lambda/3$ ($\Lambda = 6/7$) для магнитного поля $H \parallel [100]$; они не совпадают с полученными и ассоциированными с кубическими центрами g -факторами в другой работе [15], однако они наблюдают Γ_7 дублет в повышенном поле с $g_{||} = 1.297 \pm 0.001$, теоретическое значение которого равно $g = 10/7$. Авторами были измерены образцы с разными концентрациями центров Ce^{3+} , однако, конечного вывода о наличии резонансов кубического поля в спектре ЭПР они сделать не смогли. Спектроскопия ЭПР чувствительна к мельчайшему изменению атомов в решётке, т.е. даже малейшее смещение атомов из симметричных положений полностью изменяет спектральную картину, что было показано в работе [16].

Исходя из вышеизложенного - данное расщепление на три полосы в области вакуумного ультрафиолета носит систематический характер и не может быть объяснено с помощью формализма бесфононных линий. Возможная причина, приводящая к такому набору уровней, понижение симметрии дефектного центра. Природа данного расщепления представляет интерес и требует дальнейшего изучения.

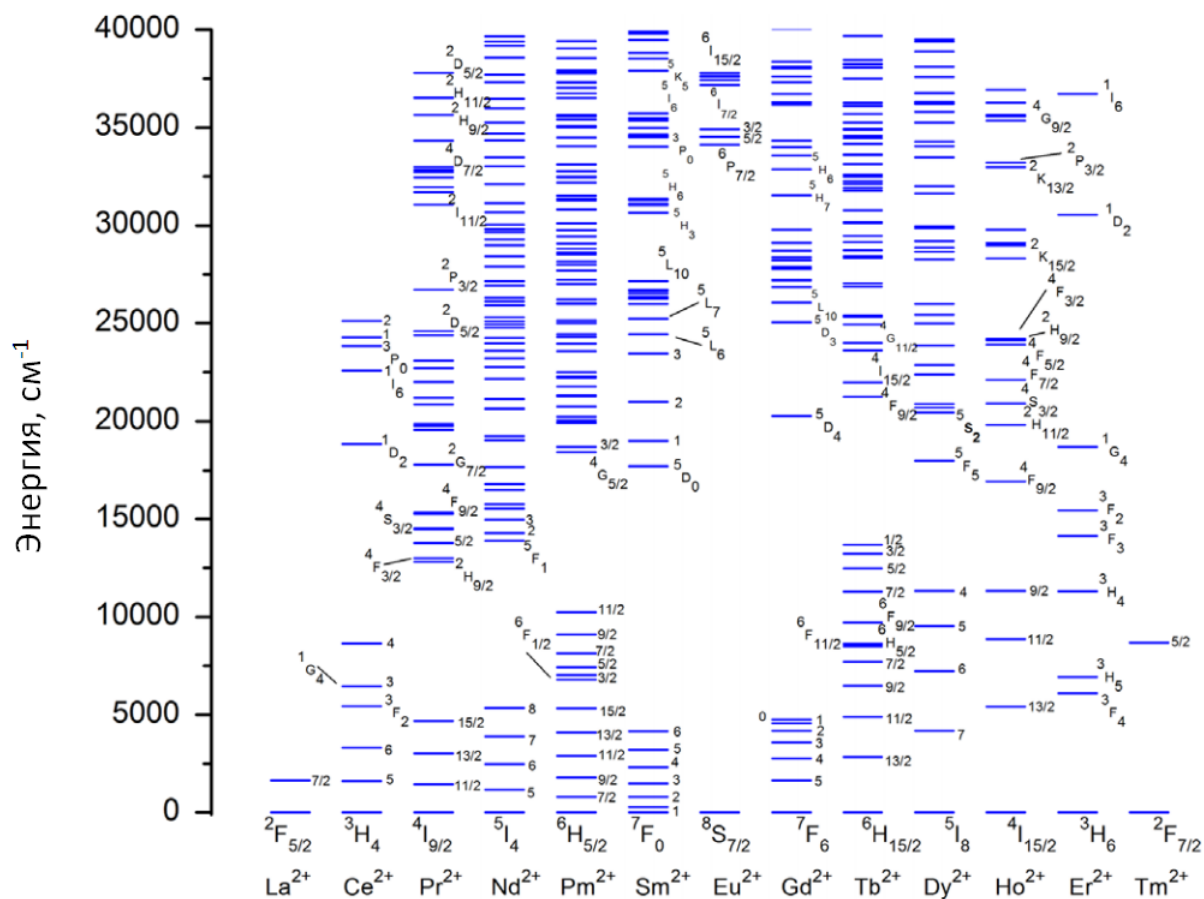
1.2 Центры Ce^{2+} во фторидных кристаллах

Рисунок 1.7 — Энергетические уровни двухвалентных лантаноидов в приближении свободного иона (иллюстрация взята из работы [17])

Как известно, редкоземельные ионы в основном образуют устойчивые трёхвалентные соединения (LaF_3 , CeF_3). С другой стороны, изучение двухвалентных редкоземельных ионов представляет существенный интерес в смежных с физикой сцинтилляторов областях. Например: ионы Sm , Eu , Yb могут образовывать устойчивые двухвалентные соединения благодаря характерному устройству валентной электронной оболочки, к тому же, они имеют устойчивый третий потенциал ионизации.

Менее устойчивые соединения образуются в ряду La , Ce , Gd , Tb , Lu . Данные ионы имеют низкий третий потенциал ионизации [6] и образуют фотохромные центры в щёлочноземельных фторидах [20].

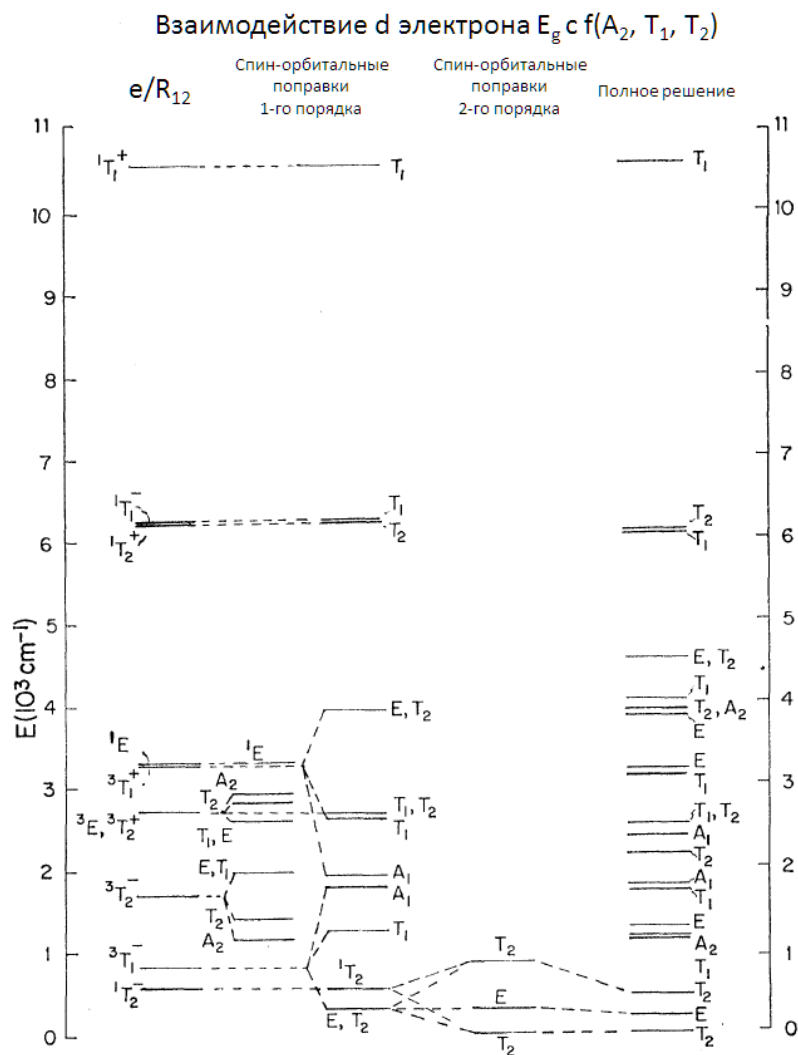


Рисунок 1.8 — Энергетические уровни центра Ce^{2+} в CaF_2 в приближении теории кристаллического поля (иллюстрация взята из работы [18]), надписи сверху подразумевают использованное приближение: только кулоновское взаимодействие между электронами, спин-орбитальные поправки 1-го порядка, спин-орбитальные поправки 2-го порядка, полное решение

Двухвалентные ионы редкоземельных элементов могут образовываться в аддитивно-окрашенных или облучённых кристаллах при низких температурах. Появление дополнительных полос в видимой и инфракрасной области спектра свидетельствует об существовании иной валентной формы, отличной от трёхвалентной. В дополнении к этому факту, основное состояние и ближайшие возбуждённые находятся близко по энергии к зоне проводимости.

Процессы переноса энергии в щёлочноземельных фторидах также 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 [21].

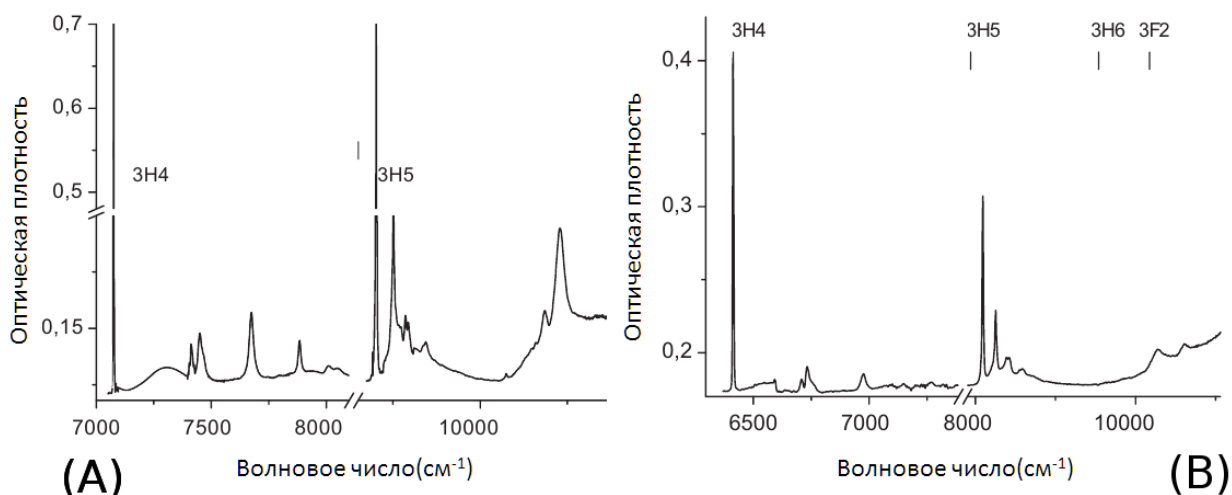


Рисунок 1.9 — Спектр поглощения центра Ce^{2+} в кристалле CaF_2 (A) и SrF_2 (B) иллюстрация взята из работы [19])

Хорошо установлено (Рисунок 1.7), что свободные ионы двухвалентного Ce^{3+} имеют в основном состоянии конфигурацию $3\text{H}_4(4f^2)$. Нижайшие по энергии $4f^15d^1$ -состояния, на которые разрешён переход с основного $4f^2$, лежат в промежутке от 3277 до 18444 cm^{-1} [22]. Теоретическая интерпретация данных уровней свободного иона с приведением спин-орбитальных параметров, параметров Слейтера и $L(L+1)$ поправок была произведена в работе [23].

В кристалле при определённых условиях взаимодействие между кристаллическим полем и многоэлектронной волновой функцией может приводить к понижению энергии $4f^{n-1}5d^1$ -состояний относительно $4f^n$ -состояний.

Рядом авторов уже было показано с помощью эмпирических [18] и *ab initio* расчётов [3], что конфигурация основного электронного состояния центров Ce^{2+} в кристалле CaF_2 - $4f^15d^1$. Интересным фактом, как эмпирических так и неэмпирических расчётов, можно назвать наличие смешивания по спину спин-орбитальных состояний редкоземельного иона. Таким образом авторы полагают, что основное состояние в кристалле центров Ce^{2+} не только отличается от свободного иона но и имеет смешанный синглет-триплетный характер (смешиваются при учёте спин-орбитального взаимодействия).

Обратимся более подробно к энергетической картине уровней [18] центров Ce^{2+} в CaF_2 в приближении теории кристаллического поля, приведённой на Рисунке 1.8. Порядок нижайших по энергии $4f5d$ -состояний зависит от различных факторов, входящих в схему энергетических уровней. Состояние $1G_4$ получается нижайшим по энергии, даже при нулевом кристаллическом поле,

а в ненулевом - переходит в 1T_2 , который при отсутствии спин-орбитального взаимодействия является нижайшим $4f5d$ -состоянием. Этот уровень состоит из примерно одинаковой смеси состояний, происходящих от T_1 и T_2 -компонент f -электрона и E -компонент d -электрона. Следующий уровень, расположенный выше по энергии от основного состояния - 3T_1 , имеющий схожую с предыдущим $4f5d$ конфигурацию, который в спин-орбитальном рассмотрении расщепляется в инвертированный мультиплет, имеющий 5-кратно вырожденных по энергии компонент, расположенный ниже 1T_2 . Это компонент расщепляется как $T_2 + E$ и в присутствии спин-орбитальных поправок 2-го порядка 1T_2 взаимодействует с T_2 и отодвигает его по энергии вниз относительно E -уровня. Такой порядок расщепления T_2-E-T_2 всегда соблюдается при учёте спин-орбитального взаимодействия при различной силы кристаллического поля. Нижайшие $4f5d$ -уровни представлены в Таблице 1.1. $4f$ -состояния не так сложны в интерпретации и приведены в Таблице 1.2.

Таблица 1.1 — $4f5d$ -уровни кубического центра Ce^{2+} в кристалле CaF_2 [18]

| Энергия, см^{-1} | Волновая функция |
|---------------------------|---|
| 0(T_2) | $0.72 {}^1G_4 + 0.33 {}^3F_3 + 0.33 {}^3H_4$ |
| 192(E) | $0.49 {}^3H_4 + 0.33 {}^3G_4 - 0.72 {}^3F_2$ |
| 427(T_2) | $0.33 {}^3H_4 + 0.33 {}^3G_3 + 0.38 {}^3F_3 + 0.56 {}^3F_2$ |
| 1074(A_2) | $0.85 {}^3G_3 + 0.52 {}^3F_3$ |
| 1089(T_1) | $0.41 {}^3H_4 + 0.35 {}^3H_5 - 0.31 {}^1G_4 + 0.62 {}^3F_3$ |

В работе [19] для родственному CaF_2 флюориту - SrF_2 была показана возможность образования двухвалентных центров путём радиационного окрашивания, однако они стабильны при температурах не выше 74°K . Экспериментальные спектры поглощения из данной работы приведены при комнатной температуре для CaF_2 и 74°K для SrF_2 на Рис.1.9. Спектр поглощения при низких температурах начинается со следующих полос: 7070 см^{-1} в $\text{CaF}_2\text{-Ce}^{2+}$ и 6400 см^{-1} в $\text{SrF}_2\text{-Ce}^{2+}$. Далее наблюдается группа относительно резких полос в диапазоне 7070 см^{-1} — 8800 см^{-1} для $\text{CaF}_2\text{-Ce}^{2+}$ и диапазоне 6400 см^{-1} — 8080 см^{-1} для SrF_2 . Данные полосы интерпретируются как переходы $4f^15d^1 \Rightarrow 4f^2({}^3H_4)$ и $4f^15d^1 \Rightarrow 4f^2({}^3H_5)$. Высокоэнергетические полосы представлены следующими уширенными линиями: 26400 см^{-1} и 26800 см^{-1} . Они интер-

Таблица 1.2 — $4f^2$ -уровни кубического центра Ce^{2+} в кристалле CaF_2 [18]

| Состояние | Энергия, см^{-1} | Интенсивность перехода с основного $4f5d$ |
|----------------|---------------------------|--|
| ${}^3H_4, T_2$ | 7080 | 1.0 |
| ${}^3H_4, E$ | 7460 | ≈ 0.05 |
| ${}^3H_4, T_1$ | 7700 | ≈ 0.05 |
| ${}^3H_4, A_1$ | | |
| ${}^3H_5, T_1$ | 8820 | 1.3 |
| ${}^3H_5, E$ | 9000 | 0.4 |
| ${}^3H_5, T_2$ | 9150 | ≈ 0.02 |
| ${}^3H_5, T_1$ | 9410 | ≈ 0.01 |
| 3H_6, | 10970 | 0.8 |
| ${}^3F+{}^1G,$ | 12 040 | Уширенная полоса |
| ${}^3F+{}^1G,$ | 12 600 | Серия полос |

претированы авторами как переходы $4f^15d^1 \Rightarrow 4f^05d^2$. Расщепление $5d E_g - T_{2g}$ -уровней для $\text{CaF}_2\text{-Ce}^{2+}$ равно 10900 см^{-1} , а для $\text{SrF}_2\text{-Ce}^{2+}$ равно 9700 см^{-1} .

Для лучшего понимания процессов переноса энергии во фторидных кристаллах необходимо комплексное теоретическо-экспериментальное исследование геометрической, электронной структуры и электронных переходов центров Ce^{2+} в кристаллах CaF_2 и SrF_2 с учётом спин-орбитального взаимодействия.

1.3 Центры Sm^{2+} в кристалле LaF_3

Кристаллы фторида лантана, в том числе активированные различными примесями получили широкое распространение в ряде областей: сцинтилляторы, лазеры, оптоволоконные материалы. Электронная структура редкоземельных дефектов данного материала широко исследована теоретическими и экспериментальными методами [24–26].

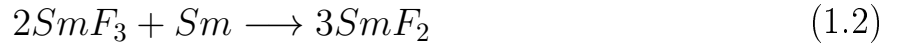
Легирование при росте кристалла LaF_3 трёхвалентными ионами редкоземельных ионов в большинстве случаев достаточно простой процесс, так как

примесь и катионный атом имеют одинаковый заряд и, следовательно, для образования таких центров не нужен зарядовый компенсатор.

В тоже время слабую зеленоватую окраску некоторых выращенных кристаллов $\text{LaF}_3\text{-SmF}_3$ связывали с преобразованием небольшой части Sm^{3+} в Sm^{2+} [27]. В своей работе авторы отмечают, что появление окраски не связано с добавлением посторонних веществ - в ростовом тигле, помимо веществ, отвечающих за формирование LaF_3 , находились только соли SmF_3 . Авторы также исключают возможное влияние материала тигля (Mo и Pt) на образование двухвалентных центров и приводят следующую возможную схему образования Sm^{2+} :



Концентрацию Sm^{2+} можно повысить с помощью добавления металлического самария как восстанавливающего агента:



О возможности образования дефектов Sm^{2+} в LaF_3 можно судить по наличию таких двухвалентных центров в родственных к LaF_3 кристаллах: LaCl_3 , LaBr_3 [2]. Известно, что в LaCl_3 окружение вокруг центра Re^{3+} имеет C_{3h} симметрию, однако для центров Re^{2+} вырождение энергетических уровней полностью снимается, т.е. для каждого J присутствует $2J + 1$ уровней и не наблюдается линейного эффекта Зеемана.

Так как Sm^{2+} заменяет трёхвалентный атом в катионной подрешётке, то можно предположить, что для сохранения электрической нейтральности кристалла в качестве зарядового компенсатора выступает ближайшая к дефекту анионная вакансия.

В работах [28; 29] исследовались кристаллы LaF_3 с примесью двухвалентных щелочноземельных металлов Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} . Авторами утверждается, что добавление двухвалентных примесей приводит к увеличению ионной проводимости, появлению новых пиков на кривой термостимулированной деполяризации и расщеплению пиков в спектрах ядерного магнитного резонанса ^{19}F . Данные явления вызваны миграцией анионных вакансий фтора [30].

В экспериментальной работе [31] были исследованы оптические спектры и электропроводность кристаллов LaF_3 , активированных примесью Sm^{2+} . Авто-

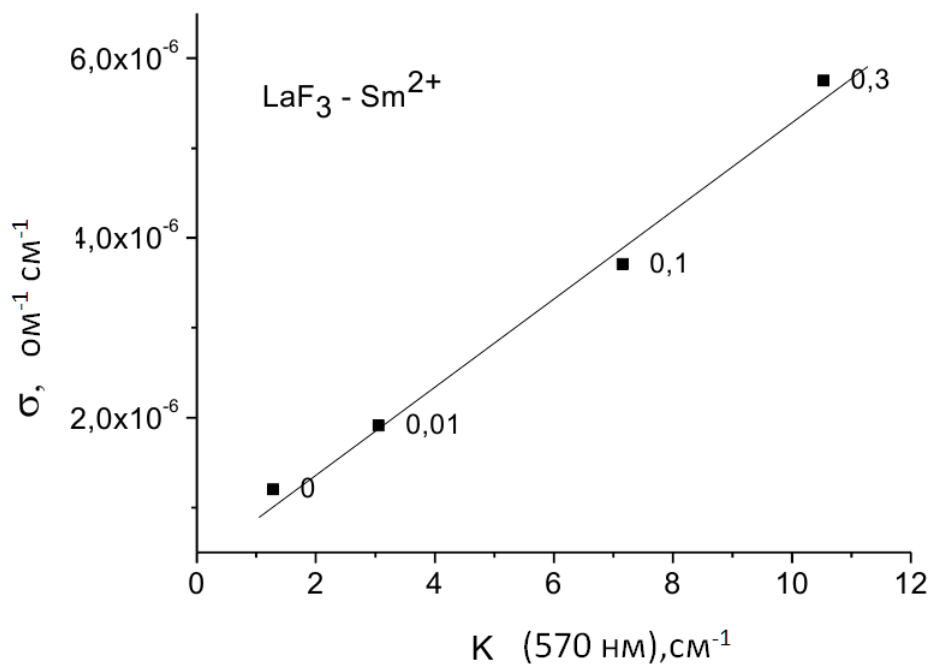


Рисунок 1.10 — Взаимосвязь электропроводности кристаллов $\text{LaF}_3\text{-Sm}^{2+}$ и коэффициента поглощения в полосе при 570 нм. Рядом с экспериментальными точками указана концентрация примеси SmF_3 добавленной в шихту. (иллюстрация взята из работы [31])

ры утверждают, что при увеличении концентрации центров Sm^{3+} проводимость изменялась слабо, однако, при увеличении концентрации двухвалентного самария обнаружена линейная зависимость величины проводимости кристаллов от величины оптического поглощения центров Sm^{2+} (Рисунок 1.10). Это говорит о том, что подавляющая часть положительно заряженных вакансий фтора расположены в непосредственной близости от отрицательно заряженных относительно решётки центров Sm^{2+} .

В спектре поглощения [31] центров Sm^{2+} в кристалле LaF_3 (Рисунок 1.11) наблюдалась широкая бесструктурная полоса с максимумом около 16600 cm^{-1} и набор полос со слабовыраженной структурой на 20800 cm^{-1} при низких температурах. Эти полосы пропорционально увеличивались с увеличением концентрации центров Sm^{2+} . Авторы связывают эти полосы с переход с состояний $4f^6 {}^7F_0$ редкоземельного центра на состояния вакансии. Является установленным фактом [34], что вакансия создаёт уровни в запрещённой зоне кристалла. Под переходом на уровень вакансии в данной системе подразумевается захват электрона вакансией с образованием F-центра. При поглощении происходит перенос

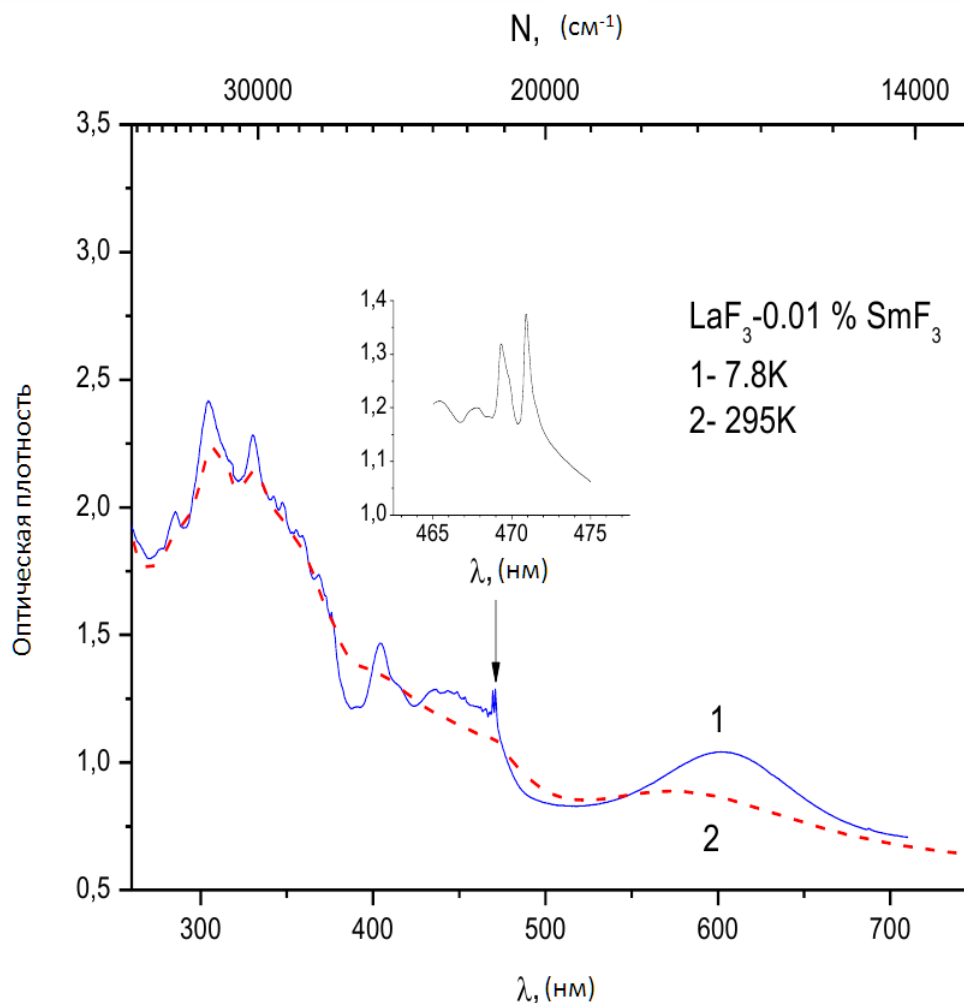


Рисунок 1.11 — Экспериментальный спектр поглощения центров Sm^{2+} в кристалле LaF_3 (иллюстрация взята из работы [31]), измеренный при температурах 7 К (кривая 1) и 295 К (кривая 2). На врезках показана тонкая структура линий поглощения. В спектрах LaF_3 , содержащих только центры Sm^{3+} , не наблюдалось полос поглощения в этой области.

заряда с центра Sm^{2+} на вакансию с образованием F-центра. Захватившая таким образом электрон вакансия ведёт себя как водородоподобный атом и её основное состояние, на которое переносится электрон с редкоземельного центра, описывается водородоподобными волновыми функциями.

В спектрах свечения [31] при возбуждении светом лазера 405 нм при 7.9 К наблюдается ряд узких пиков в промежутке длин волн 11000-20000 см⁻¹, с линией максимальной интенсивности 14316.39 см⁻¹ (1.12). Для центров Sm^{2+} весь спектр свечения можно разделить на три группы линий. Расстояния между линиями в группе соответствуют известным расстояниям между уровнями 7F_j центра Sm^{2+} в других кристаллах [2]. Авторы приписывают эти группы линий

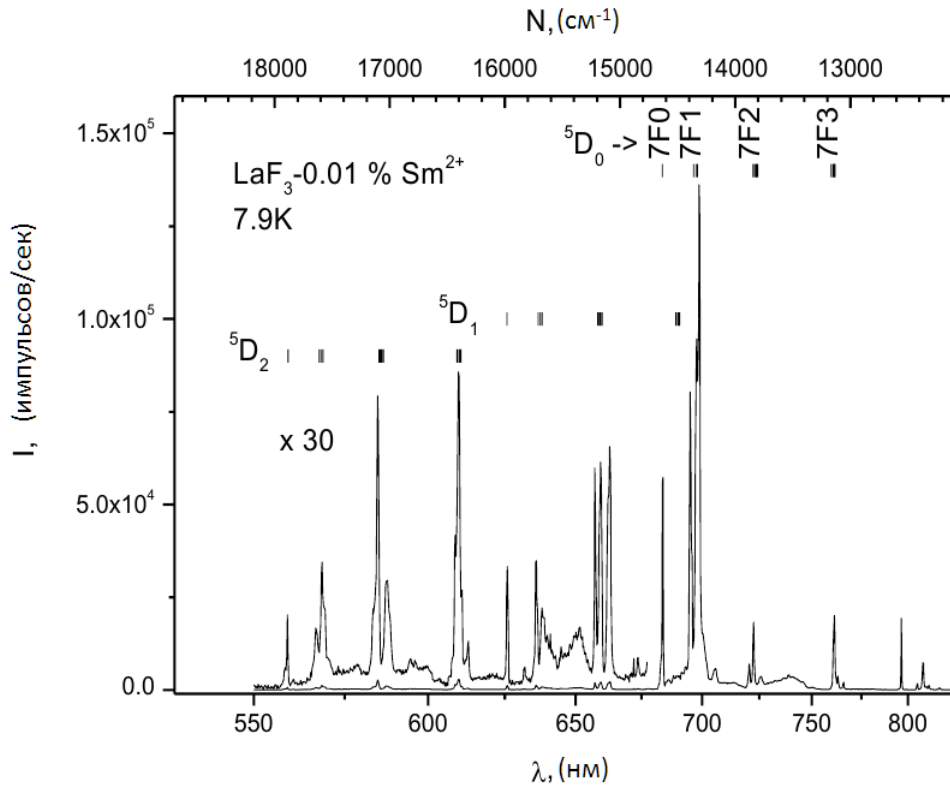


Рисунок 1.12 — Экспериментальный спектр свечения центров Sm^{2+} в кристалле LaF_3 (иллюстрация взята из работы [31]), измеренный при температуре 7.9 К. Левая часть спектра увеличена в 30 раз. Над линиями показаны группы переходов ${}^5D_j - {}^7F_j$.

переходам с уровней 5D_2 , 5D_1 , 5D_0 на уровни 7F_j центра Sm^{2+} (см. рисунок 1.12), свечение с уровня 5D_0 характеризуется временем затухания 8.9 мс, измеренным при температуре 7.5 К.

Положение $4f$ -уровней центра Sm^{2+} можно сравнить с системой уровней изоэлектронного к нему Eu^{3+} , уровни которого известны во многих кристаллах [2]. Основное состояние 7F_0 , первые возбужденные уровни 7F_1 - 7F_6 , возбужденные состояния в видимой области — 5D_0 - 5D_4 . Для кристаллов LaCl_3 известны положения уровней Eu^{2+} : 5D_0 - 5D_3 [2]. Энергии уровней Sm^{2+} в кристаллах LaF_3 и LaCl_3 близки и на 20% меньше энергий уровней Eu^{3+} в LaCl_3 (смотри рисунок 1.13).

Для ответа на вопрос о природе зарядового компенсатора обратимся к кристаллической структуре LaF_3 . Многими авторами были проведены структурные анализы образцов кристаллов LaF_3 и получены различные результаты

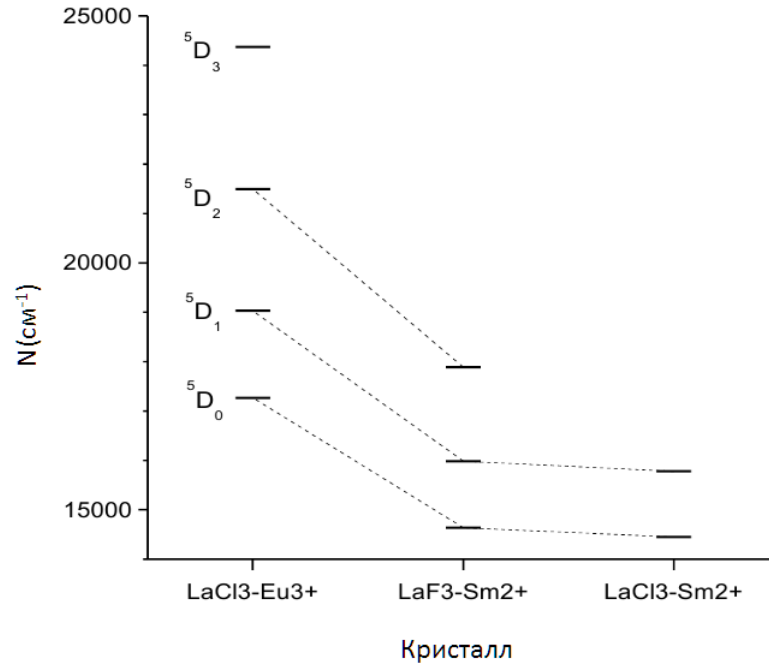


Рисунок 1.13 — Диаграмма энергетических уровней центров Eu^{3+} в LaCl_3 [32] и Sm^{2+} в кристаллах LaCl_3 , LaF_3 [33]. Для центров Sm^{2+} энергия термов уменьшается на 18-20% по отношению к энергии одноименных термов Eu^{3+} (иллюстрация взята из работы [31])

симметрии элементарной ячейки: $P\bar{3}c1$ [35; 36], $P6_3/mct$ [37], $P6_3ct$ [38; 39], $P6_3/mct$ [30].

В элементарной ячейки кристалла LaF_3 с гексагональной симметрией возможно выделить несколько уникальных положений фтора относительно лантана. Несмотря на то, что окончательно определиться с симметрией сложно, в гексагональной возможно только два уникальных усреднённых положения фтора относительно вакансии. При замене одного из лантанов редкоземельным ионом возможны только два уникальных варианта вакансии: F1-вакансия, лежащая на прямой соединяющей два лантана и F2-вакансия, лежащая в одной плоскости с лантаном. Данные конфигурации приведены на Рисунке 1.14. Для симметрии тиссонита появляется ещё одно положение возможное узловое положение вакансии: F3 - смещённое из плоскости между атомами лантана (Рисунок 1.15).

Для лучшего понимания процессов переноса энергии во фторидных кристаллах необходимо комплексное теоретико-экспериментальное исследование геометрической, электронной структуры с учётом спин-орбитального взаимо-

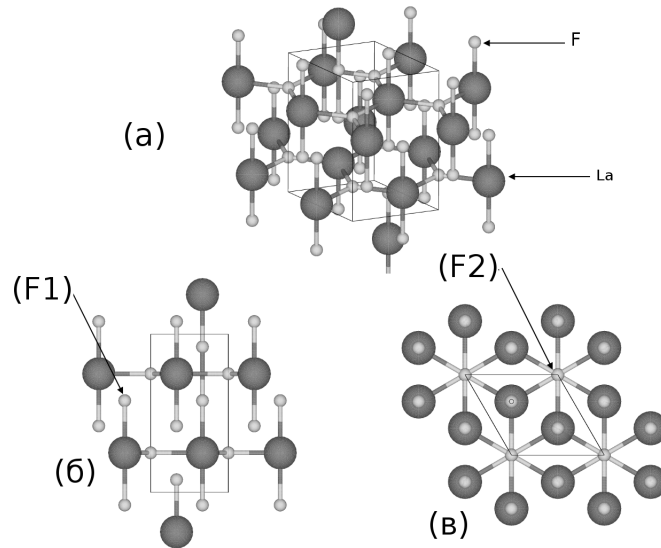


Рисунок 1.14 — Положения анионной вакансии в кристалле LaF_3 с гексагональной симметрией. (a) – общий вид ячейки, (b) – кристаллическая ось a “смотрит на нас”, (c) - кристаллическая ось с “смотрит на нас”. F1 – вакансия, лежащая на линии, соединяющей два лантана, F2 – вакансия, лежащая в одной плоскости с лантаном

действия и соответствующих электронных переходов центров Sm^{2+} в кристалле LaF_3 для объяснения природы зарядового компенсатора и интерпретации аномального пика в спектре поглощения в области 16600 см^{-1} .

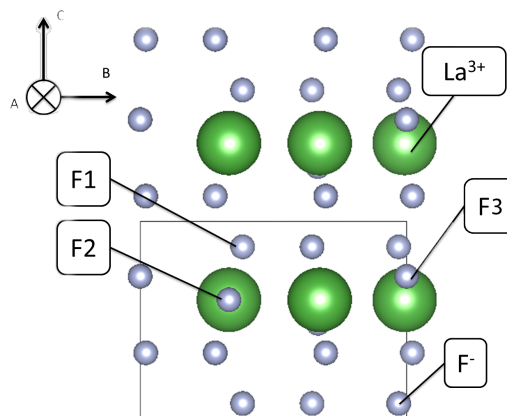


Рисунок 1.15 — Положения анионной вакансии в кристалле LaF_3 с симметрией тиссонита. F1 – вакансия, лежащая на между плоскостями лантана; F2 – вакансия, лежащая в одной плоскости с лантаном; F3 - слегка смещённая F2

Глава 2. Методика моделирования

Электронная структура атомов в молекулах и твёрдом теле является одним из основополагающих факторов, задающих уникальное строение и свойства рассматриваемых веществ. Именно методы квантовой физики, вводящие понятие электрона как квантовой частицы позволили сделать большой шаг в понимании процессов, происходящих в веществе. Методы, существовавшие до повсеместного внедрения квантовой концепции электрона в науку о веществе, такие как например молекулярная механика, описывали лишь малую часть свойств и были ограничены методологически.

Основной целью молекулярной и твердотельной квантовой химии является решение нерелятивистского не зависящего от времени уравнения Шредингера для получения информации об электронной структуре вещества и некоторых свойств, от этого электронного состояния зависящих.

2.1 Адиабатическое приближение

Рассмотрим квантово-механическую систему, состоящую из двух типов частиц: лёгких и тяжёлых. Между лёгкими и тяжёлыми частицами действуют силы притяжения, так что вся система находится в связанном состоянии. Одним из примеров такой системы является молекула - при малом возбуждении лёгкие частицы(электроны) двигаются со значительно большими скоростями, чем тяжёлые(ядра). Ядра, совершая медленные движения, увлекают за собой электроны, которые совершают быстрые движения, подстраиваясь под ядра. Гамильтониан такой системы можно представить следующим образом:

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.1)$$

где \mathbf{r} - совокупность пространственных переменных электронной подсистемы, \mathbf{R} - ядерной подсистемы. Волновую функцию такой системы представим в виде

композиции электронной (Φ_e) и ядерной (Φ_n) волновой функции:

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Phi_e(\mathbf{r})\Phi_n(\mathbf{R}) \quad (2.2)$$

Гамильтониан такой системы можно представить в следующем виде:

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{H}_e(\mathbf{r}) + \hat{H}_n(\mathbf{R}) + \hat{H}_{en}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.3)$$

Предположим, что волновая функция системы $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ слабо зависит от пространственных переменных, соответствующих ядрам и сильно от пространственных переменных, соответствующих электронам. Уравнение 2.1 можно переписать следующим образом:

$$\begin{aligned} & \Phi_n(\mathbf{R})[\hat{H}_{el}(\mathbf{r}) + \hat{H}_{en}(\mathbf{r}, \mathbf{R})]\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\hat{H}_n(\mathbf{R})\Phi_n(\mathbf{R}) + \\ & \{\hat{H}_n(\mathbf{R})\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Phi_n(\mathbf{R}) - \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\hat{H}_n(\mathbf{R})\Phi_n(\mathbf{R})\} = E\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Phi_n(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (2.4)$$

Выражение в фигурной скобке будет мало, при условии слабой зависимости $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ от \mathbf{R} . Отбросив в уравнении 2.4 слагаемые, стоящие в квадратной скобке, и разделив полученный результат на $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Phi_n(\mathbf{r})$ получим:

$$\frac{1}{\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})}[\hat{H}_{el}(\mathbf{r}) + \hat{H}_{en}(\mathbf{r}, \mathbf{R})]\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \frac{1}{\Phi_n(\mathbf{R})}\hat{H}_n(\mathbf{R})\Phi_n(\mathbf{R}) = E \quad (2.5)$$

В полученном уравнении(2.5) левая часть не зависит явно от переменных \mathbf{r} . Обозначив её через $U(\mathbf{R})$ приведём получим систему уравнений адиабатического приближения:

$$\begin{cases} [\hat{H}_{el}(\mathbf{r}) + \hat{H}_{en}(\mathbf{r}, \mathbf{R})]\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = U(\mathbf{R})\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \\ [\hat{H}_n(\mathbf{R}) + U(\mathbf{R})]\Phi_n(\mathbf{R}) = E\Phi_n(\mathbf{R}) \end{cases} \quad (2.6)$$

Первое уравнение в данной системе - уравнение Шредингера для электронной подсистемы в поле неподвижных ядер. Адиабатический потенциал $U(\mathbf{R})$ является энергией электронной подсистемы, который параметрически зависит от ядерных координат, выполняет функцию потенциальной энергии для подсистемы ядер.

Для построения решения уравнения Шредингера для электронной подсистемы будет использоваться описанное выше адиабатическое приближение. С учётом данного приближения уравнение для электронной подсистемы примет вид:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.7)$$

Гамильтониан \hat{H} записывается с помощью суммы одноэлектронного и двухэлектронного слагаемых:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{i=1}^N \hat{h}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} h_{ee}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \\ \hat{h}(\mathbf{r}) &= -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{a=1}^M \frac{Z}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|} \\ \hat{h}_{ee}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \end{aligned} \quad (2.8)$$

2.2 Методы решения многоэлектронного уравнения Шредингера

Одним из самых распространённых методов приближённого многоэлектронного уравнения Шредингера можно назвать метод Хартри-Фока, который в ряде случаев даёт достаточную точность. Решения, полученные данным методом, могут служить отправной точкой для применения более сложных методов.

Уравнения Хартри-Фока

При условии отсутствия членов многоэлектронного взаимодействия в уравнении (2.8), данный гамильтониан можно свести к сумме одноэлектронных операторов. Решение данного уравнения можно искать в виде:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\phi_3(\mathbf{r}_3)\cdots\phi_n(\mathbf{r}_n) \quad (2.9)$$

где $\phi_{1..n}(\mathbf{r}_{1..n})$ - волновые функции, описывающие поведение электронов в системе. В дальнейшем мы будем называть их молекулярными орбиталями.

Для соответствия волновой функции Φ принципу Паули она должна быть антисимметричной относительно перестановки координат любых двух электронов. Для этого волновую функцию можно представить в виде детерминанта Слейтера:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N) & \phi_2(\mathbf{r}_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\phi_i(\mathbf{r}_j)] \quad (2.10)$$

где коэффициент перед детерминантом определяется условиями нормировки волновой функции $\Phi(\mathbf{r})$. Однако, для того чтобы волновые функции такого вида были решениями уравнения Шредингера, необходимо потребовать, чтобы они минимизировали функционал полной энергии. Данный функционал имеет вид:

$$E[\Phi] = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (2.11)$$

При условии, что орбитали ϕ_i ортонормированы, выражение (2.11) можно переписать в виде:

$$E[\Phi] = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \quad (2.12)$$

Полную энергию можно представить в виде суммы одноэлектронной и двухэлектронной части:

$$E = E_{1-el} + E_{2-el} \quad (2.13)$$

Из-за того, что функции $\Phi(\mathbf{r})$ антисимметричны, можно полагать следующее:

$$\langle \Phi | \hat{h}(\mathbf{r}_1) | \Phi \rangle = \langle \Phi | \hat{h}(\mathbf{r}_2) | \Phi \rangle = \dots = \langle \Phi | \hat{h}(\mathbf{r}_n) | \Phi \rangle \quad (2.14)$$

Для одноэлектронной части получим:

$$\begin{aligned}
 E_{1-el} &= \langle \Phi | \sum_{i=1}^N \hat{h}(\mathbf{r}_i) | \Phi \rangle = N \langle \Phi | \hat{h}(\mathbf{r}_1) | \Phi \rangle = \\
 &= \frac{N}{N!} \sum_{P,Q} (-1)^{p+q} \int d\mathbf{r}_1 \phi_{p_1}^*(\mathbf{r}_1) \hat{h}(\mathbf{r}_1) \phi_{q_1}(\mathbf{r}_1) \int d\mathbf{r}_2 \phi_{p_2}^*(\mathbf{r}_2) \hat{h}(\mathbf{r}_2) \phi_{q_2}(\mathbf{r}_2) \dots \\
 &\quad \dots \int d\mathbf{r}_n \phi_{p_n}^*(\mathbf{r}_n) \hat{h}(\mathbf{r}_n) \phi_{q_n}(\mathbf{r}_n)
 \end{aligned} \quad (2.15)$$

В данном уравнении ненулевыми будут только те слагаемые, в которых индексы P и Q совпадают. Если учесть, что число оставшихся перестановок индексов будет равно $(N-1)!$ при заданном p_1 , то получим:

$$E_{1-el} = \frac{N}{N!} \sum_{p_1} \int d\mathbf{r}_1 \phi_{p_1}^*(\mathbf{r}_1) \hat{h}(\mathbf{r}_1) \phi_{p_1}(\mathbf{r}_1) = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \hat{h}(\mathbf{r}) | \phi_i \rangle \quad (2.16)$$

Для двухэлектронной части:

$$E_{2-el} = \langle \Phi | \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \hat{h}_{ee}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) | \Phi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \{ \langle \phi_i \phi_j | \hat{h}_{ee} | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \hat{h}_{ee} | \phi_j \phi_i \rangle \} \quad (2.17)$$

При построении данного выражения ненулевыми были следующие слагаемые: те, в которых P и Q совпадают и те, в которых P и Q отличаются перестановкой первых двух индексов ($p_1 = q_2, p_2 = q_1$). Для того, чтобы в выражении [2.12](#) при минимизации энергии орбитали ϕ_i были ортонормированы, необходимо добавить множители Лагранжа:

$$G = E[\Phi] - \sum_{i,j}^N \epsilon_{ji} \langle \phi_i | \phi_j \rangle \quad (2.18)$$

Для минимизации полученного функционала необходимо найти вариацию G , которая в результате преобразований имеет вид (в Z - слагаемые с $\delta\phi_i$):

$$\begin{aligned} \delta G = & \sum_i^N \langle \delta\phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle - \sum_{i,j}^N \epsilon_{ji} \langle \delta\phi_i | \phi_j \rangle + \\ & + \sum_{i \neq j}^N \left\{ \langle \delta\phi_i \phi_j | \hat{h}_{ee} | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \delta\phi_i \phi_j | \hat{h}_{ee} | \phi_j \phi_i \rangle \right\} + Z \end{aligned} \quad (2.19)$$

При учёте условия минимума функционала - $\frac{\delta G}{\delta \Phi_i^*} = 0$ мы получаем следующее уравнение:

$$\hat{h}\phi_i(\mathbf{r}) + \sum_{i \neq j}^N \left\{ \int d\mathbf{r}' \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_i(\mathbf{r}) - \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_j(\mathbf{r}) \right\} = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ji} \phi_j(\mathbf{r}) \quad (2.20)$$

Введём интегральные операторы вида:

$$\begin{aligned} \hat{J}_i \phi(\mathbf{r}) &= \int d\mathbf{r}' \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_i(\mathbf{r}) \\ \hat{K}_j \phi(\mathbf{r}) &= \int d\mathbf{r}' \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_j(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.21)$$

Перепишем уравнение 2.19, при условии, что $(J_i - K_i)\phi_i = 0$:

$$\left[\hat{h} + \sum_j^N (\hat{J}_i - \hat{K}_i) \right] \phi_i = \sum_j^N \epsilon_{ji} \phi_j \quad (2.22)$$

Данное представление принято называть уравнениями Хартри-Фока, стоящий в левой части оператор - оператор Фока. Для исследования свойств данного оператора введём одночастичную матрицу плотности:

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \Phi(r, r_2, \dots, r_N) \Phi^*(r', r_2, \dots, r_N) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(r') \phi_i(r) \quad (2.23)$$

Введём интегральный оператор $\hat{\rho}$, ядром которого будет матрица плотности. Данный оператор будет отвечать за проекцию любой функции на подпространство, образованное функциями $\phi_1 \dots \phi_N$. Мы можем построить линейные комбинации из орбиталей ϕ_i , которые входят в детерминант Слейтера и определяют

Ф вида $\phi'_i = \sum_{j=1}^N \hat{U}_{ij} \phi_j$. При условии, что оператор \hat{U} - унитарный, значение определителя не изменится. Можно сделать вывод, что волновая функция Φ определяется не выбором конкретного вида молекулярных орбиталей, а выбором подпространства занятых состояний. Данное утверждение справедливо и к матрице плотности: она инвариантна относительно любого унитарного преобразования молекулярных орбиталей. Выразим оператор Фока через одночастичную плотность:

$$\hat{F}\phi(\mathbf{r}) = \hat{h}\phi(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

Получаем, что подпространство занятых орбиталей однозначно определяет оператор Фока. Т.е. какое бы унитарное преобразование не применялось к орбиталям, эти орбитали всё равно будут удовлетворять уравнениям Хартри-Фока с матрицей множителей Лагранжа. Если предположить, что такой переход сделан, то уравнения Хартри-Фока примут вид:

$$\hat{F}\phi_i = \epsilon_i \phi_j \quad (2.25)$$

Систему таких уравнений принято называть системой канонических уравнений Хартри-Фока, а ϕ_i - каноническими орбиталями. Слагаемые оператора Фока в уравнении 2.24 имеет следующий физический смысл: первое слагаемое - кинетическая энергия электрона и электростатический потенциал ядер; второе слагаемое - Кулоновский оператор, он отвечает за электростатический потенциал, создаваемый электронами в заданной точке; третье слагаемое - классических аналогов не имеет и оно определяется тем, что волновая функция должна быть антисимметрична относительно перестановок индексов электронов.

Для решения нелинейной системы уравнений, возникающих в методе Хартри-Фока, применяют **метод самосогласованного поля** (ССП, англ. - self-consistent field (SCF)). В основе данного метода - выбор некоего начального приближения, с помощью которого решается система уравнений Хартри-Фока. Полученные орбитали опять используются для решения до тех пор, пока не будут достигнуты заданы критерии сходимости.

При введении спина в волновую функцию ($\phi_i(\mathbf{r}_i, \sigma_i)$) возникает понятие спин-орбиталей. Мы не приводим здесь непосредственный вывод уравнений для случая замкнутых и незамкнутых оболочек, однако стоит отметить, что рас-

смаатриваемые в работе объекты исследования - лантаноиды, имеют в основном достраивающуюся f -оболочку. В случае с замкнутыми оболочками расширение метода Хартри-Фока носит название "**Ограниченный Метод Хартри-Фока**" (англ. - Restricted Hartree-Fock method(RHF)), в случае с незамкнутыми - "**Неограниченный**" (англ. - Unrestricted Hartree-Fock method(UHF)).

Одним из распространённых методов решения уравнения Хартри-Фока является метод Хартри-Фока-Рутана. В данном методе задаётся набор базисных функций, центрированных на атомах, которые рассматриваются в моделируемой системе, а молекулярные орбитали ищутся как линейные комбинации таких атомных орбиталей.

2.3 Методы учёта динамической корреляции

Решения уравнения Шредингера, полученные в результате применения метода Хартри-Фока с применением базиса достаточной полноты, позволяет учесть до 99% энергии системы. Оставшаяся малая по величине часть крайне важна, так как именно в ней заложены фундаментальные категории, появляющиеся в результате квантово-физического рассмотрения системы электронов, такие как образование связей, возбуждённые состояния, электронные переходы.

Разница между энергиями волновой функции, полученной в результате решения уравнения Хартри-Фока и волновой функции, полученной каким-либо другим образом с условием минимума энергии данной волновой функции, называется корреляционной энергией. Физически это обозначает то, что движение электронов является коррелированным.

С помощью решения многоэлектронного уравнения Шредингера Методом Хартри-Фока мы можем получить лишь однодетерминантную волновую функцию основного состояния. Для того, чтобы улучшить точность полученного решения, мы можем построить решения из нескольких детерминантов. Детерминанты, производные от основного состояния путём перехода n -электронов с занятых орбиталей на виртуальные, можно назвать возбуждёнными детерминантами (смотри рисунок 2.1). Таким образом, многодетерминантная волновая

функция в общем виде выглядит следующим образом:

$$\Psi = a_0\Phi_{HF} + \sum_{i=1} a_i\Phi_i \quad (2.26)$$

где a_0 - обычно принимается равным 1, Φ_i - возбуждённый детерминант Слейтера, коэффициент a_i определяется самим корреляционным методом.

Таким образом решение мы ищем в базисе детерминантов Слейтера, т.е. мы совершаем следующий переход: Атомные Орбитали \implies Молекулярные Орбитали \implies Решение в виде детерминанта Слейтера \implies Решение в базисе детерминантов Слейтера.

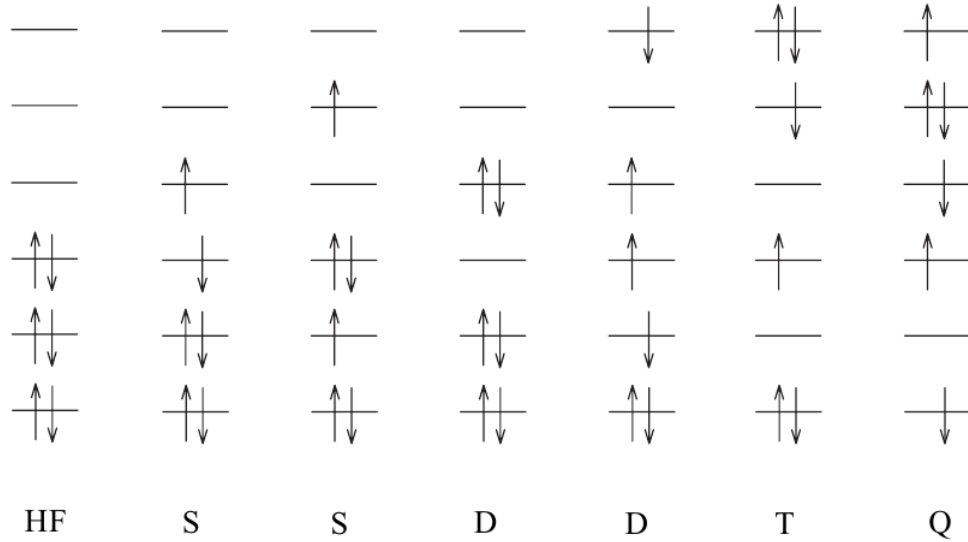


Рисунок 2.1 — Возможные возбуждённые конфигурации из за данного детерминанта(HF), S - детерминанты, в которых перешёл между орбиталями 1 электрон, D - два, T - три, Q - четыре.(иллюстрация из работы [40])

В выражении 2.26 коэффициенты a_i должны быть такими, чтобы получаемая энергия состояния должна быть минимальной. Одним из способов, позволяющих получить набор коэффициентов, является конфигурационное взаимодействие(КВ, англ. - Configuration Interaction - CI) [41]. Представим волновую функцию 2.26 в виде суммы детерминантов, сгруппированных по количеству переходов:

$$\Psi_{CI} = a_0\Phi_{HF} + \sum_S a_S\Phi_S + \sum_D a_D\Phi_D + \sum_T a_T\Phi_T + \sum_Q a_Q\Phi_Q + \dots \quad (2.27)$$

Энергия данной волновой функции может быть минимизирована при условии нормированности Ψ_{CI} с помощью метода множителей Лагранжа:

$$L = \langle \Psi_{CI} | \hat{H} | \Psi_{CI} \rangle - \lambda (\langle \Psi_{CI} | \Psi_{CI} \rangle - 1)$$

$$\langle \Psi_{CI} | \hat{H} | \Psi_{CI} \rangle = \sum_{i=0} \sum_{j=0} a_i a_j \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle = \sum_{j=0} a_j^2 E_j + \sum_{i=0} \sum_{j \neq i} a_i a_j \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle$$

$$\langle \Psi_{CI} | \Psi_{CI} \rangle = \sum_{i=0} \sum_{j=0} a_i a_j \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \sum_{i=0} a_i^2 \langle \Phi_i | \Phi_i \rangle = \sum_{i=0} a_i^2 \quad (2.28)$$

где диагональные элементы - энергии соответствующих детерминантов, интеграл перекрывания между различными детерминантами равен нулю, так как они построены из ортогональных молекулярных орбиталей.

Согласно методу множителей Лагранжа, приравняем производную функции Лагранжа по параметрам a_i к нулю:

$$\frac{\partial L}{\partial a_i} = 2 \sum_j a_j \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle - 2\lambda a_i = 0 \quad (2.29)$$

$$a_i (E_i - \lambda) + \sum_j a_j \langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle = 0$$

Если у нас имеется только один детерминант в разложении ($a_0 = 1, a_{i \neq 0} = 0$), то множитель Лагранжа принимает значение энергии конфигурационного взаимодействия.

Так как в выражении 2.29 для каждого i вариационная задача преобразуется в набор секулярных уравнений. Введя $H_{ij} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle$ можно переписать уравнения 2.29 в следующем виде:

$$\begin{pmatrix} H_{00} - E & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ H_{10} & H_{11} - E & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ H_{j0} & \vdots & \vdots & H_{jj} - E & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_j \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (2.30)$$

Перейдём к матричному виду:

$$\begin{aligned}(\mathbf{H} - E\mathbf{I})\mathbf{a} &= \mathbf{0} \\ \mathbf{H}\mathbf{a} &= E\mathbf{a}\end{aligned}\tag{2.31}$$

Решение секулярных уравнений эквивалентно диагонализации КВ матрицы. Нижайшее собственное значение соответствует основному КВ состоянию, следующее - первому возбуждённому и так далее.

Метод КВ может быть ограничен для заданного базиса путём фиксирования количества разрешённых переходов электрона в возбуждённом детерминанте. Ограничение количества возбуждений электрона равным 1 (англ. Configuration Interaction Singles (CIS)) не даст никаких улучшений относительно Хартри-Фоковского решения, так как матричные элементы между ХФ волновой функцией и CIS равны нулю, однако из решений секулярного уравнения можно предварительно получить информацию о нижайших возбуждённых состояниях. Ненулевые матричные элементы возникают, если разрешить 2-х кратное возбуждение электронами (англ. Configuration Interaction Doubles (CID)), 3-х кратное (англ. Configuration Interaction Triples (CIT)), 4-х кратное (англ. Configuration Interaction Quadruples (CIQ)) и так далее. Наиболее оптимальным по соотношению точность/время расчёта для молекул среднего размера следует считать CISD (комбинация из CIS и CID) - он способен воспроизводить 80-90% корреляционной энергии. Важно понимать, что общая вычислительная сложность расчёта зависит от количества электронов, базисных функций и переходов.

Однако для большинства физико-химических задач вместо метода КВ возможно использование метода многоконfigurационного самосогласованного поля (англ. - Multi-Configurational Self-Consistent Field (MCSCF)). В данном методе оптимизируются не только коэффициенты перед детерминантами, но и молекулярные орбитали, входящие в детерминанты [42]. В комбинации с данным методом возможно ограничение подпространства орбиталей на котором будет происходить расчёт КВ.

Одно из таких приближений - приближение полного активного пространства самосогласованного поля (англ. - Complete Active Space Self-Consistent Field (CASSCF)) [43]. В данном методе конфигурационное пространство орбиталей разбивается на два подпространства: активных и неактивных орбиталей.

Над орбиталями активного пространства проводится полный расчёт КВ, они должны описывать конфигурации, которые дают наибольший вклад в рассматриваемую систему и происходящие в ней процессы. Орбитали неактивного пространства имеют заселённость 1 или 2 и описывают либо занятые невалентные состояния, либо виртуальные состояния, не дающие весомого вклада в энергию системы. Для CASSCF расчётов принято использовать $[n, m]$ нотацию, под которой подразумевается следующее: "в системе n активных электронов, которые всеми возможными способами размещены на m активных орбиталях".

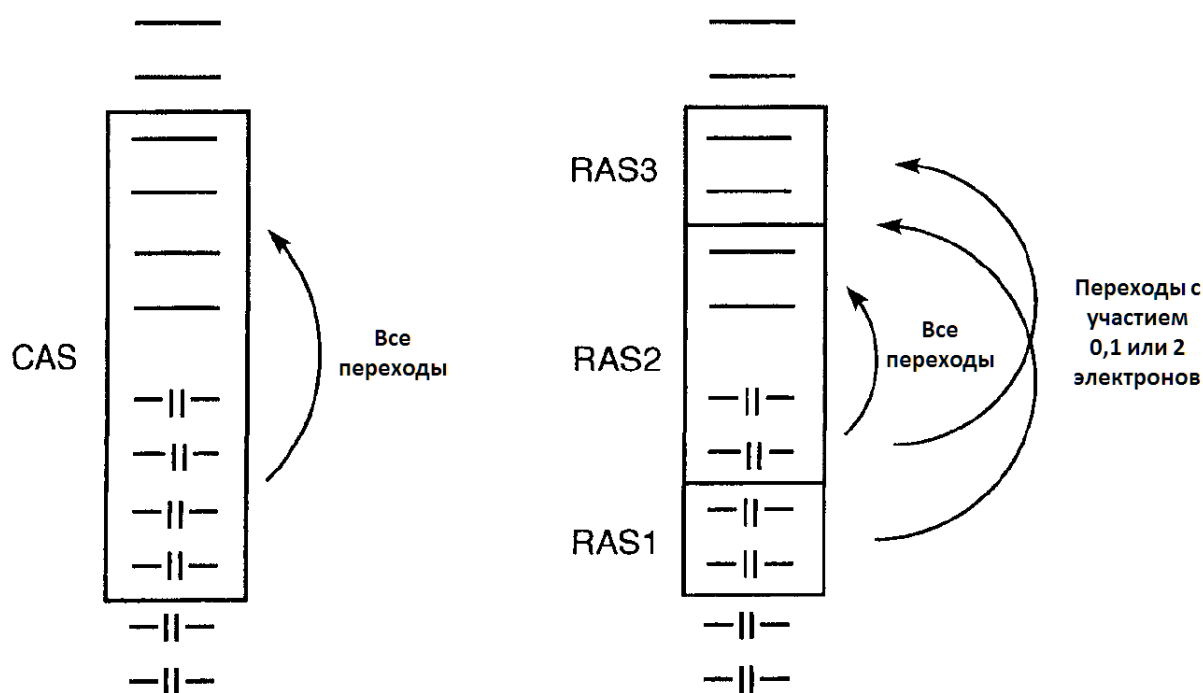


Рисунок 2.2 — Распределение орбиталей и переходы в CASSCF и RASSCF методах(иллюстрация взята из работы [40])

С увеличением активного пространства в методе CASSCF растёт вычислительная сложность, поэтому в некоторых случаях следует использовать метод ограниченного активного пространства(англ.- Restrictive Active Space Self-Consistent Field(RASSCF)) [44]. В данном методе подпространство активных орбиталей разбивается на 3 группы орбиталей(смотри рисунок 2.2), имеющих определённые ограничения: RAS1, RAS2, RAS3. В RAS2 подпространстве разрешено любое количество переходов, т.е. в нём разрешено полное КВ. В RAS1 пространстве входят орбитали, дважды занятые в детерминанте, описывающим основное Хартри-Фоковское состояние; в RAS3 - незанятые. Для генерации конфигурации разрешается n дырок в RAS1 пространстве и m занятых состояний

в RAS3. Например при $n = m = 2$ в пространстве RAS2 будет полное КВ, а в RAS1 и RAS2 - CISD. Данный подход позволяет ограничить размерность пространства конфигураций, что можно использовать для приблизительного рассмотрения сложных систем.

В том случае, когда количество конфигураций слишком велико и невозможно произвести полный КВ расчёт на заданном подпространстве активных орбиталей, для учёта корреляции прибегают к методам теории возмущения.

В нашей работе мы использовали метод теории возмущения 2-го порядка для полного активного пространства (англ. - Complete Active Space Perturbation Theory 2nd Order) [45; 46]. В данном методе вычисляется поправка к полной энергии многоэлектронной системы 2-го порядка:

$$E_2 = \langle 0 | \hat{H}_2 | 0 \rangle + \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0 | \hat{H}_1 | n \rangle|^2}{E_0 - E_{0,n}} \quad (2.32)$$

Где в качестве нулевого приближения используется:

$$\hat{H}_0 = \hat{P}_0 \hat{F} \hat{P}_0 + \hat{P}_{SD} \hat{F} \hat{P}_{SD} \quad (2.33)$$

Где \hat{P}_0 - проектор в CAS подпространство, \hat{P}_{SD} - проектор в подпространство одиночных и двойных переходов. В качестве оператора \mathbf{F} используют:

$$\hat{F} = \sum_{p,q} F_{pq} \hat{E}_{pq} \quad (2.34)$$

$$\hat{F}_{pq} = \hat{h}_{pq} + \sum_{rs} ((pq|rs) - \frac{1}{2}(ps|rq)) D_{rs}$$

Где \hat{E}_{pq} - бесспиновый оператор одиночного перехода с орбитали p на q :

$$\hat{\mathbf{E}}_{pq} = \sum_{\sigma=\alpha,\beta} a_{p\sigma}^+ a_{q\sigma} \quad (2.35)$$

В том случае, если расчёт корреляции производился не для одного состояния, а для набора корней КВ метод имеет другую аббревиатуру: MS-CASPT2 (Multistate CASPT2).

Для вычисления матричных элементов перехода и спин-орбитального взаимодействия между состояниями в базисе детерминантов Слейтера ис-

пользовался метод взаимодействия состояния в ограниченном активном пространстве (англ. - restrictive active space state interaction (RASSI)). Детальный вывод метода о преобразования неортогональных взаимодействующих RASSCF/CASSCF состояний представлен в работе [47]: он позволяет вычислять ожидаемые значения для любого одноэлектронного оператора. Данный метод работает не только в RAS-терминологии, возможно любая комбинация детерминантов Слейтера, формирующих многоэлектронную волновую функцию.

2.4 Релятивистские эффекты в квантовой химии

Для корректного описания электронного состояния тяжёлых элементов (атомная масса > 50 а.е.) необходимо учитывать релятивистские поправки, возникающие из-за изменения баланса между кинетической и потенциальной энергией электронов атома (скаляр-релятивистские поправки).

Для тяжёлых элементов релятивистские эффекты могут проявляться в следующем: потенциал ионизации, энергия сродству к электрону и энергии переходов изменяются и влияют на вид кривой диссоциации, а значит и влияют качественно и количественно на кривые потенциальной энергии при разрыве связи. Таким образом мы, как минимум, получаем увеличение длины связи в случае учёта скаляр-релятивистских поправок [48].

Как для тяжёлых, так и для лёгких элементов валентные электронные состояния могут меняться как качественно, так и количественно, что в свою очередь влияет на процесс образования связи. Это приводит к тому, что молекула или кристалл, состоящая из таких атомов, могут как проявлять повышенную стабильность при учёте релятивистских эффектов, так и наоборот, быть механически нестабильными.

Теоретической основой релятивистской квантовой химии является 1-электронное 4-х компонентное уравнение Дирака, которое заменяет уравнение Шредингера из нерелятивистского варианта квантовой химии. Уравнение Дирака и возможность квантования полевого взаимодействия приводят к квантовой теории поля, квантовой электродинамике.

Для рассмотрения электронной структуры редкоземельных дефектов достаточно будет использовать приближённые теории, основывающиеся на КТП. Возможно также понижать размерность, переходя от 4-х компонентным решениям к 2-х компонентным, используя различные приближения: Дугласа-Кролла-Гесса [49], Фолди-Воутхузена [50], Бериз-Садлера-Снайдерса.

Уравнение Дирака

Уравнение Дирака - релятивистски инвариантное уравнение движения для фермионов со спином $\frac{1}{2}$, является релитивистским обобщением уравнения Шредингера [51].

Мы опустим вывод и приведём конечный вариант релятивистски-инвариантного зависящего от времени уравнения Дирака для свободной частицы:

$$[c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2]\Psi = i\frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad (2.36)$$

Где $\boldsymbol{\alpha}$ и β - 4×4 матрицы, $\boldsymbol{\alpha}$ выражается через 2×2 матрицы Паули, β выражается через 2×2 единичные матрицы:

$$\begin{aligned} \alpha_{x,y,z} &= \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma}_{x,y,z} \\ \boldsymbol{\sigma}_{x,y,z} & 0 \end{pmatrix} \beta = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & 0 \\ 0 & \mathbf{I} \end{pmatrix} \\ \boldsymbol{\sigma}_x &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \boldsymbol{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \\ \boldsymbol{\sigma}_z &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \mathbf{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.37)$$

Уравнение Дирака является 4-х компонентным: 2 степени свободы отвечают за спин, 2 другие степени отвечают двум представлениям частиц - электроны и позитроны; обычно его представляют в виде, где большая компонента

отвечает за электронное решение, а малая - за позитронное:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_{L\alpha} \\ \Psi_{L\beta} \\ \Psi_{S\alpha} \\ \Psi_{S\beta} \end{pmatrix} \quad (2.38)$$

Для понижение размерности возможно понизить число компонент в уравнении Дирака до 2. Представим 4-х компонентное Дирака в следующем виде [52]:

$$\hat{H}_D \begin{pmatrix} \Psi_L \\ \Psi_S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V + c^2 & \hat{\sigma} \cdot \hat{p} \\ \hat{\sigma} \cdot \hat{p} & V - c^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_L \\ \Psi_S \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \Psi_L \\ \Psi_S \end{pmatrix} \quad (2.39)$$

Двухкомпонентное релятивистское приближение может быть получено путём проведения унитарного преобразования уравнения Дирака оператором U , который убирает недиагональные элементы следующим образом:

$$\hat{U} \hat{H}_D \hat{U}^\dagger = \begin{pmatrix} \hat{H}_+ & 0 \\ 0 & \hat{H}_- \end{pmatrix} \quad (2.40)$$

Собственные значения операторов \hat{H}_+ и \hat{H}_- образуют положительные и отрицательные части решения уравнения Дирака. Таким образом можно решить уравнение Дирака только для определённой компоненты:

$$\hat{H}_+ \Psi = E \Psi \quad (2.41)$$

В работе [53] Дугласом и Кроллом была предложена схема разложения U в набор более простых преобразований:

$$\hat{U} = \dots \hat{U}_3 \hat{U}_2 \hat{U}_1 \hat{U}_0 \quad (2.42)$$

В качестве \mathbf{U}_0 выбирается унитарный оператор приближения свободной частицы из схемы Фолди-Вайтхьюзена:

$$\hat{U}_0 = \begin{pmatrix} A & AR \\ -AR & A \end{pmatrix}, A = \left(\frac{E_0 + c^2}{2E_0}\right)^{1/2}, R = \frac{\hat{\sigma} \cdot \hat{p}}{E_0 + c^2}, E_0 = (p^2 c^2 + c^4)^{1/2} \quad (2.43)$$

Если применить данное унитарное преобразование к гамильтониану Дирака в поле, то получим:

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 &= \hat{U}_0 \hat{H}_D \hat{U}_0^\dagger = \hat{E}_0 + \hat{E}_1 + \hat{O}_1 \\ \mathbf{E}_0 &= \begin{pmatrix} E_0 & 0 \\ 0 & -E_0 \end{pmatrix}, \mathbf{E}_1 = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_1 \end{pmatrix}, \mathbf{O}_0 = \begin{pmatrix} 0 & O_1 \\ -O_1 & 0 \end{pmatrix} \\ E_1 &= AVA + ARVRA \\ O_1 &= ARVA - AVRA \end{aligned} \quad (2.44)$$

Блоки E_0 и E_1 чётные, O_1 - нечётный. Данный гамильтониан называют гамильтонианом Дугласа-Кролла первого порядка (DK1). Гамильтониан всё ещё остаётся 4-х компонентным, для сведения его к 2-х компонентному необходимо привести все операторы к верхнему блок-диагональному виду. Для перехода к нерелятивисткому пределу необходимо сдвинуть результирующий двух-компонентный гамильтониан на величину $-2c^2$:

$$\hat{H}_{DK1} = E_0 - c^2 + E_1 \quad (2.45)$$

Дуглас и Кролл предположили о возможности избавления чётных членов определённого порядка во внешнем потенциале введением следующего преобразования:

$$\begin{aligned} \hat{U}_n &= (1 + \hat{W}_n^2)^{1/2} + \hat{W}_n \\ \hat{W}_n &= -\hat{W}_n^\dagger \begin{pmatrix} 0 & \hat{W}_n \\ -\hat{W}_n^\dagger & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.46)$$

Преобразования Дугласа-Кролла 2-го порядка для частиц во внешнем поле было подробно исследовано Гессом [54] и на сегодняшний день является одним из самых популярных квази-релятивистских приближений в рамках понижения

размерности уравнения Дирака. Оно имеет вид:

$$\hat{H}_{DKH2} = \hat{H}_{DKH1} - \frac{1}{2}[\hat{W}_1, [\hat{W}_1, E_0]_+]_+ \quad (2.47)$$

В нашей работе мы используем скаляр-релятивистский метод ДКН2 для расчёта одноэлектронных поправок. Двухэлектронные интегралы в нашем случае не модифицируются для учёта релятивистских эффектов.

2.5 Метод встроенного кластера

Комбинированный квантово-механический и молекулярно-механический метод (англ. - Quantum Mechanics/Molecular Mechanics (QM/MM)) - метод моделирования молекул и кристаллов, в котором интересующая нас активная часть системы описывается каким-либо квантово-химическим методом, а окружение данной системы - классически с помощью методов молекулярной механики [55]. Таким образом гамильтониан такой комбинированной системы можно представить в виде суммы квантовой и классической части, а также некоего взаимодействия между ними:

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= \mathbf{H}_{qm} + \mathbf{H}_{mm} + \mathbf{H}_{qm/mm} \\ E &= E_{qm} + E_{mm} + E_{qm/mm} \end{aligned} \quad (2.48)$$

Основная проблема методов данного типа в слагаемом $\mathbf{H}_{qm/mm}$, т.е. необходимо определить как две части модели будут взаимодействовать между собой. Например: проблемы могут возникнуть на границе квантового кластера, когда две системы соединяются посредством ковалентной связи.

В данной работе мы используем комбинированное квантово-механическое и молекулярно-механическое непериодическое приближение для расчёта электронной структуры собственных дефектов, называемое методом встроенного кластера. Данный метод хорошо себя зарекомендовал в области моделирования точечных дефектов в различных аморфных веществах и кристаллах: аморфный кремний [56], фторид кальция [34], фторид стронция [57], фторид бария [58], цеолиты [59].

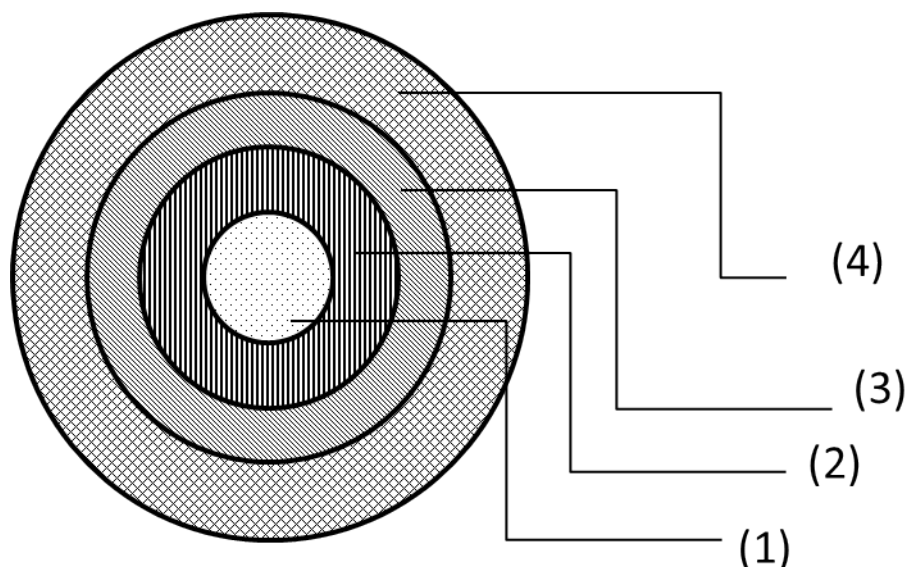


Рисунок 2.3 — Деление кристалла на области в приближении встроенного кластера: (1)-квантовый кластер, (2)-интерфейсная область, (3)-классическая область, (4)-область точечных зарядов

Рассматриваемые нами в работе кристаллы (CaF_2 , SrF_2 , LaF_3) ионные, т.е. преобладающий механизм образования связи - ионный, поэтому метод встроенного кластера, являющийся подклассом электростатического эмбединга, вполне корректен для описания данных систем.

В данном приближении рассматриваемая система разбивается на несколько уровней представления:

1. **Квантовый кластер.** В этой области находится наиболее интересный для нас участок системы, например точечный дефект в кристалле. Электронная структура атомов внутри квантового кластера рассматривается с помощью какого-либо квантовохимическими метода.
2. **Классическая область.** Вокруг квантового кластера выделяется классическая область, обычно состоящая из нескольких сотен атомов. Атомы в этой области могут быть представлены с помощью модели оболочек [60] или потенциала Букингема [61], а их взаимодействие с атомами квантового кластера описывается парными потенциалами. С помощью данного приближения возможно найти минимум энергии системы относительно ядерной конфигурации, что позволяет учесть поляризацию окружения дефекта и воздействие дефекта на решётку.

3. **Область интерфейсных атомов.** Для учёта возможного разрыва связи на границе квантового кластера и искажения электронной структуры, на границе между квантовым кластером и классической области располагают интерфейсные атомы. В случае сильной ионной связи (фторидные кристаллы) на данном интерфейсном атоме помещается соответствующий псевдопотенциал, хорошо описывающий анионную электронную конфигурацию.
4. **Область точечных зарядов.** Вышеописанные три области окружены полем точечных зарядов. Это делается для правильного воспроизведения потенциала Маделунга в моделируемой системе.

В данной работе для вычисления энергии и градиентов классического взаимодействия мы использовали программный комплекс собственной разработки. Задача данного инструмента - получить информацию о энергиях и градиенте из внешней квантово-химической программы, аккумулировать полученные значения с учётом классических поправок и произвести шаг оптимизации геометрии до тех пор, пока не удовлетворится формальный критерий сходимости по изменению структурных параметров модели.

Для оптимизации полной энергии системы, как функции от пространственных координат всех частиц в системе был использован Алгоритм Бройдена — Флетчера — Гольдфарба — Шанно (BFGS) (англ. Broyden — Fletcher — Goldfarb — Shanno algorithm) [62; 63]. Данный алгоритм является квазиньютоновским итерационным методом численной оптимизации, предназначенный для нахождения локального экстремума нелинейного функционала без ограничений по параметрам.

2.6 Теория функционала плотности

В нашей работе часть моделирования выполняется с помощью методов теории функционала плотности, позволяющих адекватно описывать различные периодические структуры. В данной главе вкратце мы постараемся рассказать об основных положениях данного направления.

Одной из альтернатив для метода Хартри-Фока является метод теории функционала плотности (англ. - Density Functional Theory (DFT)) [64; 65]. В данном методе делается предположение о том, что полная энергия рассматриваемой системы есть функция плотности $\rho(\vec{r})$. Это освобождает от необходимости знать сложную многоэлектронную волновую функцию, зависящую от большого количества переменных.

Согласно теореме Хоэнберга-Кона [66], плотность $\rho(\vec{r})$ для основного состояния многоэлектронной системы в некотором внешнем потенциале однозначно определяет этот потенциал. Это значит, что $\rho(\vec{r})$ неявно определяет все свойства системы, которые можно получить решив уравнение Шредингера.

Представим гамильтониан многоэлектронной системы через операторы рождения и уничтожения частиц $\hat{\psi}^+(\mathbf{r})$, $\hat{\psi}(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{T} + \hat{V}_e e + \hat{V}, \hat{T} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \nabla \hat{\psi}^+(\mathbf{r}) \nabla \hat{\psi}(\mathbf{r}) \\ \hat{V}_{ee} &= \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\hat{\psi}^+(\mathbf{r}) \hat{\psi}^+(\mathbf{r}') \hat{\psi}(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ \hat{V} &= \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) \hat{\psi}^+(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r})\end{aligned}\quad (2.49)$$

Введём одночастичную (ρ_1) и двухчастичную (ρ_2) матрицу плотности и запишем энергию состояния Φ :

$$\begin{aligned}\rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \langle \Phi | \hat{\psi}^+(\mathbf{r}) \hat{\psi}^+(\mathbf{r}') | \Phi \rangle \\ \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_2) &= \langle \Phi | \hat{\psi}^+(\mathbf{r}_1) \hat{\psi}^+(\mathbf{r}'_2) \hat{\psi}(\mathbf{r}_1) \hat{\psi}(\mathbf{r}'_2) | \Phi \rangle \\ E_\Phi &= \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \nabla_r \nabla_{r'} \rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Big|_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} + \\ &\quad \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r})\end{aligned}\quad (2.50)$$

Используя вариационный принцип можно найти энергию основного состояния в два этапа: 1 - для заданной N -представимой плотности $\rho(\mathbf{r})$ найти минимумы энергии по всем состояниям, имеющим данную плотность; 2 - по всем N -представимым плотностям ρ :

$$\begin{aligned} E &= \min_{\Phi} \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \min_{\rho(\mathbf{r})} \left[\min_{\Phi \rightarrow \rho(\mathbf{r})} \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \right] = \\ &= \min_{\rho(\mathbf{r})} \left[\min_{\Phi \rightarrow \rho(\mathbf{r})} \langle \Phi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Phi \rangle + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \right] \end{aligned} \quad (2.51)$$

Введём универсальный, не зависящий от внешнего потенциала функционал:

$$F[\rho] = \min_{\Phi \rightarrow \rho(\mathbf{r})} \langle \Phi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Phi \rangle \quad (2.52)$$

Теперь энергию основного состояния можно представить в виде:

$$E = \min_{\rho(\mathbf{r})} E[\rho] = \min_{\rho(\mathbf{r})} \left[F[\rho] + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \right] \quad (2.53)$$

Таким образом, можно найти энергию и электронную плотность основного состояния, не имея представления об его волновой функции, путём минимизацией функционала $E[\rho]$. Данное утверждение является основным в теореме Ко-на. Вид функционала $F[\rho]$, однако, остаётся неизвестен и для него необходимо строить различные приближения.

Следующая ступень развития теории функционала плотности была сделана в работе [64]. Авторам удалось свести задачу о системе взаимодействующих электронов к задаче о невзаимодействующих электронах, помещенных в эффективный потенциал. Представим функционал $F[\rho]$ в виде:

$$F[\rho] = T_0[\rho] + U[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (2.54)$$

где:

$$\begin{aligned} T_0[\rho] &= \min_{\Phi \rightarrow \rho(\mathbf{r})} \langle \Phi | \hat{T} + \hat{V} | \Phi \rangle \\ U[\rho] &= \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \end{aligned} \quad (2.55)$$

Слагаемое E_{XC} - обменно-корреляционный функционал, вид которого не известен заранее.

Опустив вывод потенциала Кона-Шэма($v_{KS}(\mathbf{r})$) сразу запишем вид уравнений Кона-Шэма:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}(\mathbf{r}) \right] \phi(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.56)$$

Уравнения Кона-Шэма схожи с уравнениями Хартри-Фока, разница между ними заключается в следующем: в уравнения Хартри-Фока входит обменный оператор, а в уравнения Кона-Шэма - вариационная производная функционала E_{XS} , вид которого заранее неизвестен. Уравнение Кона-Шэма также следует решать самосогласованно, так как в нём обменный потенциал v_{KS} зависит от плотности $\rho(\mathbf{r})$. Существенная разница между двумя типами уравнения заключается в том, что решения уравнений Хартри-Фока используются для построения приближённой многоэлектронной волновой функции системы, а решения уравнений Кона-Шэма - для построения электронной плотности системы.

Для решения одноэлектронных уравнений Кона-Шэма необходимо определить обменно-корреляционный потенциал, вид которого заранее неизвестен. Для его определения используют ряд приближений: LDA(Local Density Approximation) [67], GGA(General Gradient Approximation) [68], гибридные функционалы [69].

Уравнения Кона-Шэма можно решать в базисе Блоховских функций, для которых выполняется периодические граничные условия:

$$\begin{aligned} \psi_{nk}(\mathbf{r}) &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (2.57)$$

Блоховские функции могут быть представлены в базисе плоских волн. Такой подход позволяет описывать периодические системы(полимеры, поверхности, кристаллы).

Глава 3. Моделирование электронной структуры редкоземельных дефектов Ce^{n+} в кристаллах CaF_2 и SrF_2

3.1 Кубические и тетрагональные центры Ce^{3+} в кристалле CaF_2

В данной главе мы проведём теоретическое моделирование электронной структуры редкоземельного центра Ce^{3+} в кристалле CaF_2 . В рассмотрение попадут центры с кубической и тетрагональной симметрией. Данные центры хорошо изучены, на них легко можно произвести калибровку используемых теоретических методов. Одновременно с калибровкой метода моделирования мы попытаемся ответить на вопрос о характерном расщеплении линий в области вакуумного ультрафиолета.

Понижению симметрии рассматриваемого редкоземельного центра может являться следствием вырожденности основного электронного состояния. В кристалле CaF_2 ион церия имеет заряд $3+$ и один электрон на внешней электронной оболочке. В кубической симметрии $4f$ -уровни иона Ce^{3+} преобразуются по следующим неприводимым представлениям: 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. Это приведёт к одновременному расщеплению $4f$ -уровней и $5d$ -уровней.

Следует отметить, что мы пытаемся интерпретировать явление, которое может носить вибранный характер, с помощью адиабатического приближения. Поэтому результаты данного моделирования могут носить лишь оценочный характер.

Детали теоретического моделирования

Для моделирования электронной структуры редкоземельных центров Ce^{3+} с кубической и тетрагональной симметрией в кристалле CaF_2 мы ис-

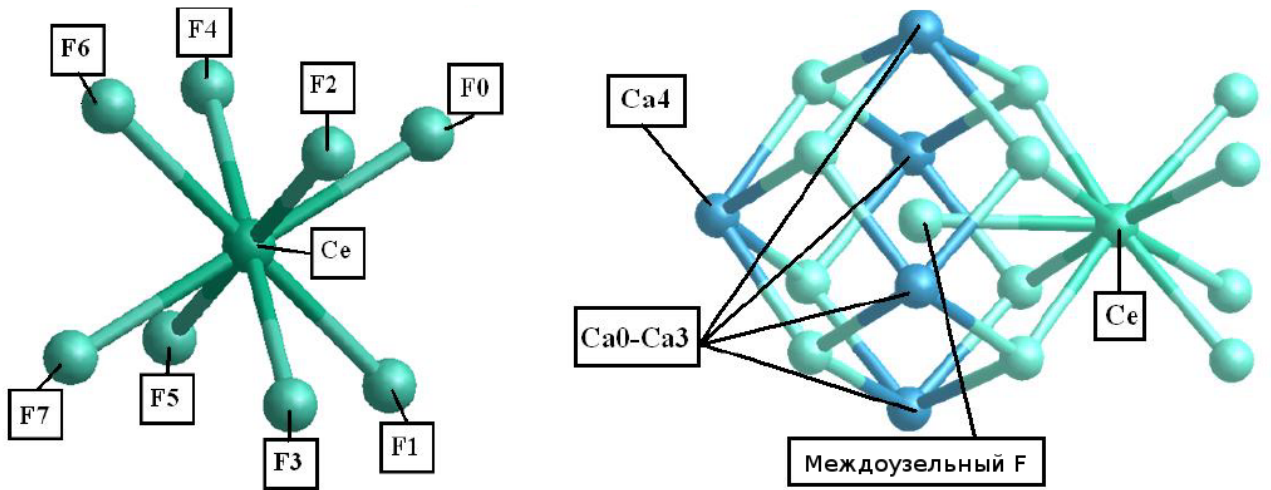


Рисунок 3.1 — Левая часть рисунка - квантовый кластер с симметрией $O_h(\text{CeF}_8)$, правая часть рисунка - квантовый кластер с симметрией $C_{4v}(\text{Ca}_5\text{CeF}_{13})$

пользовали метод квантового кластера. Геометрия рассматриваемых кластеров представлена на Рисунке 3.1. Размеры кластеров выбраны из соображения стехиометричности и вычислительной сложности. Расчёт электронной структуры квантовых атомов и действующих на них сил производился с помощью квантовохимического пакета Molcas [70], а расчёт классической части модели с помощью программного пакета собственной разработки.

Для описания электронной структуры квантового кластера использовались следующие полноэлектронные базисы типа ANO-RCC: для F($14s9p4d3f2g$ контрактированный¹ в DZP: $3s2p1d$) - [71]; для Ca($20s16p6d4f2g$ контрактированный в DZP: $6s3p2d$) - [71]; для Ce($25s22p15d11f4g2h$ контрактированный в DZP: $7s6p3d2f1g$) - [72]. Для интерфейсных атомов мы использовали псевдопотенциал типа AIMP(ab initio modeling potential) для атомов Ca и F [73] для избежания возможного влияния Кулоновского потенциала на границах квантового кластера.

Оптимизация геометрии проводилась в приближении CASSCF для электронной структуры без учёта симметрии(симметрия C_1). Основное и возбуждённые состояния дефекта рассматривались с помощью усреднённого по состояниям метода SA-CASSCF[1,13] для 13 активных орбиталей($4f$, $5d$ и $6s$ выбраны в соответствии с рекомендациями из [74]) и 1 активного электрона. Орбитали междоузельного фтора не включались в активное пространство для центра C_{4v} ,

¹Данный формат обозначения контрактиации используется авторами базиса

так как они не влияют на картину состояний уровня дефекта в рамках многоконфигурационного приближения. Скаляр-релятивистские поправки учитывались с помощью метода Дугласа-Кролла-Гесса 2-го порядка для одноэлектронного взаимодействия.

Для моделирования классической области использовался потенциал Бункингема [61], имеющий вид:

$$U_{ij}^{Buckingham} = \begin{cases} A \exp(-\frac{r_{ij}}{\rho}) - \frac{C_6}{r_{ij}^6} & , r_{ij} \in [r_{min}, r_{max}] \\ 0 & , r_{ij} \notin [r_{min}, r_{max}] \end{cases} \quad (3.1)$$

Параметры классических парных потенциалов для кристалла CaF_2 представлены в таблице 3.1. Под индексами пар в данной таблице следует понимать следующее: «cls» - атомы классического региона; «fix» - атомы фиксированного региона; «qm» - квантовые атомы. Колонку таблицы "взаимодействие между группами атомов" следует интерпретировать следующим образом: для заданного взаимодействия между двумя группами атомов будет использоваться классический потенциал с представленными в таблице параметрами.

Таблица 3.1 — Параметры классического парного потенциала для моделирования квантовых кластеров: кубического CeF_8 и тетрагонального $\text{Ca}_5\text{CeF}_{13}$

| Взаимодействие между группами атомов | A эВ | ρ Å | C эВÅ ⁶ | r_{min} Å | r_{max} Å |
|--|---------|-------------|-----------------------|----------------|----------------|
| (F _{cls} -F _{cls}), (F _{fix} -F _{cls}), (F _{cls} -F _{qm}) | 2877.72 | 0.2573 | 56.76 | 0 | 5.0 |
| (Ca _{cls} -Ca _{cls}), (Ca _{fix} -Ca _{cls}), (Ca _{cls} -Ca _{qm}) | 2814.44 | 0.3711 | 0.28 | 0 | 5.0 |
| (Ca _{cls} -F _{cls}), (F _{fix} -Ca _{cls}), (Ca _{qm} -F _{cls}), (Ca _{fix} -F _{cls}) | 752.44 | 0.3235 | 0 | 0 | 5.0 |
| (Ca _{cls} -F _{qm}) | 352.44 | 0.3235 | 0 | 0 | 5.0 |

Усреднение по состояниям производилось с равным весом на всех состояниях для воспроизводимости результатов для следующих групп состояний: 4f(T_{1u}, T_{2u}, A_{2u}), 5d(E_g, T_{2g}), 6s. Учёт динамической корреляции производился с помощью метода CASPT2. Для расчёта спин-орбитальных состояний и дипольного момента перехода между состояниями использовался метод RASSI.

Результаты теоретического моделирования

В результате оптимизации геометрии кластера с учётом поляризации окружения наблюдается понижение кубической симметрии центра Ce^{3+} до тригональной. В основном состоянии дефекта электрон расположен на орбитали с характером T_{1u} кубической группы симметрии, что не приводит к кубически-симметричным смещениям атомов окружения дефекта.

Таблица 3.2 — Структурные параметры атомов окружения и дефекта в квантовом кластере с кубической симметрией CeF_8 :

| Атом | X, Å | Y, Å | Z, Å | ΔX , Å | ΔY , Å | ΔZ , 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 3.2, в данной таблице атомы пронумерованы согласно рисунку 3.1 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 релаксации, т.е. разница координат между начальным и конечным положением. Схематическое отображение смещений приведено на Рисунке 3.2.

Смещения, вызывающие понижения симметрии, с одной стороны - достаточно малы (0.01Å), с другой стороны - не являются ошибкой используемого метода. Напомним, что на данный момент нет таких исследований спектра ЭПР данных кристаллов, которые могли бы с уверенностью говорить о существовании кубических центров Ce^{3+} в кристалле CaF_2 . Наличие зарядового компенсатора (обычно 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.

Рассчитанные энергии основного и возбуждённых состояний такого кубического центра приведены в таблице 3.3. В данном случае можно было бы харак-

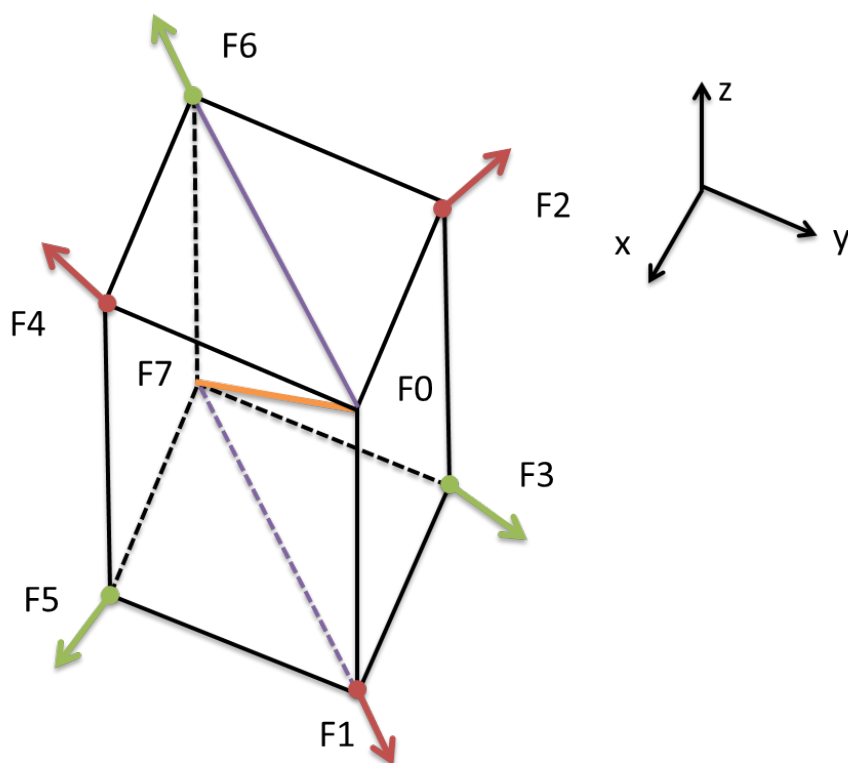


Рисунок 3.2 — Смещение ионов фтора в квантовом кластере CeF_8

теризовать полученные спин-орбитальные уровни с помощью двойных групп, но так как в центре Ce^{3+} только 1 электрон на внешней электронной оболочке, то для простоты мы просто пронумеруем полученные уровни. В данной таблице приведены 12 возможных спин-орбитальных уровней без учёта симметрии, нижний индекс следует понимать как порядковый номер.

Основное состояние системы явно вырождено и имеет несимметричное распределение заряда в пространстве, что может приводить к появлению эффекту Яна-Теллера [75]. Насколько сильно это взаимодействие можно судить по отсутствию характерных сигналов в спектре ЭПР кубических центров Ce^{3+} - для них достаточно малейшего смещения ($>0.03\text{\AA}$) из положения заданной симметрии для исчезновения резонансных сигналов.

Для калибровки метода были произведен расчёт тетрагонально центра Ce^{3+} в кристалле CaF_2 . Полученные структурные параметры центра приведены в таблице 3.5 (смещения представлены в аналогичном кубическому центру виде), энергии центра представлены в таблице 3.6. Характерным отличием данного типа центров от кубического является наличие расщепление e_g состояний 5d-электронов атома церия в результате двух факторов: кулоновское взаимодействие с междузельным фтором и спин-орбитального расщепления. Энергии

Таблица 3.3 — Уровни энергий центров Ce^{3+} в квантовом кластере с кубической симметрией CeF_8

| Состояние | Энергия без учёта спин-орбиты, см^{-1} | Энергия с учётом спин-орбиты, см^{-1} |
|-----------------|---|--|
| 4f ₁ | 0.0 | 0.0 |
| 4f ₂ | 18.8 | 0.0 |
| 4f ₃ | 24.7 | 507 |
| 4f ₄ | 90 | 2250 |
| 4f ₅ | 91 | 2272 |
| 4f ₆ | 94 | 2290 |
| 4f ₇ | 2406 | 4064 |
| 5d ₁ | 31890 | 33068 |
| 5d ₂ | 31890 | 33068 |
| 5d ₃ | 56442 | 57190 |
| 5d ₄ | 56444 | 57339 |
| 5d ₅ | 56708 | 58909 |

полученных уровней и их структура находятся в полном согласии с экспериментальными данными, что ещё раз подтверждает адекватность используемых методов.

Таблица 3.4 — Спектр оптического поглощения центра Ce^{3+} в квантовом кластере с кубической симметрией CeF_8

| Переход | Энергия расчёт см^{-1} | Энергия см^{-1} [12] | Энергия см^{-1} [4] | Сила осциллятора |
|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------------|
| 4f ₁ -5d ₁ | 33068 | 32300 | 33633 | 1.35×10^{-3} |
| 4f ₁ -5d ₂ | 33068 | 32300 | | |
| 4f ₁ -5d ₃ | 57190 | 51600 | 48071 | 9.12×10^{-3} |
| 4f ₁ -5d ₄ | 57539 | 53300 | | |
| 4f ₁ -5d ₅ | 58909 | 55200 | | |

Теоретические полученные спектры поглощения представлены на рисунке 3.3 для рассматриваемых центров и находятся в согласии с экспериментальными данными. Так как экспериментальный спектр поглощения состоит из уширенных полос, то для сравнения с экспериментом в иллюстрации полученные переходы размываются гауссианом с полушириной равной $200\text{-}300 \text{ см}^{-1}$. От-

дельные данные по силам осциллятора приведены в таблицах 3.7 для тетрагональных центров и 3.4 для кубических центров. Мы не приводим здесь силу осцилляторов для переходов между $4f^1$ -состояниями, так как она на 4 порядка меньше, чем переходы на $5d^1$ -состояния.

Согласие с экспериментальными данными можно проследить на Рисунке 3.4, из которого видно, что в области 52000 см^{-1} наблюдается структура из 3-х уширенных полос, относительная интенсивность которых пропорциональна теоретически полученным.

Для сравнения мы произвели отдельный расчёт оптимизации геометрии кубического центра Ce^{3+} в кристалле CaF_2 при явном наложении кубической симметрии. Под явным наложением следует понимать варьирование координат атомов системы, сохраняющее заданную группу симметрии модели. Как и следовало ожидать: наблюдается симметричное смещение атомов фтора, окружающих дефект, по направлению к нему. Величина смещения - 0.02 \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.

Таблица 3.5 — Структурные параметры окружения и редкоземельного центра в квантовом кластере с тетрагональной симметрией $\text{Ca}_5\text{CeF}_{13}$

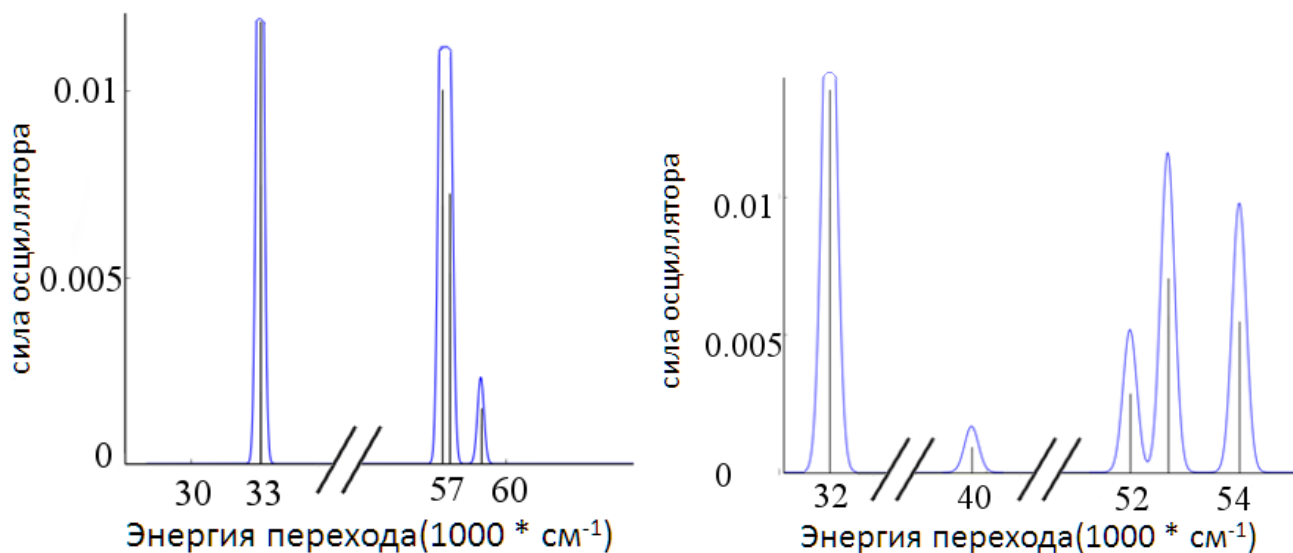
| Атом | X, \AA | Y, \AA | Z, \AA | ΔX , \AA | ΔY , \AA | ΔZ , \AA |
|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Ce | 1.38 | 0 | 0 | -0.12 | 0 | 0.026 |
| Ca0-Ca3 | -1.38 | 0 | 2.76 | -0.01 | 0 | 0.1 |
| Ca4 | -4.14 | 0 | 0 | 0.1 | 0 | 0 |
| F_i | -1.38 | 0 | 0 | 0.05 | 0 | 0 |

Таблица 3.6 — Уровни энергий центра Ce^{3+} в
квантовом кластере с тетрагональной симметрией
 $\text{Ca}_5\text{CeF}_{13}$

| Состояние | Эн. без с-о см^{-1} | Эн. с с-о см^{-1} | Эн. [8] см^{-1} | Эн. [10] см^{-1} |
|-----------------|---------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| 4f ₁ | 0 | 0.000 | 0 | 0 |
| 4f ₂ | 97.3 | 275.2 | 281 | 110 |
| 4f ₃ | 8.4 | 512.5 | 559 | 579 |
| 4f ₄ | 180.9 | 2314.7 | 2276 | 2192 |
| 4f ₅ | 188.9 | 2316.7 | 2380 | 2307 |
| 4f ₆ | 636.3 | 2679.6 | 2635 | 2440 |
| 4f ₇ | 1892 | 3630.6 | 3325 | 3562 |
| 5d ₁ | 32692.8 | 33852.9 | 30714 | 32350 |
| 5d ₂ | 38591.3 | 39708.4 | 40285 | |
| 5d ₃ | 51975.3 | 52771.9 | 48992 | 49490 |
| 5d ₄ | 51975.9 | 53539.9 | 49961 | 51160 |
| 5d ₅ | 53467.3 | 54997.4 | 52946 | 53370 |

Таблица 3.7 — Спектр поглощения центра Ce^{3+} в квантовом
кластере с тетрагональной симметрией $\text{Ca}_5\text{CeF}_{13}$

| Переход | Энергия расчёт см^{-1} | Энергия см^{-1} [10] | Энергия см^{-1} [4] | Сила осциллятора |
|----------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-----------------------|
| 4f ₁ -5d ₁ | 33852.9 | 31340 | 32907 | 1.26×10^{-2} |
| 4f ₁ -5d ₂ | 39708.4 | 41530 | 41457 | 8.28×10^{-4} |
| 4f ₁ -5d ₃ | 52771.9 | 49490 | 46377 | 2.59×10^{-3} |
| 4f ₁ -5d ₄ | 53539.9 | 51160 | | 5.20×10^{-3} |
| 4f ₁ -5d ₅ | 54997.4 | 53370 | 47506 | 4.80×10^{-3} |



а) Спектр оптического поглощения кубических центров Ce^{3+} в кристалле CaF_2

б) Спектр оптического поглощения тетрагональных центров Ce^{3+} в кристалле CaF_2

Рисунок 3.3 — Теоретические полученные спектры оптического поглощения кубических и тетрагональных центров Ce^{3+} в кристалле CaF_2 (иллюстрация из статьи [76])

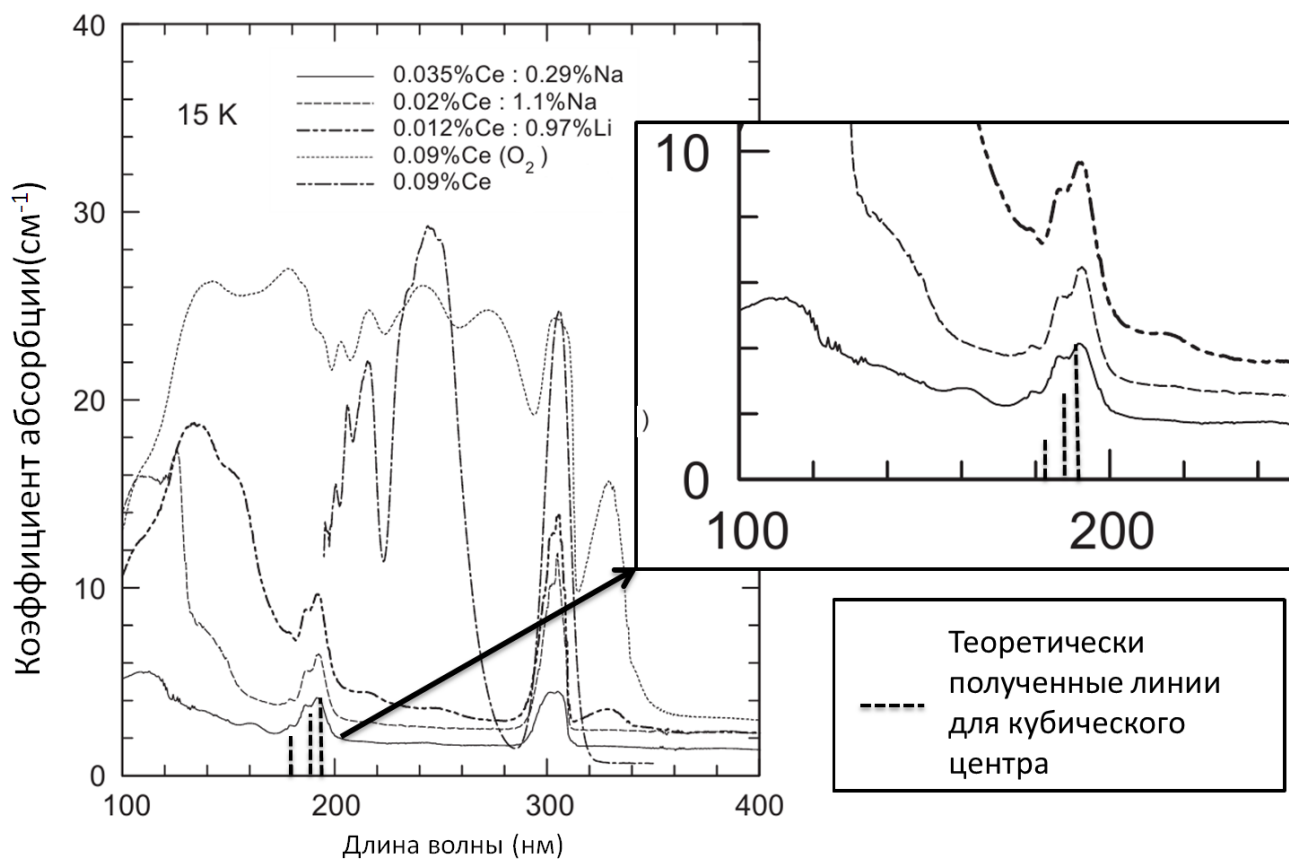


Рисунок 3.4 — Сравнение теоретически полученного спектра оптического поглощения Ce^{3+} в кристалле CaF_2 с экспериментальным из работы [16]

3.2 Кубические центры Ce^{2+} в кристаллах CaF_2 и SrF_2

Принято считать, что редкоземельные ионы, которые выступают в роли примесей в кристаллах, обычно принимают трёхвалентную форму. Является интересным фактом, что во фторидных кристаллах стабильными в среднем являются трёхвалентные редкоземельные примеси, образование которых в кристаллах вида MeF_2 требует наличие зарядового компенсатора для сохранения электронейтральности кристалла.

В данной главе мы проведём моделирование электронной структуры редкоземельного центра Ce^{2+} в кристалле CaF_2 и SrF_2 . В рассмотрение попадут центры с кубической симметрией. Данные центры в кристалле CaF_2 хорошо изучены, однако комплексных квантово-химических исследований данного центра в родственном к нему кристалле SrF_2 не проводилось. Следует ожидать сходный характер электронной структуры редкоземельного центра (основное состояние - $4f^15d^1$) для обоих кристаллов.

Детали расчёта

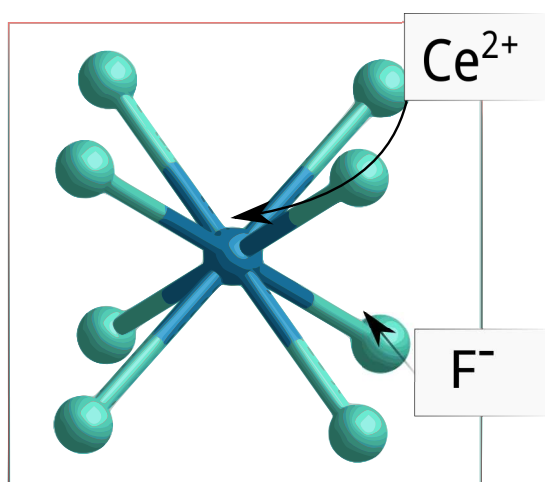


Рисунок 3.5 — Квантовый кластер, описывающий кубический Ce^{2+} центр в SrF_2

Для моделирования электронной структуры редкоземельных дефектов Ce^{2+} с кубической симметрией в кристаллах CaF_2 и SrF_2 мы использовали

метод встроенного кластера аналогично методике из предыдущей части для ионов Ce^{2+} . Параметры парных потенциалов для кристалла CaF_2 представлены в Таблице 3.1, для SrF_2 - Таблице 3.8. Квантовый кластер с кубической симметрией приведен на Рисунке 3.1. Расчёт электронной структуры и градиентов квантовых атомов производился с помощью квантовохимического пакета Molcas [70], расчёт классических энергий и градиентов с помощью собственно разработанного программного пакета. Электронная структура квантового кла-

Таблица 3.8 — Параметры классического парного потенциала для моделирования кубического кластера CeF_8 в кристалле SrF_2 :

| Взаимодействие между группами атомов | A эВ | ρ Å | C эВÅ ⁶ | r_{min} Å | r_{max} Å |
|--|---------|-------------|-----------------------|----------------|----------------|
| $(F_{cls}-F_{cls}), (F_{fix}-F_{cls}), (F_{cls}-F_{qm})$ | 1047.60 | 0.2705 | 48.01 | 0 | 5.0 |
| $(Sr_{cls}-Sr_{cls}), (Sr_{fix}-Sr_{cls}), (Sr_{cls}-Sr_{qm})$ | 1516.95 | 0.45 | 0.37 | 0 | 5.0 |
| $(Sr_{cls}-F_{cls}), (F_{fix}-Sr_{cls}), (Sr_{qm}-F_{cls}),$ $(Sr_{fix}-F_{cls})$ | 971.78 | 0.3241 | 6.46 | 0 | 5.0 |
| $(Sr_{cls}-F_{qm})$ | 0 | 0.3241 | 6.46 | 0 | 5.0 |

стера описывалась полноэлектронными базисами типа ANO-RCC для F и Ce, используемыми в расчёте центров Ce^{3+} в кристалле CaF_2 . Для интерфейсных атомов мы использовали псевдопотенциал типа AIMP [77] для атомов Sr и F для избежания возможных артефактных деформаций на границах квантового кластера.

Оптимизация геометрии проводилась в приближении CASSCF для электронной структуры без учёта симметрии (симметрия C_1). Основное и возбуждённые состояния дефекта рассматривались с помощью усреднённого по состояниям метода SA-CASSCF [2,12] для 12 активных орбиталей ($4f$, $5d$ выбраны в соответствии с рекомендациями из [74]) и 2-х активных электронов. Скаляр-релятивистские поправки учитывались с помощью метода Дугласа-Кролла-Гесса 2-го порядка для одноэлектронного взаимодействия.

Электронные состояния всех возможных мультиплетностей внешней валентной оболочки центра Ce^{2+} удобно представить с помощью прямого произведения неприводимых представлений заданной группы симметрии:

1. $4f^1 5d^1$ с 5d-электроном из неприводимого представления $E_g : T_{1u} + T_{2u}, T_{1u} + T_{2u}, E_u$

2. $4f^15d^1$ с 5d-электроном из неприводимого представления $T_{2g} : T_{2u}, A_{2u} + E_u + T_{1u} + T_{2u}, A_{1u} + E_u + T_{1u} + T_{2u}$
3. $4f^2$ -электроны в одинаковом неприводимом представлении: ${}^3T_{1u} + {}^3T_{2u} + {}^3A_{1u}, 2 \times {}^1T_{1u} + 2 \times {}^1T_{2u} + {}^1A_{1u}$.
4. $4f^2$ -электроны в различном неприводимом представлении: $A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}, T_{1g}, T_{2g}$
5. $5d^2$ -электроны в одинаковом неприводимом представлении: ${}^3T_{2g}, {}^3E_g, 2 \times {}^1T_{2g}, 2 \times {}^1E_g$
6. $5d^2$ -электроны в различном неприводимом представлении: $T_{1g} + T_{2g}$

Усреднение по состояниям производилось с равным весом на всех состояниях для воспроизводимости результатов по следующим группам состояний: $4f(T_{1u}, T_{2u}, A_{2u}), 5d(E_g, T_{2g})$. Учёт динамической корреляции производился с помощью метода CASPT2. Для расчёта спин-орбитальных состояний и дипольного момента перехода между состояниями использовался метод RASSI. Спин-орбитальное расщепление не влияет на основное состояние, поэтому не учитывалось при оптимизации геометрии кластера.

Расчёты проводились для синглетного и триплетного электронного состояния центра Se^{2+} . Оптимизация геометрии проводилась для нижайшего по энергии спинового состояния. Спектр поглощения будет рассчитан для спин-орбитальных состояний, построенных в базисе из синглетных и триплетных спин-свободных состояний.

Результаты

Нижайшее по энергии состояние кубического центра Se^{2+} до и после оптимизации локальной структуры дефекта - синглетное $4f^15d^1$. Данное поведение объясняется взаимодействием $5d E_g$ -электрона с кристаллическим полем, в результате которого происходит занижение энергий $4f5d$ -состояний относительно $4f$. Нижайшие по энергии термы триплетного и синглетного состояния не пересекаются при оптимизации геометрии, т.е. синглетное состояние является основным как для не оптимизированного расчёта геометрии, так и для

оптимизированного. Данное поведение характерно для обоих рассматриваемых кристаллах - CaF_2 и SrF_2 .

Разница энергии между синглетным и нижайшим триплетным состоянием $\approx 500 \text{ см}^{-1}$ для центров Ce^{2+} в CaF_2 и $\approx 620 \text{ см}^{-1}$ для центров Ce^{2+} в SrF_2 , что согласуется с расчётами, использующие эмпирический гамильтониан кристаллического поля [18] для центров Ce^{2+} в кристалле CaF_2 .

Таблица 3.9 — Дистанция между ближайшими соседями центра Ce^{2+} - F^- до и после оптимизации геометрии

| Модельная система | До, Å | После, Å |
|---|-------|----------|
| центр Ce^{2+} в кристалле CaF_2 | 2.60 | 2.69 |
| центр Ce^{2+} в кристалле SrF_2 | 2.77 | 2.81 |

В результате оптимизации геометрии квантового кластера наблюдается симметричное смещение ближайших к центру Ce^{2+} атомов фтора по направлению от редкоземельного иона, что отличается от смещений ближайших фторов в центре Ce^{3+} в кристалле CaF_2 [4]. Координаты атомов фтора до и после оптимизации геометрии приведены в Таблице 3.9 для обоих рассматриваемых кристаллов. Величина симметричного смещения ближайшего окружения центра составляет 4% от расстояниями между парами ионов Ce^{2+} - F^- относительно начального положения в CaF_2 и 6% в SrF_2 .

Полученные нижайшие по энергии 14 синглетных и триплетных состояний центра Ce^{2+} имеют $4f^15d^1$ -характер. Энергии нижайших рассчитанных спин-орбитальных $4f^15d^1$ и $4f^2$ -состояний приведены в Таблице 3.10 для центра Ce^{2+} . В этой таблице присутствуют следующие столбцы: 1 - энергия для расчёта в котором проводилось усреднения с равным весом для всех состояний, 2 - энергия для расчёта в котором происходило усреднение с большим весом для определённой группы состояний ($4f^15d^1$ или $4f^2$), 3 - систематическая ошибка, 4 - корректировка с учётом систематической ошибки, 5 - данные из работы [18].

Обратимся к 1 столбцу Таблицы 3.10. Энергии спин-орбитальных состояний в данной таблице рассчитаны с помощью метода RASSI в базисе спин-свободных состояний, которые получены равновесным усреднением по всему набору нижайших по энергии состояний. Используемый метод оптимизирует не только вес детерминанта в многодетерминантной функции, но и молекулярные

Таблица 3.10 — Энергетические уровни (в см^{-1}) центра Ce^{2+} в кристалле CaF_2 , ΔSEC -систематическая ошибка

| Усреднение по состояниям | | | | |
|--------------------------|---------------|--------------------|------------------|-------------------|
| Все | Разделённо | ΔSEC | Корректированные | Эксперимент. [18] |
| $4f^15d^1$: | | | | |
| 0(T_2) | 0(T_2) | | 0(T_2) | 0(T_2) |
| 850(E) | 140(E) | 600 | 250(E) | 192(E) |
| 980(T_2) | 340(T_2) | | 380(T_2) | 427(T_2) |
| 1610(A_2) | 984(A_2) | | 1010(A_2) | 1074(A_2) |
| 1720(T_1) | 1232(T_1) | | 1120(T_1) | 1089(T_1) |
| 2250(E) | 1730(E) | | 1650(E) | 1488(E) |
| 2283(T_1) | 1756(T_1) | | 1683(T_1) | 1686(T_1) |
| 2700(A_2) | 2214(A_2) | | 2100(A_2) | 1831(A_2) |
| $4f^2$: | | | | |
| 11000(T_2) | 7086(T_2) | 4000 | 7000(T_2) | 7011(T_2) |
| 11400(E) | 7560(E) | | 7400(E) | 7479(E) |
| 11450(T_1) | 7633(T_1) | | 7450(T_1) | 7520(T_1) |
| 11715(A_1) | 7802(A_1) | | 7715(A_1) | |
| 12825(T_1) | 8756(T_1) | | 8825(T_1) | 8818(T_1) |
| 12950(T) | 8822(T_1) | | 8950(T_1) | 8954(T_1) |
| 13130(E) | 9104(E) | | 9130(E) | 9174(E) |
| 13410(T_1) | 9222(T_1) | | 9410(T_1) | 9320(T_1) |

орбитали, из которых эти детерминанты состоят. Усреднённый метод CASSCF оптимизирует одновременно состояния двух разных характеров ($4f^15d^1$ и $4f^2$), что приводит к некачественному описанию этих типов усреднений. Таким образом, проводя усреднение по группе разных состояний, мы получаем результат хуже, чем если мы усредняли состояния внутри одной группы.

Усреднение по группам состояний приведено во 2 столбце Таблицы 3.10. В третьем столбце представлена величина ΔSEC - разницу между усреднением по нескольким группам состояний и по отдельности. При усреднении по всем $4f^2$ -состояниям средняя ΔSEC равна $\approx 4000 \text{ см}^{-1}$. При учёте данной поправки для групп состояний конечные корректированные состояния совпадают с хорошей точностью с экспериментальными данными из [18], приведёнными в 5 столбце таблицы 3.10.

Наша модель электронного состояния центра Ce^{2+} в CaF_2 находится в согласии с моделью из [18]. В обоих случаях под воздействием кристаллического поля происходит понижение энергии $4f^15d^1$ -состояний относительно $4f^2$. Подтверждается и тот факт, что нижайшие по энергии $4f^2$ -состояния происходят от терма ${}^3\text{H}_4$, 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 см^{-1} . Следующий набор рассчитанных нами уровней (${}^3\text{H}_6$) расположен после 10000 см^{-1} . Характеристическое расщепление $\text{E}_g - \text{T}_{2g}$ составляет примерно 11000 см^{-1} . Было получено, что нижайшее $5d^2$ -состояние лежит выше 35000 см^{-1} .

Таблица 3.11 — $4f^15d^1$ и $4f^2$ Энергетические уровни (в см^{-1}) центра Ce^{2+} в кристалле SrF_2

| $4f^15d^1$ расчёт | $4f^2$ расчёт |
|----------------------|----------------------|
| 0(T_2) | 6070(T_2) |
| 300(E) | 6150(E) |
| 420(T_2) | 6600(T_1) |
| 1060(A_2) | 6940(A_2) |
| 1150(T_1) | 8100(T_1) |
| 1650(E_2) | 8200(E) |
| 1735(T_1) | 8540(T_2) |
| 1800(A_2) | 8640(T_1) |

Для центра Ce^{2+} в SrF_2 мы наблюдаем схожий по структуре ряд значений. Как и для центра Ce^{2+} в CaF_2 , нижайшие по энергии $4f^2$ -состояния происходят от терма ${}^3\text{H}_4$, 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 Ce^{2+} в CaF_2 состоит в том, что полученные энергии $4f^2$ -состояний в среднем занижены на 1000 см^{-1} - мы связываем это с увеличением расстояния между ближайшими соседями дефекта в SrF_2 . Характеристическое расщепление $\text{E}_g - \text{T}_{2g}$ -состояний составляет примерно 1000 см^{-1} . Было получено, что нижайшее $5d^2$ -состояние лежит по энергии выше 32000 см^{-1} .

На основе полученных спин-орбитальных состояний центров Ce^{2+} для рассматриваемых кристаллов был построен теоретический спектр поглощения, приведённый на Рисунке 3.6 для Ce^{2+} в CaF_2 и на Рисунке 3.7 для

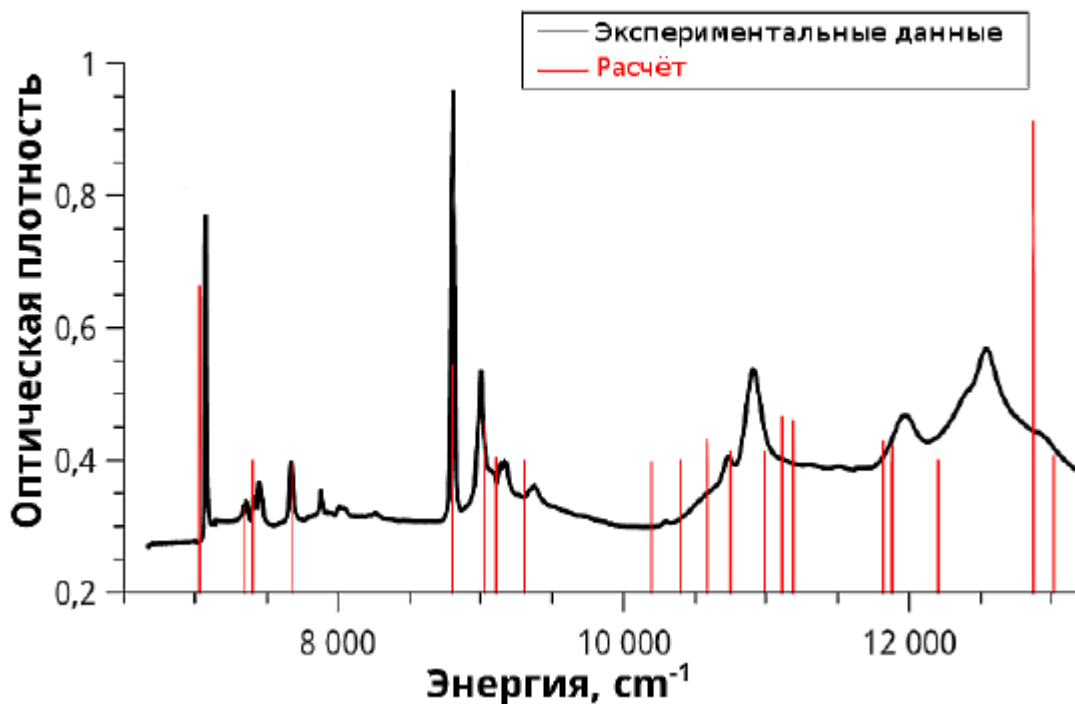


Рисунок 3.6 — Спектр оптического поглощения ($4f^15d^1 \rightarrow 4f^2$) кубического центра Ce^{2+} в кристалле CaF_2

Ce^{2+} в SrF_2 . На графиках изображены экспериментальные и теоретические полученные спектры: в эксперименте на оси ординат представлена оптическая плотность, в расчёте нами получена сила осциллятора перехода между спин-орбитальными состояниями. Для удобства отображения оптическая плотность и сила осциллятора нормируется по среднему значению на интервале энергии.

Согласно [19] для центров Ce^{2+} в CaF_2 после радиационного окрашивания несколько типов полос в спектре поглощения: на 6452, 9679, 10490 cm^{-1} узкие полосы и на 16940 и 22580 cm^{-1} - уширенные полосы. Узкие полосы соответствуют переходам $4f^15d^1 \rightarrow 4f^2$, а широкие ассоциированы с фотохромными PC^+ центрами [78].

Для центров Ce^{2+} в кристалле SrF_2 при 80 К можно наблюдать узкие линии в спектре поглощения на 8100 cm^{-1} и широкие на 11290 и 18550 cm^{-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.

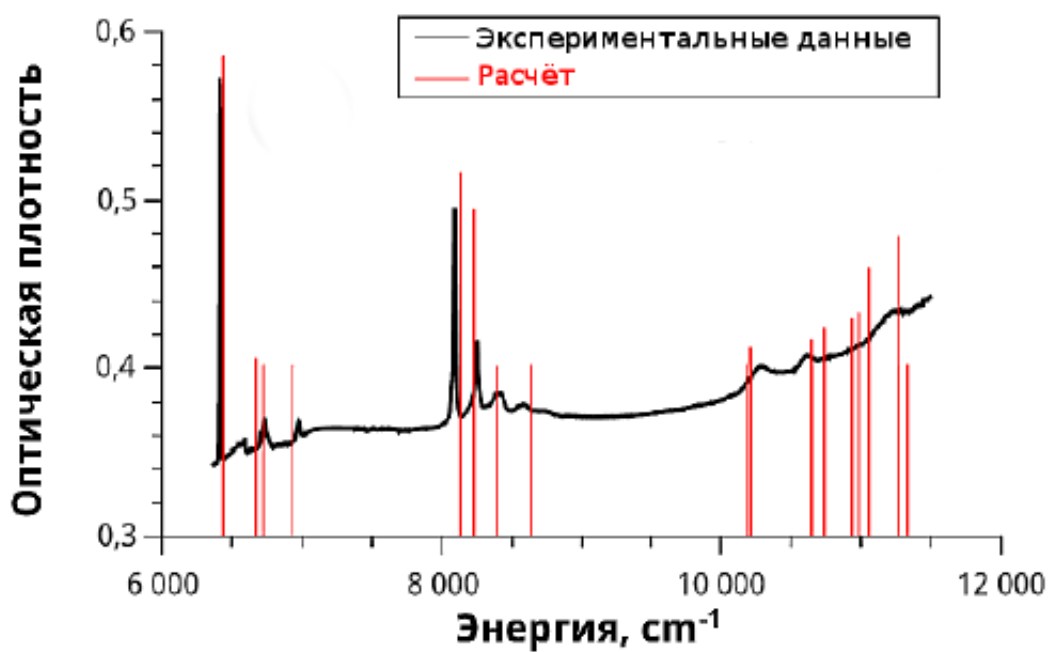


Рисунок 3.7 — Спектр оптического поглощения ($4f^15d^1 \rightarrow 4f^2$) кубического центра Ce^{2+} в кристалле SrF_2

Выводы по главе

В данной главе было рассказано о результатах моделирования электронной структуры ряда редкоземельных центров во фторидных кристаллах: кубические и тетрагональные центры Ce^{3+} в кристалле CaF_2 , центры Ce^{2+} в кристаллах CaF_2 и SrF_2 .

Была произведена калибровка комплекса квантово-химических методов с помощью расчётов кубических и тетрагональных центров Ce^{3+} в кристалле CaF_2 . Полученные данные хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Для кубических центров Ce^{3+} в кристалле CaF_2 было найдено возможное объяснение расщепления уровней в спектре поглощения - понижение симметрии центра. Это может быть вызвано наличием эффекта Яна-Теллера: электрон атома церия в основном состоянии находится на симметрично вырожденной орбитали, что может приводить к асимметричной релаксации окружения редкоземельного дефекта и приводить к понижению симметрии и характерному расщеплению линий в спектре поглощения.

Для кубических центров Ce^{2+} в кристалле CaF_2 была построена теоретическая модель, которая согласуется с расчётами методом кристаллического поля и экспериментальными данными. Взаимодействие кристаллического поля и $5d E_g$ -электрона понижает энергию $4f^1 5d^1$ -состояния относительно $4f^2$ так, что $4f^1 5d^1$ -состояние становится основным. Было показано, что данное поведение характерно и для центров Ce^{2+} в кристалле SrF_2 .

Отработанные теоретические методы возможно использовать для расчёта электронной структуры с учётом спин-орбитальных поправок и пространственных характеристик двухвалентных и трёхвалентных центров церия различной симметрии в схожих с CaF_2 кристаллах: SrF_2 , BaF_2 , CdF_2 .

Научные результаты данной главы представлены на конференциях: Eurodim 2014, 12th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials, July, 14 - 18, 2016, University of Kent, Canterbury, United Kingdom ; LUMDETR 2015, 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation, September, 20 - 25, 2015, Tartu, Estonia и печатных изданиях [76; 79-81].

Глава 4. Моделирование электронной структуры редкоземельных дефектов Sm^{2+} в кристалле LaF_3

В данной главе мы описываем теоретическое моделирование электронной структуры редкоземельного центра Sm^{2+} в кристалле LaF_3 .

В экспериментальном спектре поглощения [31] центров Sm^{2+} в кристалле LaF_3 присутствует аномальная уширенная полоса на 16600 см^{-1} . Авторы связывают появление данного пика с преобразованием части трёхвалентного самария в двухвалентный при аддитивном/радиационном окрашивании. Одно из возможных интерпретаций данной полосы в спектре поглощения - перенос электрона с центра Sm^{2+} на $1s$ состояние ближайшей к редкоземельному дефекту вакансии.

Для проверки адекватности метода квантового кластера в случае кристаллов с сложной структурой мы сравним результаты моделирования методом квантового кластера с результатами моделирования методом теории функционала плотности в периодической модели.

4.1 Примесные ионы Sm^{2+} в кристалле LaF_3

Детали теоретического моделирования

Для подтверждения гипотезы о природе зарядового компенсатора из работы [31] мы предприняли ряд квантово-химических расчётов. Их условно можно разделить на две части: расчёт структуры и точный расчёт энергетических уровней. С полученными структурами мы произведём точный расчёт энергетических уровней с применением многодетерминантного метода с учётом динамической и статической корреляции.

Геометрическая структура примесного дефекта Sm^{2+}

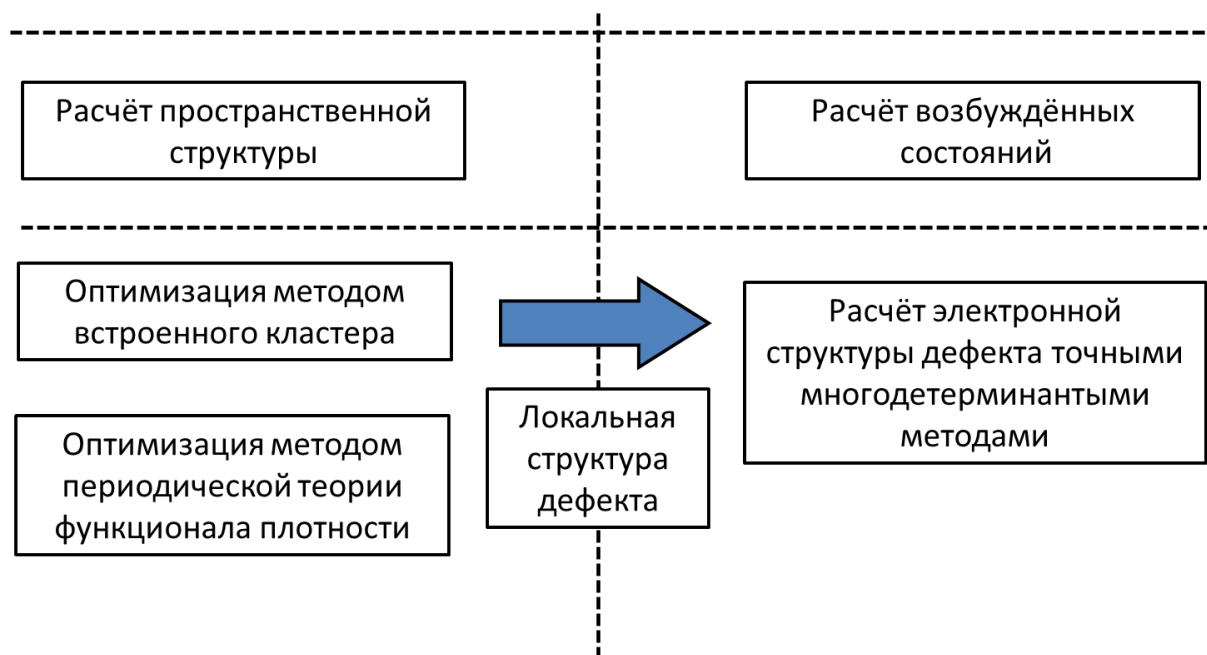


Рисунок 4.1 — Схема комбинированного расчёта методом квантового кластера и методом периодической теории функционала плотности

Расчёт структуры редкоземельного центра и его окружения производился **двумя независимыми методами**: методом квантового кластера в неперидическом приближении и методом периодической теории функционала плотности (см. Рисунок 4.1). Мы использовали два разных метода для расчёта геометрии дефекта и механизма зарядовой компенсации для того чтобы получить комплексную картину геометрической структуры дефекта.

Для моделирования кристаллической структуры LaF_3 была использована структура тиссонита с 3-мя возможными позициями ближайшей к редкоземельному центру вакансии в анионной подрешётке.

В первом случае мы использовали метод встроенного кластера для моделирования дефекта. Для оптимизации структуры дефекта мы использовали квантовый кластер $\text{SmLa}_{12}\text{F}_{40}$, базисный набор VDZP-типа (англ.- Valence Double-Zetta Polarized) был использован для всех атомов квантового кластера: Sm [82], La [83], F [84]. Для интерфейсных атомов использовался эффективный псевдопотенциал (англ.- Effective Core Potential (ECP)) La, F [85]. Оптимизация геометрии методом встроенного кластера производилась в программном пакете PC Gamess Firefly [86] в приближении теории функционала плотности с исполь-

зованием гибридного функционала BHHLYP [69]. В этом случае мы не используем программный пакет Molcas для оптимизации геометрии из-за низкой скорости расчёта градиентов энергии для кластера большого размера ($N_{atoms} > 10$).

Отдельно следует упомянуть используемые классические парные потенциалы для моделирования методом квантового кластера, так они имеют некоторые различия с используемыми нами ранее потенциалами при рассмотрении редкоземельных центров в кристаллах CaF_2 и SrF_2 . Для точного учёта поляризации анионной подрешётки недостаточно только одного использования потенциала Букингема. В кристалле LaF_3 мы представляем атомы фтора с помощью модели оболочек [60]. В такой модели каждый атом фтора состоит из оболочки (англ.- «shell») и ядра (англ.- «core»), которые взаимодействуют между собой по формуле с $k = 194.474 \text{ эВ}\text{\AA}^{-2}$:

$$E(r) = \frac{kr^2}{2} \quad (4.1)$$

"Оболочки" и "ядра" фторов взаимодействуют с другими атомами с помощью потенциала Букингема. Параметры потенциала Букингема для всех групп атомов системы представлены в Таблице 4.1.

Таблица 4.1 — Параметры классического парного потенциала для моделирования кластера $\text{SmLa}_{12}\text{F}_{40}$ в кристалле LaF_3 :

| Взаимодействие между группами атомов | A эВ | ρ Å | C эВÅ ⁶ | r_{min} Å | r_{max} Å |
|--|----------|-------------|-----------------------|----------------|----------------|
| $(F_{qm}-F_{shl}), (F_{shl}-F_{shl}), (F_{fix}-F_{shl})$ | 680.911 | 0.268 | 0 | 0 | 4.0 |
| $(F_{shl}-La_{cls}), (F_{shl}-La_{fix}), (F_{fix}-La_{cls})$ | 1266.241 | 0.334 | 0.0 | 0 | 4.0 |
| $(La_{qm}-La_{cls}), (La_{cls}-La_{cls}), (La_{fix}-La_{cls})$ | 0 | 0.334 | 0.429 | 603.237 | 4.0 |
| $(F_{qm}-La_{cls})$ | 850 | 0.334 | 0 | 0 | 4.0 |
| $(F_{shl}-La_{qm})$ | 550 | 0.334 | 0 | 0 | 4.0 |

Для описания электронной структуры вакансии, которая имеет структуру водородоподобного атома, мы добавили $1s$ базисную функцию на её предполагаемое место локализации для более точного и корректного описания этого состояния. Волновая функция такого состояния вакансии изображена Рисунке 4.2. Из рисунка видно, что $1s$ орбиталь вакансии достраивается из $5d$ орбиталей окружающих её катионов La^{3+} .

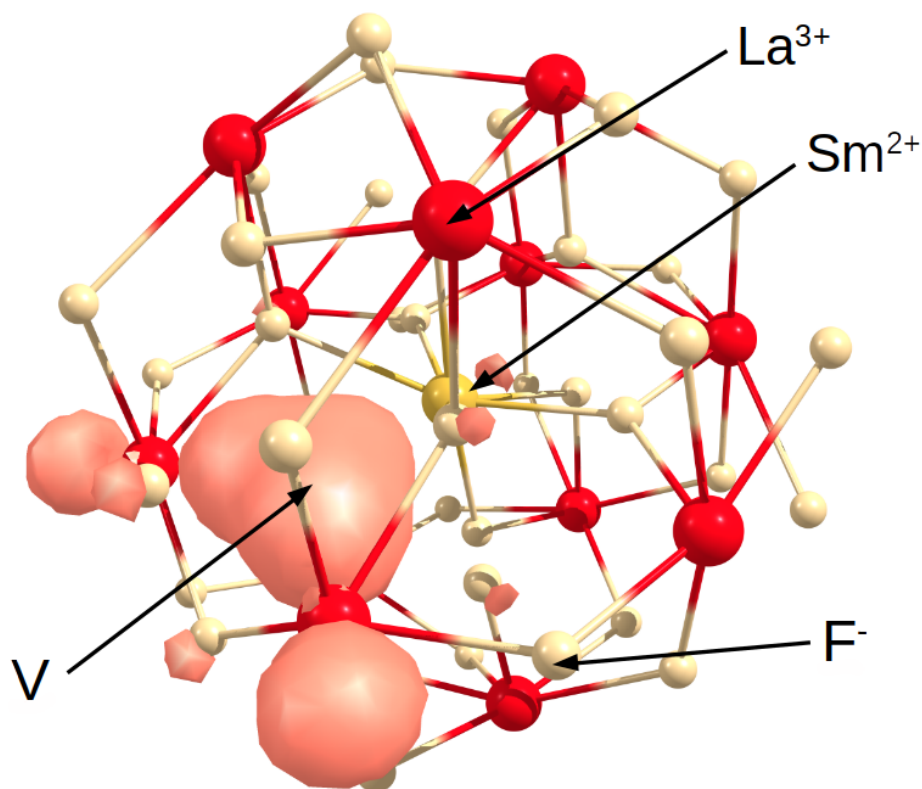


Рисунок 4.2 — Волновая функция $1s$ -состояния вакансии в системе $\text{Sm}^{2+}:\text{V}$ в кристалле LaF_3

Во втором случае мы использовали метод теории функционала плотности в приближении периодической суперячейки для моделирования точечного дефекта (см. Рисунок 4.3): приведённая или элементарная ячейка повторяется вдоль своих векторов трансляции определённое количество раз. В результате мы получаем увеличенную ячейку с новым кристаллическим базисом. Для моделирования простейшей вакансии мы можем построить суперячейку из исходных ячеек кристалла, в одной из которых будет содержаться дефект. В данном случае важно проверять сходимость результатов с увеличением размера суперячейки.

Для моделирования центра Sm^{2+} - анионная вакансия мы построили суперячейку $3 \times 3 \times 2$, состоящую из 143 атомов (36 атомов лантана, 107 атомов фтора). Расчёт производился в приближении GGA с помощью функционала PBE [67] в программе VASP [87–90] с использованием встроенного набора стандартных псевдопотенциалов для ионов Sm, La и F на Γ -точке. Значения кинетической энергии для атомов каждого типа в системе, ограничивающие количество плоских волн для построения базиса моделируемой системы, соот-

ветствуют таким значениям из стандартной библиотеки псевдопотенциалов программы VASP.

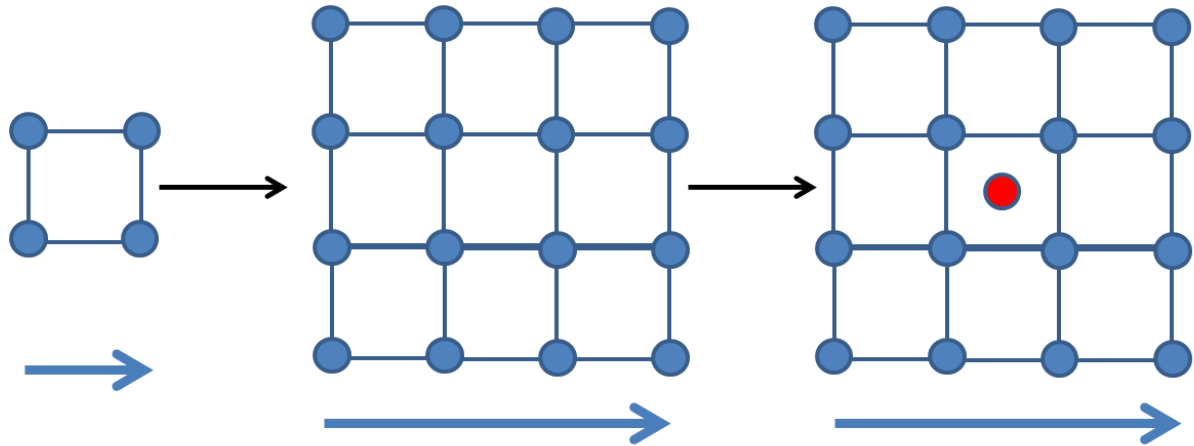


Рисунок 4.3 — Схематическое изображение построения суперячейки с дефектом

Моделирование возбуждённых состояний редкоземельного дефекта

Получив геометрию вакансии с помощью методов описанных выше мы произведём расчёт возбуждённых состояний центра Sm^{2+} и состояния вакансий. Расчёт электронной структуры будет производиться методом CASSCF с усреднением по состояниям в программе Molcas.

Усреднение производилось по отдельности для следующих групп состояний: $4f^6$ (все 6 электронов находятся на $4f$ -орбиталях самария), $4f^5V^1$ (5 электронов находятся на $4f$ -орбиталях самария, 1 электрон находится на орбитали вакансии), $4f^55d^1$ (5 электронов находятся на $4f$ -орбиталях самария, а оставшийся 1 электрон находится на $5d$ -орбитали самария). В данном случае выбирались в группу для усреднения орбитали, которые имеют одинаковый характер ($4f^n, \dots$) для избежания проблем усреднённого расчёта, о которых было рассказано в предыдущей главе.

Необходимость производить расчёты с несколькими видами усреднений происходит из-за особенностей используемого метода – конфигурационного взаимодействия. Невозможно точно описать одним усреднением полную картину состояний центра Sm^{2+} - вакансии, так как в процессе расчёта состояния в

многодетерминантном базисе подвергаются оптимизации, в результате которой только определённая группа состояний будет адекватно описываться.

В каждом наборе, по которым мы проводим усреднение, необходимо проверять, является ли основным 7F -состояние: для центра Sm^{2+} оно должно отличаться по энергии на величину не большую 100 см^{-1} по разным наборам усреднений из-за малых артефактных конфигурационных включений, не влияющим на общую картину.

Учёт корреляционных поправок для набора многодетерминантных состояний производился по методу MS-CASPT2. Расчёт электронных переходов, необходимых для построения теоретического спектра поглощения, производился с помощью метода RASSI.

На атомах квантового кластера использовался полноэлектронный базис ANO-RCC: $\text{Sm}(25s22p15d11f4g2h)$ контрактированный в $\text{DZP}:7s6p3d2f1g$ [72], $\text{La}(24s21p15d5f3g2h)$ контрактированный в $\text{DZP}:7s6p4d1f$ [72], F [91] (параметры аналогичные предыдущей главе); для интерфейсных атомов использовались псевдопотенциалы типа AIMP на интерфейсных атомах: La [92], F [71].

Результаты теоретического моделирования

Природа зарядового компенсатора

Результатам проведённых расчётов ближайших к редкоземельному центру Sm^{2+} анионных вакансий представлены в Таблице 4.2. Из данной таблицы следует: 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 периодической модели. Для всех типов вакансий наблюдается смещение фторов ближайшего окружения по направлению к вакансии (см. Рисунок 4.4).

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

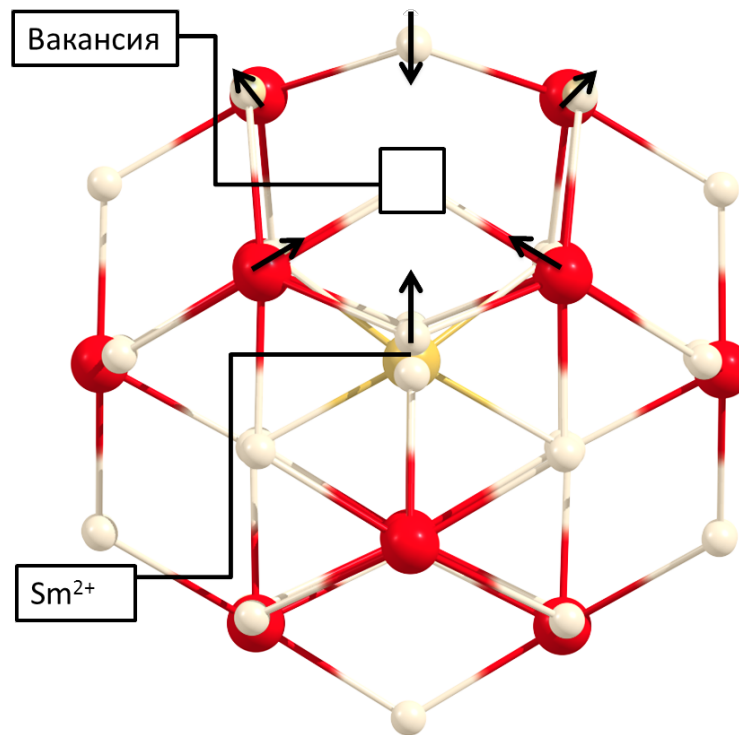


Рисунок 4.4 — Схематическое изображение направления смещений вблизи F2-вакансии для кластера $\text{SmLa}_{12}\text{F}_{40}$

Таблица 4.2 — Результаты моделирования ближайшей к редкоземельному центру Sm^{2+} анионной вакансии в кристалле LaF_3

| Используемое приближение | Полная энергия системы, эВ | | |
|----------------------------|----------------------------|-------------|-------------|
| | F1-вакансия | F2-вакансия | F3-вакансия |
| Метод встроенного кластера | +0.25 | 0 | +0.44 |
| Периодическая модель | +0.35 | 0 | +0.55 |

0.25 Å. Разница энергии между двумя используемыми методами не превышает 0.15 эВ. Симметрия полученного дефекта – C_{2v} .

На основании данной энергетической выгоды вакансии F2, можно сделать вывод об её концентрационном преобладании в рассматриваемом кристалле.

Для периодического расчёта мы также проверяли сходимость по размерам суперячейки. Увеличении размеров суперячейки на одну первоначальную постоянную решётки по всем кристаллическим осям не даёт качественного отличия в результатах, поэтому данный размер суперячейки можно считать удовлетворительным.

Основное электронное состояние редкоземельного дефекта состояние в обоих случаях - $4f^6$ с максимальной для данного количества электронов мультиплетностью $S = 7$.

Спектр поглощения

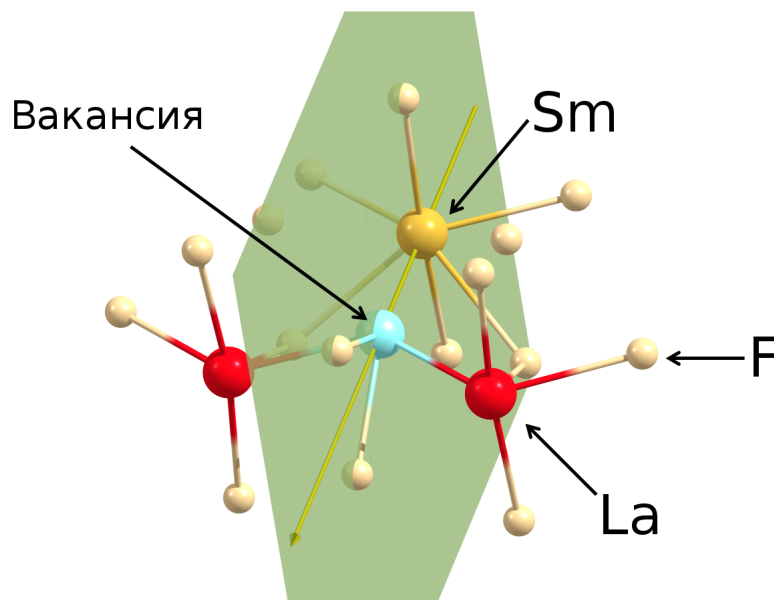


Рисунок 4.5 — Квантовый кластер $\text{SmLa}_2\text{F}_{13}$ - вакансия F2, имеющий симметрию C_{2v} . На рисунке изображены плоскость и соответствующая группе симметрии ось вращения

На основе полученной геометрии дефекта и его окружения мы выделили квантовый кластер меньшего размера $\text{SmLa}_2\text{F}_{13}$ (Рисунок 4.5) и произвели расчёт возбуждённых состояний. Основное состояние редкоземельного центра Sm^{2+} в многодетерминантном расчёте - ${}^7\text{F}$. Здесь необходимо упомянуть следующий факт: по характеру влияния вида вакансии (F1, F2 или F3) на структуру электронных уровней центра Sm^{2+} их можно назвать эквивалентными, т.е. энергетический спектр нижайших по энергии $4f^6$ -состояний изменяется не сильно (50 см^{-1} - среднее изменение энергии группы спин-орбитальных состояний) в зависимости от узла, в котором локализовалась вакансия.

В первоначальное рассмотрение были включены нижайшие $4f^6$ -состояния всех возможных значений мультиплетности данной системы: 7, 5, 3, 1. По предварительным расчётам можно сделать промежуточные выводы: состояния с разной мультиплетностью не смешиваются, состояния с мультиплетностью 3 и 1 лежат значительно выше по энергии ($> 30000 \text{ см}^{-1}$), чем с 7 и 5. На ос-

новании этого точное усреднение с последующим расчётом корреляционных поправок и переход к спин-орбитальным состояниям производилось с $4f^6$ 7F - и 5D -состояниями.

Для характеристики состояний, принадлежащих группе симметрии C_{2v} , при условии чётного количества электронов, использовалось направление поляризации дипольного момента перехода между состояниями.

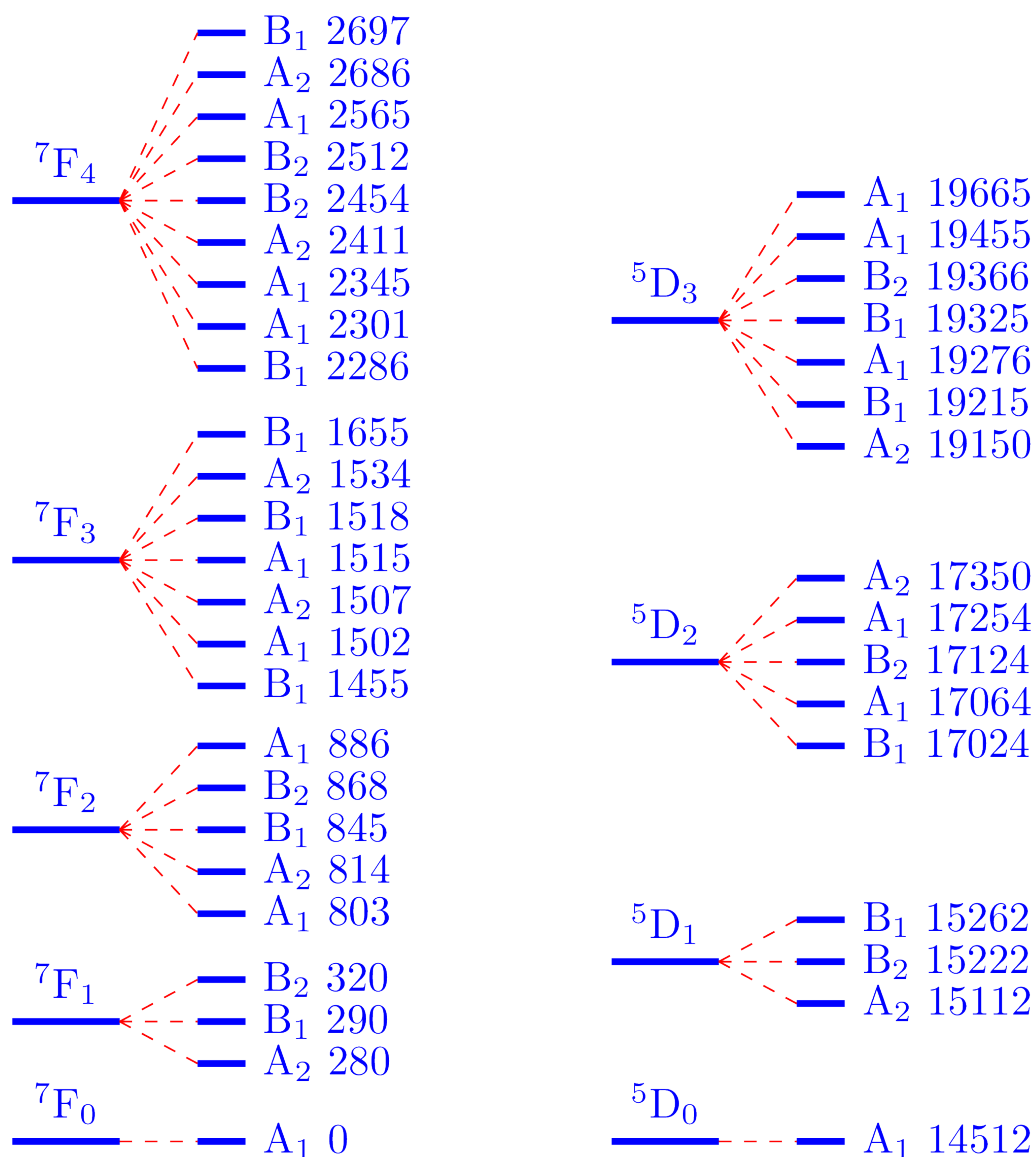


Рисунок 4.6 — Диаграмма теоретически полученных нижайших по энергии $4f^6$ -состояний центра Sm^{2+} в кристалле LaF_3 (энергия в cm^{-1}).

Диаграмма нижайших по энергии $4f^6$ -состояний представлена на Рисунке 4.6. Мы не приводим здесь ${}^7F_5, {}^7F_6, {}^5D_4$ состояния, из-за невозможности их сравнения с экспериментальными данными. Основное состояние для данного дефекта - 7F_0 , следующая группа 7F_1 расположена выше основного состояния

на 300 см^{-1} , группа 7F_2 на 800 см^{-1} , группа 7F_3 на 1400 см^{-1} , группа 7F_4 на 2200 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 14000 см^{-1} , следующая группа возбуждённых состояний с данной мультиплетностью – 5D_1 от 7F_0 на 19000 см^{-1} , 5D_2 на 21000 см^{-1} .

Данная картина согласуется с экспериментальными спектрами люминесценции центров Sm^{2+} в кристалле LaF_3 . $4f^6$ -уровни центра Sm^{2+} слабо изменяются в кристаллах вида ReX_3 (LaCl_3 , LaBr_3) и имеют одинаковый характер расщепления состояний и энергию в кристаллах данного вида [2]. Для сравнения нижайших $4f^6$ -состояний следует обратиться к Таблице 4.3. В ней представлены энергетические уровни центров Sm^{2+} в различных кристаллах, а также уровни изоэлектронного к Sm^{2+} Eu^{3+} .

Полученные возбужденные состояния, когда один электрон находится на уровне, принадлежащем вакансии, а другие 5 на редкоземельном ионе, удобно представить в виде комбинации терма Sm^{3+} и основного уровня вакансии, который мы обозначим V . Электронную конфигурацию данной системы можно представить в виде комбинации терма иона и уровня вакансии. 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 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 увеличение энергии состояний группы $|{}^6H_{5/2}, V^1\rangle$ на 2000 см^{-1} , а $|{}^6H_{7/2}, V^1\rangle$ на 1000 см^{-1} . Энергии остальных состояний не сильно изменяется при учёте спин-орбитальных поправок (приблизительно 100 см^{-1}), происходит лишь расщепление состояний.

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 $4f^5$: вакансия.

Интенсивности переходов с основного состояния на вакансию сопоставимы с рассчитанными интенсивностями переходов на нижайшие $4f^5 5d^1$ -состояния, что подтверждается экспериментальными данными.

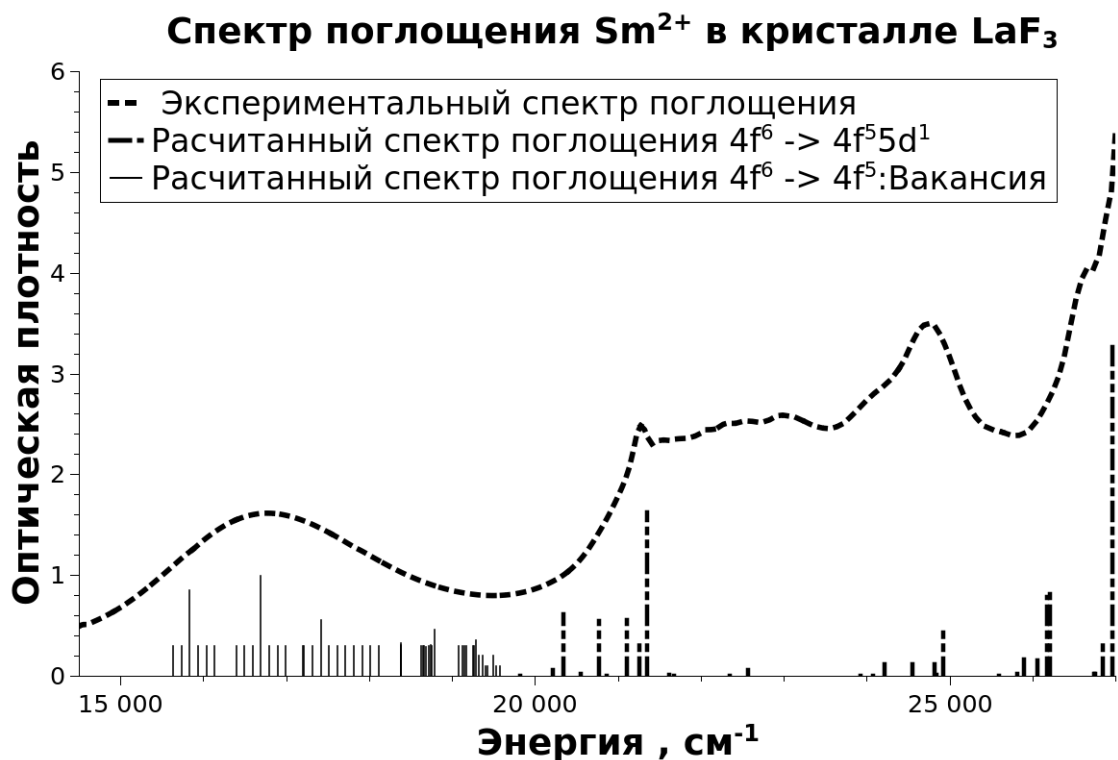


Рисунок 4.7 — Сравнение экспериментально и теоретически полученного спектров оптического поглощения центров Sm^{2+} в кристалле LaF_3 .

Рассчитанные переходы между 7F_0 - 7F_j , 7F_0 - 7D_j имеют силы осциллятора на 4 порядка меньшую, чем переходы с основного состояния на вакансию и $4f^6 \rightarrow 4f^5 5d^1$, поэтому они не видны в экспериментальном спектре поглощения. Для сравнения с экспериментом теоретические полученные переходы вместе с экспериментальным спектром приведены на Рисунке 4.7 и находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными

Таблица 4.3 — Сравнение энергии $4f^6$ -уровней центров Sm^{2+} в различных кристаллах (энергия в см^{-1})

| Уровень | $\text{Sm}^{2+}:\text{LaCl}_3$ [2] | $\text{Sm}^{2+}:\text{LaBr}_3$ [2] | $\text{Eu}^{3+}:\text{LaF}_3$ [32] | $\text{Sm}^{2+}:\text{LaF}_3$ (расчёт) |
|----------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--|
| $^7\text{F}_0$ | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $^7\text{F}_1$ | 272.05 | 275.97 | 313 | 280 |
| | 291.26 | 286.51 | 375 | 290 |
| | 305.07 | 303.96 | 415 | 320 |
| $^7\text{F}_2$ | 790.17 | 794.32 | 964 | 803 |
| | 801.37 | 797.35 | | 814 |
| | 810.66 | 802.35 | 997 | 845 |
| | 815.30 | 809.89 | | 868 |
| | 827.51 | 823.65 | 1098 | 886 |
| $^7\text{F}_3$ | 1467.23 | 1468.72 | 1843 | 1455 |
| | 1468.72 | 1470.65 | 1867 | 1502 |
| | 1484.08 | 1472.1 | 1884 | 1507 |
| | 1485.71 | 1485.1 | 1889 | 1515 |
| | 1492.00 | 1486.25 | 1908 | 1518 |
| | 1497.43 | 1491.26 | 1906 | 1534 |
| | 1500.24 | 1494.76 | | 1655 |
| $^5\text{D}_0$ | 14448.72 | 14442.48 | 17293 | 14512 |
| $^5\text{D}_1$ | | | 19043.4 | 15112 |
| | | | 19056 | 15222 |
| | | | 19062.8 | 15262 |
| $^5\text{D}_2$ | | | 21507.4 | 17024 |
| | | | 21512.3 | 17064 |
| | | | 21532.0 | 17124 |
| | | | 21541 | 17254 |
| | | | 21565 | 17350 |

Выводы по главе

В данной главе мы произвели теоретическое моделирование центров Sm^{2+} в кристаллах LaF_3 . При образовании данных центров для сохранения электрической нейтральности необходим зарядовый компенсатор - в данном случае им является ближайшая к иону самария анионная вакансия в позиции F2.

Полученные данные об электронной, пространственной структуре, а также спектр оптического поглощения находятся в полном согласии с экспериментальными данными. Было показано, что $4f^6$ -уровни центров Sm^{2+} слабо изменяются в кристаллах вида ReX_3 (LaCl_3 , LaBr_3 , и т.д.) и имеют одинаковый характер расщепления электронных состояний.

Является установленным фактом, что вакансия может создавать уровни в запрещённой зоне кристалла и захватывать электрон на эти уровни. Нами было показано, что уширенная бесструктурная полоса на 16600 см^{-1} есть полоса переноса электрона с основного состояния центра Sm^{2+} на уровень вакансии с образованием F-центра. Уширение данной полосы является следствием большой плотности состояний на промежутке энергии $15500 - 18500 \text{ см}^{-1}$.

Апробированный в данной главе метод возможно использовать для вычисления электронной и пространственной структуры различных собственных и примесных дефектов в кристалле LaF_3 .

Недостатки данного метода вытекают из-за большого количества электронов на внешней валентной оболочке редкоземельного дефекта: с увеличением количества электронов увеличивается количество конфигурационных состояний, которое необходимо рассмотреть для формирования точной структуры электронных уровней.

Научные результаты данной главы представлены тезисом [93] и выступлением на конференции: XV Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике, 18 - 24 июля 2016, республика Бурятия, с. Аршан.

Заключение

Основные результаты работы заключаются 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 различном окружении.
2. Было показано, что расщепление линий в вакуум-ультра-фиолетовой области спектра поглощения центров Ce^{3+} в кристалле CaF_2 может быть вызвано понижением симметрии данного центра. Необходимо дальнейшее развитие методов, которые привнесут в квантовую химию твёрдого тела возможность трактовать электронно-колебательные состояния в приближении встроеного кластера.
3. Было доказано, что двухвалентные редкоземельные центры Ce^{2+} могут существовать в кристаллах CaF_2 и SrF_2 . Основное состояние центра Ce^{2+} в данных кристаллах имеет смешанный синглет-триплетный $4f^15d^1$ -характер в результате спин-орбитального взаимодействия.
4. Было доказана возможность существования центров Sm^{2+} с симметрией C_{2v} в кристалле LaF_3 . Для сохранения электрической нейтральности кристалла в качестве зарядового компенсатора выступает анионная вакансия в подрешётке F2. Структура нижайших $4f^6$ -уровней совпадает с родственными LaF_3 кристаллами: LaCl_3 , LaBr_3 , CeF_3 . Теоретически полученные группы состояний вакансий, на которые происходит переход с основного 7F_0 -состояния, расположены в промежутке 15500 - 18500 см^{-1} . Данный факт полностью согласуется с экспериментальным спектром поглощения.

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. *Sousa Filho P. C. de.* From Lighting to Photoprotection: Fundamentals and Applications of Rare Earth Materials / P. C. de Sousa Filho, J. F. Lima, O. A. Serra // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. — 2015. — Vol. 26, no. 12. — Pp. 2471–2495.
8. *Ning L.* First-Principles Study on Structural Properties and $4f \rightarrow 5d$ Transitions of Locally Charge-Compensated Ce^{3+} in CaF_2 / L. Ning, C. Wu, L. Li et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2012. — Vol. 116, no. 34. — Pp. 18419–18426.

9. *Pack D. W.* Ce³⁺: Na⁺ pairs in CaF₂ and SrF₂: Absorption and laser-excitation spectroscopy, and the observation of hole burning / D. W. Pack, W. J. Manthey, D. S. McClure // *Physical Review B*. — 1989. — Vol. 40, no. 14. — P. 9930.
10. *Manthey W. J.* Crystal Field and Site Symmetry of Trivalent Cerium Ions in CaF₂: The C_{4v} and C_{3v} Centers with Interstitial-Fluoride Charge Compensator / W. J. Manthey // *Physical Review B*. — 1973. — Vol. 8, no. 9. — P. 4086.
11. *Loh E.* Ultraviolet Absorption Spectra of Ce³⁺ in Alkaline-Earth Fluorides / E. Loh // *Physical Review*. — 1967. — Vol. 154, no. 2. — P. 270.
12. *Van Pieterson L.* 4fⁿ – 4fⁿ⁻¹5d transitions of the heavy lanthanides: Experiment and theory / L. Van Pieterson, M. F. Reid, G. W. Burdick, A. Meijerink // *Physical Review B*. — 2002. — Vol. 65, no. 4. — P. 045114.
13. *Radzhabov E.* Cubic and tetragonal Ce³⁺ ions in strontium fluoride / E. Radzhabov, T. Kurobori // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2004. — Vol. 16, no. 10. — P. 1871.
14. *Weber M. J.* Paramagnetic resonance and relaxation of trivalent rare-earth ions in calcium fluoride. I. Resonance spectra and crystal fields / M. J. Weber, R. W. Bierig // *Physical Review*. — 1964. — Vol. 134, no. 6A. — P. A1492.
15. *Dvir M.* Paramagnetic resonance spectra of impurities in calcium fluoride / M Dvir, W Low // *Proceedings of the Physical Society*. — 1960. — Vol. 75, no. 1. — P. 136.
16. *Yamaga M.* Optical, infrared and EPR spectroscopy of CaF₂: Ce³⁺ 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.
17. *Ma C.-G.* Energy level schemes of f^N electronic configurations for the di-, tri-, and tetravalent lanthanides and actinides in a free state / C.-G. Ma, M. G. Brik, B. Liu, D.-X. and Feng et al. // *Journal of Luminescence*. — 2016. — Vol. 170. — Pp. 369–374.
18. *Alig R. C.* Energy Levels of Ce²⁺ in CaF₂ / R. C. Alig, Z. J. Kiss, J. P. Brown, D. S. McClure // *Physical Review*. — 1969. — Oct. — Vol. 186. — Pp. 276–284.

19. *Shendrik R.* Spectroscopy of divalent rare earth ions in fluoride crystals / R. Shendrik, A. Myasnikova, E. Radzhabov, A. Nepomnyashchikh // *Journal of Luminescence*. — 2016.
20. *Catlow C. R. A.* Radiation damage and photochromism in the alkaline earth fluorides / C. R. A. Catlow // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. — 1979. — Vol. 12, no. 6. — P. 969.
21. *Shendrik R.* Energy transfer mechanism in Pr-Doped SrF₂ crystals / R. Shendrik, E. Radzhabov // *Nuclear Science, IEEE Transactions on*. — 2012. — Vol. 59, no. 5. — Pp. 2089–2094.
22. *Sugar J.* Description and Analysis of the Third Spectrum of Cerium (Ce III) / J. Sugar // *JOSA*. — 1965. — Vol. 55, no. 1. — Pp. 33–36.
23. *Spector N.* 4fⁿ Configurations of Doubly Ionized Cerium (Ce III) / N. Spector // *JOSA*. — 1965. — Vol. 55, no. 5. — Pp. 492–501.
24. *Carnall W. T.* A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF₃ / W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, R. S. Rana // *The Journal of Chemical Physics*. — 1989. — Vol. 90, no. 7. — Pp. 3443–3457.
25. *Rast H. E.* Energy levels of Sm³⁺ in LaF₃ / H. E. Rast, J. L. Fry, H. H. Caspers // *The Journal of Chemical Physics*. — 1967. — Vol. 46, no. 4. — Pp. 1460–1466.
26. *Neogy D.* The Behavior of Active Centers in a Laser Host. A Crystal Field Investigation on Sm³⁺ in LaF₃ Single Crystal / D. Neogy, T. Purohit // *Physica Status Solidi (a)*. — 1987. — Vol. 139, no. 2. — Pp. 519–525.
27. *Weller P. F.* Single-Crystal Growth of LaF₃ / P. F. Weller, J. A. Kucza // *Journal of Applied Physics*. — 1964. — Vol. 35, no. 6. — Pp. 1945–1946.
28. *Roos A.* Dielectric relaxation properties of tysonite-type solid solutions La_{1-x}Ba_xF_{3-x} / A. Roos, M. Buijs, KED Wapenaar, J. Schoonman // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 1985. — Vol. 46, no. 6. — Pp. 655–664.
29. *Privalov A. F.* Nuclear magnetic resonance study of superionic conductors with tysonite structure / A. F. Privalov, H.-M. Vieth, I.V. Murin // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 1994. — Vol. 6, no. 40. — P. 8237.

30. *Sher A.* Transport Properties of LaF_3 / A. Sher, R. Solomon, K. Lee, M.W. Muller // *Physical Review*. — 1966. — Vol. 144, no. 2. — P. 593.
31. *Radzhabov E.* Sm^{2+} Spectra in Lanthanum Fluoride / E. Radzhabov, V. Kozlovsky // *Physics Procedia*. — 2015. — Vol. 76. — Pp. 47–52.
32. *Kumar U. V.* Optical absorption and laser excited fluorescence spectra of LaF_3 : Eu^{3+} / U. V. Kumar, D. R. Rao, P. Venkateswarlu // *The Journal of Chemical Physics*. — 1977. — Vol. 66, no. 5. — Pp. 2019–2025.
33. *Dieke G. H.* Fluorescence Spectrum and the Energy Levels of the Sm^{2+} Ion / G. H. Dieke, R Sarup // *The Journal of Chemical Physics*. — 1962. — Vol. 36, no. 2. — Pp. 371–377.
34. *Mysovsky A.* Structure and properties of oxygen centers in 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.
35. *Mansmann M.* Die Kristallstruktur von Lanthantrifluorid / M. Mansmann // *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*. — 1965. — Vol. 122, no. 1-6. — Pp. 375–398.
36. *Zalkin A.* The atomic parameters in the lanthanum trifluoride structure / A. Zalkin, D. H. Templeton, T. E. Hopkins // *Inorganic Chemistry*. — 1966. — Vol. 5, no. 8. — Pp. 1466–1468.
37. *Oftedal I.* Über die Kristallstruktur von Tysonit und einigen künstlich dargestellten Lanthanidenfluoriden / I. Oftedal // *Zeitschr. für phys. Chem., Abt. B*. — 1929. — Vol. 5. — Pp. 272–91.
38. *Rango C. De, Tsoucaris, G., & Zelwer, C.* / C. Rango // *Acta Cryst. A*. — 1974. — Vol. 30. — Pp. 342–353.
39. *Gregson D.* The structure of LaF_3 —a single-crystal neutron diffraction study at room temperature / D. Gregson, C. R. A. Catlow, A. V. Chadwick et al. // *Acta Cryst. B: Structural Science*. — 1983. — Vol. 39, no. 6. — Pp. 687–691.
40. *Jensen F.* Introduction to computational chemistry / F. Jensen. — John Wiley & Sons, 2013.

41. *Sherrill C. D.* The configuration interaction method: Advances in highly correlated approaches / C. D. Sherrill, H. F. Schaefer // *Advances in Quantum Chemistry*. — 1999. — Vol. 34. — Pp. 143–269.
42. *Schmidt M. W.* The construction and interpretation of MCSCF wavefunctions / M. W. Schmidt, M. S. Gordon // *Annual review of physical chemistry*. — 1998. — Vol. 49, no. 1. — Pp. 233–266.
43. *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.
44. *Olsen J.* Determinant based configuration interaction algorithms for complete and restricted configuration interaction spaces / J. Olsen, B. O Roos, P. Jo et al. // *The Journal of Chemical Physics*. — 1988. — Vol. 89, no. 4. — Pp. 2185–2192.
45. *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.
46. *Ghigo G.* A modified definition of the zeroth-order Hamiltonian in multiconfigurational perturbation theory (CASPT2) / G. Ghigo, B. O Roos, P. Malmqvist // *Chemical Physics Letters*. — 2004. — Vol. 396, no. 1. — Pp. 142–149.
47. *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.
48. *Ziegler T.* On the origin of relativistic bond contraction / T. Ziegler, J. G. Snijders, E. J. Baerends // *Chemical Physics Letters*. — 1980. — Vol. 75, no. 1. — Pp. 1–4.
49. *Reiher M.* Exact decoupling of the Dirac Hamiltonian. II. The generalized Douglas–Kroll–Hess transformation up to arbitrary order / M. Reiher, A. Wolf // *The Journal of Chemical Physics*. — 2004. — Vol. 121, no. 22. — Pp. 10945–10956.

50. *Eriksen E.* Foldy-Wouthuysen transformation. Exact solution with generalization to the two-particle problem / E. Eriksen // *Physical Review*. — 1958. — Vol. 111, no. 3. — P. 1011.
51. *Dyall K. G.* Introduction to relativistic quantum chemistry / K. G Dyall, K. Fægri Jr. — Oxford University Press, 2007.
52. *Nakajima T.* The Douglas–Kroll–Hess Approach / T. Nakajima, K. Hirao // *Chemical Reviews*. — 2011. — Vol. 112, no. 1. — Pp. 385–402.
53. *Douglas M.* Quantum electrodynamical corrections to the fine structure of helium / M. Douglas, N. M. Kroll // *Annals of Physics*. — 1974. — Vol. 82, no. 1. — Pp. 89–155.
54. *Hess B. A.* Relativistic electronic-structure calculations employing a two-component no-pair formalism with external-field projection operators / B. A. Hess // *Physical Review A*. — 1986. — Vol. 33, no. 6. — P. 3742.
55. *Field M. J.* A combined quantum mechanical and molecular mechanical potential for molecular dynamics simulations / M. J Field, P. A Bash, M. Karplus // *Journal of Computational Chemistry*. — 1990. — Vol. 11, no. 6. — Pp. 700–733.
56. *Mysovsky A.* Calibration of embedded-cluster method for defect studies in amorphous silica / A. Mysovsky, P. Sushko, S. Mukhopadhyay et al. // *Physical Review B*. — 2004. — Vol. 69, no. 8. — P. 085202.
57. *Myasnikova A.* Ab Initio Calculation of Charge-Transfer Absorption in CaF₂ and SrF₂ Crystals With Eu and Yb Impurities / A. Myasnikova, E. Radzhabov, A. Mysovsky // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. — 2010. — Vol. 57, no. 3. — Pp. 1193–1195.
58. *Myasnikova A.* Cross luminescence of BaF₂ crystal: Ab initio calculation / A. Myasnikova, A. Mysovsky, E. Radzhabov // *Optics and Spectroscopy*. — 2013. — Vol. 114, no. 3. — Pp. 406–413.
59. *Sherwood P.* Computer simulation of zeolite structure and reactivity using embedded cluster methods / P. Sherwood, A. H. de Vries, S. J. Collins et al. // *Faraday Discussions*. — 1997. — Vol. 106. — Pp. 79–92.

60. *Schröder U.* A new model for lattice dynamics (“breathing shell model”) / U. Schröder // *Solid State Communications*. — 1966. — Vol. 4, no. 7. — Pp. 347–349. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109866901852>.
61. *Buckingham Richard A.* The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon / Richard A Buckingham // *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* / The Royal Society. — Vol. 168. — 1938. — Pp. 264–283.
62. *Wright S.* Numerical optimization / S. Wright, J. Nocedal // *Springer Science*. — 1999. — Vol. 35. — Pp. 67–68.
63. *Liu D. C.* On the limited memory BFGS method for large scale optimization / D. C. Liu, J. Nocedal // *Mathematical programming*. — 1989. — Vol. 45, no. 1-3. — Pp. 503–528.
64. *Kohn W.* Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L. J. Sham // *Physical Review*. — 1965. — Vol. 140, no. 4A. — P. A1133.
65. *Gross E. K.* Density functional theory / E. K. Gross, R. M. Dreizler. — Springer Science & Business Media, 2013. — Vol. 337.
66. *Kryachko E. S.* Hohenberg-Kohn theorem / E. S. Kryachko // *International Journal of Quantum Chemistry*. — 1980. — Vol. 18, no. 4. — Pp. 1029–1035.
67. *Perdew J. P.* Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems / J. P. Perdew, A. Zunger // *Physical Review B*. — 1981. — Vol. 23, no. 10. — P. 5048.
68. *Perdew J. P.* Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system / J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang // *Physical Review B*. — 1996. — Vol. 54, no. 23. — P. 16533.
69. *Becke A. D.* A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories / A. D. Becke // *The Journal of Chemical Physics*. — 1993. — Vol. 98, no. 2. — Pp. 1372–1377.

70. *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.
71. *Roos B. O.* Relativistic atomic natural orbital type basis sets for the alkaline and alkaline-earth atoms applied to the ground-state potentials for the corresponding dimers / B. O. Roos, V. Veryazov, P.-O. Widmark // *Theoretical Chemistry Accounts*. — 2004. — Vol. 111, no. 2-6. — Pp. 345–351.
72. *Roos B. O.* New relativistic atomic natural orbital basis sets for lanthanide atoms with applications to the Ce diatom and LuF₃ / B. O. Roos, R. Lindh, P. Malmqvist et al. // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2008. — Vol. 112, no. 45. — Pp. 11431–11435.
73. *Pascual J. L.* Ab initio model potential embedded cluster calculations including lattice relaxation and polarization: Local distortions on Mn²⁺-doped CaF₂ / J. L. Pascual, L. Seijo // *The Journal of Chemical Physics*. — 1995. — Vol. 102, no. 13. — Pp. 5368–5376.
74. *Veryazov V.* How to select active space for multiconfigurational quantum chemistry? / V. Veryazov, P. Malmqvist, B. Roos // *International Journal of Quantum Chemistry*. — 2011. — Vol. 111, no. 13. — Pp. 3329–3338.
75. *Bersuker Isaac.* The Jahn-Teller effect and vibronic interactions in modern chemistry / Isaac Bersuker. — Springer Science & Business Media, 2013.
76. *Popov N.* First-principles study of electronic structure of Ce³⁺ 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 / IOP Publishing. — Vol. 80. — 2015. — P. 012025.
77. *Pascual J. L.* Relation between high-pressure spectroscopy and f^{*n*-1}d¹ excited-state geometry: A comparison between theoretical and experimental results in SrF₂: Sm²⁺ / J. L. Pascual, Z. Barandiaran, L. Seijo // *Physical Review B*. — 2007. — Vol. 76, no. 10. — P. 104109.

78. *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.
79. *Popov N.* Theoretical study of Ce^{2+} cubic centres in alkaline earth fluoride crystals / N. Popov, A. Mysovsky, R. Shendrik, E. Radzhabov // *Radiation Measurements.* — 2016. — Vol. 90. — Pp. 55–58.
80. *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.
81. *Popov N.* Theoretical and experimental study of Ce^{2+} cubic centres in alkaline earth fluoride crystals / N. Popov, A. Mysovsky, R. Shendrik, E. Radzhabov // Book of abstracts of 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation LUMDETR 2015.
82. *Pantazis D. A.* All-electron scalar relativistic basis sets for the lanthanides / D. A. Pantazis, F. Neese // *Journal of Chemical Theory and Computation.* — 2009. — Vol. 5, no. 9. — Pp. 2229–2238.
83. *Neto A. C.* All-electron double zeta basis sets for the most fifth-row atoms: Application in DFT spectroscopic constant calculations / A. C. Neto, F. E. Jorge // *Chemical Physics Letters.* — 2013. — Vol. 582. — Pp. 158–162.
84. *Neto A. C.* Gaussian basis sets for correlated wave functions. Hydrogen, helium, first- and second-row atoms / A. C. Neto, E. P. Muniz, R. Centoducatte, F. E. Jorge // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM.* — 2005. — Vol. 718, no. 1. — Pp. 219–224.
85. *Hay P. J.* Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg / P. J. Hay, W. R. Wadt // *The Journal of Chemical Physics.* — 1985. — Vol. 82, no. 1. — Pp. 270–283.
86. *Granovsky A.* Firefly, version 7.1. G, 2009.
87. *Kresse G.* Ab initio molecular dynamics for liquid metals / G. Kresse, J. Hafner // *Physical Review B.* — 1993. — Vol. 47, no. 1. — P. 558.

88. *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.
89. *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.
90. *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.
91. *Roos Björn O.* Main group atoms and dimers studied with a new relativistic ANO basis set / Björn O Roos, Roland Lindh, Per-Åke Malmqvist et al. // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2004. — Vol. 108, no. 15. — Pp. 2851–2858.
92. *Sadoc A. and Broer R.* Role of charge transfer configurations in LaMnO_3 , CaMnO_3 , and CaFeO_3 / R. Sadoc, A. and Broer, C. de Graaf // *Journal of Chemical Physics*. — 2007. — Vol. 126, no. 13. — Pp. 134709–134709.
93. *Попов Н.* Теоретическое исследование дефектов двухвалентного самария в кристаллах фторида лантана / Н. Попов, А. Мысовский, Н. Чуклина, Е. Раджабов // Сборник тезисов XV Международной молодёжной конференции по Люминесценции и Лазерной Физике ЛЛФ 2016.