

УДК 535.343.2

©1994

## ПАРАМЕТРЫ МЕЖЭЛЕКТРОННОГО ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО $d$ - $d$ -ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЛЯ СВОБОДНЫХ $3d^N$ -ИОНОВ И $3d^N$ -ИОНОВ В КРИСТАЛЛАХ

*Р. Дагис, Д. Шегжда*

Для  $d^N$ -ионов исследована природа нефелоксетического эффекта, т.е. уменьшения значений параметров Слэтера  $F^k$  при переходе от свободных ионов к ионам в кристаллах. Показано, что величину эффекта, а также его некоторые особенности нетрудно объяснить, если учесть, что экспериментально определяемые  $F^k$  являются параметрами в базисе  $d^N$ -функций более общего эффективного оператора электростатического взаимодействия, учитывающего влияние корреляционных эффектов на положения уровней термов. Изменение корреляционных эффектов для иона в кристалле относительно свободного иона в основном и определяет уменьшение  $F^k$ .

При рассмотрении электронных уровней энергии  $d^N$ -ионов в кристаллах обычно предполагается, что электростатическое взаимодействие между  $d$ -электронами, как и в свободном ионе, описывается параметрами  $F^k$  Слэтера. Из многочисленных экспериментальных исследований известно, что в таком приближении определенные  $F^k$  для ионов в кристаллах имеют меньшие значения, чем для соответствующих свободных ионов (нефелоксетический эффект [1]). Природа этого уменьшения неоднократно обсуждалась в литературе главным образом в рамках моделей, учитывающих проявление различных форм ковалентности (см., например, [2]). В этих моделях электростатическое взаимодействие между  $d^N$ -электронами в кристалле учитывается в первом порядке теории возмущений и  $F^k$  отождествляется с интегралами Слэтера. Однако в таком приближении объяснить большое относительное уменьшение  $F^k$ , составляющее для некоторых ионов 20–30%, весьма трудно.

В настоящей работе будет показано, что величину нефелоксетического эффекта и некоторые его особенности нетрудно объяснить, если  $F^k$  рассматривать как параметры построенного в базисе  $d^N$ -функций более общего эффективного оператора электростатического взаимодействия, учитывающего проявление корреляционных эффектов. При этом изменение корреляционных эффектов при переходе от свободного иона к иону в кристалле в основном и определяет значительное уменьшение  $F^k$ .

# 1. Параметры Слэтера для свободных $nl^N$ -ионов

Перед тем как приступить к изучению параметров Слэтера для  $3d^N$ -ионов в кристаллах, рассмотрим основные особенности этих параметров для свободных  $nl^N$ -ионов.

В одноконфигурационном приближении энергия  $E(nl^N\alpha LS)$  электростатического взаимодействия  $nl^N$ -электронов для  $\alpha LS$  терма обычно записывается в виде

$$E(nl^N\alpha LS) = \sum_{k=0}^{2l} \langle l \| C^k \| l \rangle^2 \left\langle l^N \alpha LS \left| \sum_{i < j} (u_i^k \cdot u_j^k) \right| l^N \alpha LS \right\rangle F^k(nl^N), \quad (1)$$

где  $\langle l \| C^k \| l \rangle$  является приведенным матричным элементом нормированной к  $4\pi/(2k+1)$  сферической функции  $C^k(\vartheta, \varphi)$ , а  $u^k$  — инфинитизимальным оператором унитарной группы  $U_{2l+1}$ , удовлетворяющим условию  $\langle l \| u^k \| l' \rangle = \delta_{l,l'}$ . В случае расчетов ab initio  $F^k(nl^N)$  являются радиальными интегралами Слэтера. В полуэмпирических расчетах  $F^k$  определяются из экспериментальных данных как свободные параметры оператора

$$\hat{H}_{ee}^1 = \sum_{k=0}^{2l} \langle l \| C^k \| l \rangle^2 F^k \sum_{i < j} (u_i^k \cdot u_j^k), \quad (2)$$

действующего в пространстве  $l^N$  функций. Следует отметить, что в выражениях (1), (2) из-за присутствия множителя  $\langle l \| C^k \| l \rangle$   $k$  принимает только четные значения.

Из многочисленных исследований спектров свободных ионов известно, что из-за сильного влияния корреляционных эффектов на уровни  $E(nl^N\alpha LS)$  одноконфигурационное приближение является весьма грубым для описания относительного расположения электронных уровней термов  $nl^N$  конфигурации. Подробные теоретические исследования показали [3], что для расчета корреляционных поправок  $\Delta E$  к  $E(nl^N\alpha LS)$  удобно пользоваться методом наложения конфигураций. При этом если предположить, что одноэлектронные волновые функции общих электронов в основной конфигурации  $K_0$  и налагаемой  $K_S$  одинаковые и что величина энергетического интервала  $E(K_S\alpha LS) - E(K_0\alpha LS)$  не зависит от терма, то, как впервые показано в работах [4,5], поправки  $\Delta E(\alpha LS)$  от наложения конфигураций можно представить в виде матричных элементов  $\langle l^N \alpha LS | \hat{H}_{ee}^{(2)} | l^N \alpha LS \rangle$ , где

$$\hat{H}_{ee}^{(2)} = \sum_{k=0}^{2l} \Phi^k \sum_{i < j} (u_i^k \cdot u_j^k), \quad (3)$$

$$\Phi^k = \sum_S \phi^k(K_0, K_S),$$

$\Phi^k(K_0, K_S)$  зависит только от типа основной и налагаемой конфигураций.

Таким образом, энергию  $E(nl^N\alpha LS)$  с учетом корреляционных поправок можно вычислить в первом порядке теории возмущений, только оператор  $\hat{H}_{ee}^{(1)}$  следует заменить более общим эффективным оператором  $\hat{H}_{ee} = \hat{H}_{ee}^{(1)} + \hat{H}_{ee}^{(2)}$ , имеющим формально такую же структуру, как и  $\hat{H}_{ee}^{(1)}$ , т.е.

$$\hat{H}_{ee} = \sum_{k=0}^{2l} \tilde{\Phi}^k \sum_{i < j} (u_i^k \cdot j_j^k), \quad (4)$$

где

$$\tilde{\Phi}^k = \Phi^k + \langle l || C^k || l \rangle^2 F^k.$$

Для четных  $k = 2g$  ( $g = 0, 1, \dots, l$ ) можно записать

$$\tilde{\Phi}^{2g} = \tilde{F}^{2g} \langle l || C^{2g} || l \rangle^2,$$

где

$$\tilde{F}^{2g} = F^{2g} + \Delta F^{2g}, \quad \Delta F^{2g} = \Phi^{2g} / \langle l || C^{2g} || l \rangle^2.$$

Из этого следует, что определяемые из полуэмпирических расчетов обычно называемые параметры Слэтера  $\tilde{F}^k$  ( $k = 2g$ ) нельзя отождествить с интегралами Слэтера  $F^k$ , поскольку они содержат корреляционную поправку  $\Delta F^k$ .

Из многочисленных исследований спектров свободных ионов известно, что определяемые из экспериментальных данных параметры  $\tilde{F}^k$  имеют меньшие значения, чем соответствующие интегралы Слэтера  $F^k$ , что означает, что общая корреляционная поправка  $\Delta F^k = \sum_S \Delta F^k(K_S)$  является отрицательной. Отдельные  $\Delta F^k(K_S)$  в общем случае могут быть как отрицательными, так и положительными в зависимости от  $K_0$ ,  $K_S$  и  $k$ . Приведенные в [4,5] выражения для  $\Delta F^k$  являются весьма сложными, и получить простое правило, определяющее знак  $\Delta F^k(K_S)$ , в общем случае трудно. Нетрудно показать только, что  $\Delta F^k(K_S) < 0$ , когда  $K_S$  соответствует двухэлектронному возбуждению  $K_0$ . Этого типа конфигурации дают наибольший вклад в  $\Delta F^k$ , что и определяет знак  $\Delta F^k$ .

Относительный вклад  $\Delta F^k$  в  $\tilde{F}^k$  может быть довольно значительным, причем и этот вклад, и вообще относительное влияние корреляционных эффектов на уровни термов уменьшаются при увеличении эффективного заряда  $Z^*e$  ядра для  $nl^N$ -электронов, т.е. при увеличении степени ионизации изоэлектронных ионов или при увеличении  $N$  в ряду  $nl^N$ -ионов той же кратности ионизации. Например, значения  $\eta_2 = \Delta F^2 / F^2$  для  $3d^2$ -ионов  $Ti^{2+}$ ,  $Fe^{6+}$  и  $3d^8$ -иона  $Ni^{2+}$  соответственно равны 0.22, 0.14 и 0.16 (здесь и в дальнейшем в этой работе использовались теоретические значения  $F^k$ , вычисленные в работе [6] при помощи хартри-фоковских функций, и значения  $\tilde{F}^k$ , вычисленные методом наименьших квадратов при помощи экспериментальных значений уровней термов, приведенных в [7]). Следует, однако, отметить, что

это уменьшение главным образом обусловлено относительным уменьшением вкладов  $\Delta F^k(K_S)$  в  $\Delta F^k$ , соответствующих налагаемым конфигурациям, отличающимся от  $K_0$  набором главных квантовых чисел  $n$  электронов. Относительные вклады от  $K_S$ , имеющих тот же набор  $n$ , как и  $K_0$  (часто в литературе условно называемых «квазивырожденными»), в первом приближении в разложении энергии по степеням  $Z^{*-1}$  не зависят от  $Z^*$ . Наглядным примером, иллюстрирующим такую закономерность, является хорошо изученная изоэлектронная последовательность ионов в конфигурации  $1s^2 2s^2 2p^2$  [3]:  $\eta_2$  сравнительно быстро уменьшается в начале последовательности при увеличении степени ионизации ( $\eta_2 = 0.311, 0.257$  и  $0.231$  соответственно для C,  $N^+$  и  $O^{2+}$ ) и приближается к постоянному значению при больших степенях ионизации ( $\eta_2 = 0.1821$  для  $Mg^{6+}$  и  $0.1819$  для  $Al^{7+}$ ). При этом, как следует из ab initio расчетов в [3], для  $Mg^{6+}$  и  $Al^{7+}$  ионов  $\eta_2$  в основном обусловлено наложением квазивырожденной  $1s^2 2p^4$  конфигурации. Из этих расчетов следует также, что даже для нейтрального атома углерода вклад  $1s^2 2p^4$  конфигурации в  $\Delta F^2$  является доминирующим.

В отношении роли квазивырожденных конфигураций в  $\Delta F^k$  для  $3d^N$ -ионов положение весьма похоже. Например, для  $3d^2$ -иона  $Ti^{2+}$   $F^2 = 8.32$  и  $\bar{F}^2 = 6.60$  эВ. Полученные из ab initio расчетов  $\Delta F^2(K_S)$  от наложения квазивырожденных конфигураций  $3p^6 3d^4$ ,  $3s^2 3p^4 3d^4$  и  $3s 3p^6 3d^3$  соответственно равны  $-0.1, -0.6$  и  $-0.2$  эВ, т.е. их общий вклад составляет больше половины  $\Delta F^2$ . Уменьшение  $\eta_2$  для  $3d^2 Fe^{6+}$  или  $3d^8 Ni^{2+}$  по отношению к  $\eta_2$  в  $3d^2 Ti^{2+}$  можно объяснить уменьшением вкладов в  $\Delta F^2$  неквазивырожденных конфигураций, обусловленных увеличением  $Z^*$ .

## 2. Параметры Слэтера для $nl^N$ -ионов в кристаллах

Как уже отмечалось выше, попытки объяснить уменьшение значений параметров Слэтера для  $nl^N$ -ионов в кристаллах по отношению к свободным ионам были основаны на отождествлении параметров Слэтера с интегралами Слэтера. При этом в основном исследовались два механизма уменьшения [2]: а) растяжение радиальных функций  $P(nl|r)$ , обусловленное дополнительным экранированием поля ядра  $nl^N$ -иона электронами внешних оболочек лигандов из-за перекрывания их волновых функций с функциями  $nl$ -электронов (ковалентность центрального иона); б) ограниченная симметрией ковалентность, т.е. зависящее от симметрии примешивание к  $nl$ -функциям лигандов. Однако первый механизм, который является весьма наглядным, не приводит к существенному уменьшению  $F^k$ . Мы провели хартри-фоковские расчеты для  $Ni^{2+}$  в кластере  $[NiF_6]^{4-}$ , соответствующем  $KNiF_3$ , с учетом сферически-симметричной составляющей потенциала электронов ионов  $F^-$ . Вычисленные при помощи полученных таким образом  $P(3d|r)$  функций интегралы  $F^k(3d3d)$  были только на 2.5% меньше соответствующих интегралов для свободного  $Ni^{2+}$  иона. Этого в определенной степени и следовало ожидать, если для описания ионного кристалла использовать модель Слэтера нейтральных

атомов [8], т.е. если предположить, что ионность является результатом перекрывания зарядов, а не их переноса. Как показано на примере исследования энергий внутриионных электронных возбуждений в работах [9,10], влияние сферически-симметричной составляющей поля кристалла на состояния внешних электронов  $nl^N$ -иона хорошо описывается полем этих «неперенесенных» электронов. На самом деле, как следует из сравнения  $F^k(3d3d)$  для  $3d^8Ni^{2+}$  и  $3d^84s^2Ni$  (например, соответствующие значения для  $F^2(3d3d)$  равны 12.32 и 12.04 эВ), уменьшение  $F^k$ , обусловленное полем «неперенесенных»  $4s^2$ -электронов, практически такое же, как и полученные из непосредственных расчетов для  $[NiF_6]^{4-}$ . Влияние  $4s^2$ -оболочки на  $F^k$  усиливается при уменьшении  $N$ . Однако даже для  $3d^24s^2$  конфигурации нейтрального атома Ti  $F^2(3d3d)$  уменьшены по сравнению с  $3d^2$  для  $Ti^{2+}$  всего на 6%.

Что касается второго механизма, то при малых значениях параметров ковалентности  $\gamma$ ,  $F^k$  практически не меняются. При больших значениях  $\gamma$  этот механизм не вполне корректен, поскольку параметры Слэтера являются параметрами эффективного гамильтониана, построенного в базисе чистых  $d$ -функций. Учет же ковалентности приводит к расширению базиса и увеличению числа соответствующих параметров.

Нефелоксетический эффект и его особенности легко объяснить, если воспользоваться моделью нейтральных атомов ионного кристалла и учесть вышеприведенную связь между параметрами  $\tilde{F}^k$  и интегралами  $F^k$ . Известно, что нефелоксетический эффект для той же кратности заряда  $3d^N$ -ионов сильнее проявляется при меньших значениях  $N$ . Например, относительное уменьшение  $\tilde{F}^k$  для ионов  $Ni^{2+}$  в поле лигандов  $O^{2-}$  по отношению к  $\tilde{F}^k$  для свободных ионов составляет около 10%, в то время как для  $V^{2+}$  в поле тех же лигандов — 25% [11]. Приблизительно такое же уменьшение  $\tilde{F}^k$  вызывает и поле «неперенесенных» электронов. Вычисленные методом наименьших квадратов из экспериментальных данных значения  $\tilde{F}^2$ , например, для  $3d^3$  и  $3d^34s^2$  конфигураций свободных  $V^{2+}$  и V составляют соответственно 7.21 и 5.58 эВ, в то время как для  $3d^8$  конфигурации иона  $Ni^{2+}$  и  $3d^84s^2$  нейтрального Ni они равны 10.41 и 9.80 эВ, т.е. обусловленные  $4s^2$ -электронами уменьшения  $\tilde{F}^k$  весьма хорошо коррелируют с уменьшением соответствующих  $\tilde{F}^k$  в кристаллическом поле.

Пользуясь моделью нейтральных атомов, нетрудно выяснить и природу этого уменьшения. Если, например, учесть, что интегралы Слэтера  $F^2(3d3d)$  для  $V^{2+}$  и V соответственно равны 9.17 и 8.76 эВ, то из общего уменьшения 1.63 эВ для  $\tilde{F}^2$  только 0.41 эВ обусловлено уменьшением интеграла Слэтера  $F^2(3d3d)$ , а 1.22 эВ — увеличением корреляционной поправки  $\Delta F^2$  при добавлении  $4s^2$ -электронов. При увеличении числа  $3d$ -электронов относительная роль корреляционных поправок в уменьшении параметров  $\tilde{F}^k$  при переходе от ионов  $3d^N$  к нейтральным атомам  $3d^N4s^2$  уменьшается. Тем не менее даже для Ni вклад от увеличения корреляционной поправки в изменение  $\tilde{F}^k$  при переходе от Ni к  $Ni^{2+}$  превышает вклад от растяжения  $3d$  радиаль-

ных функций ( $F^2(3d3d) = 10.41$  и  $9.80$  эВ соответственно для  $3d^8Ni^{2+}$  и  $3d^84s^2Ni$ ).

Таким образом, модель нейтральных атомов ионного кристалла при учете связи между параметрами Слэтера  $\tilde{F}^k$  и интегралами  $F^k(3d3d)$  хорошо описывает одну особенность нефелоксетического эффекта — его сравнительно сильную зависимость от числа  $3d$ -электронов для ионов той же кратности заряда. Естественно, что эта модель недостаточна для объяснения другой, часто рассматриваемой особенности — так называемого нефелоксетического ряда, т.е. зависимости  $\tilde{F}^k$  для данного иона от типа лигандов. На основе вышеизложенных результатов можно только предположить, что эта зависимость должна быть весьма слабой, поскольку в основном она должна быть обусловлена зависимостью корреляционной поправки  $\Delta F^k$ , а именно только той ее части, которая соответствует наложению неквазивырожденных конфигураций.

В связи с этим необходимо отметить, что выводы, основанные на рассмотрении незначительных изменений  $\tilde{F}^k$  в различных системах, следует делать весьма осторожно. Проблема состоит в том, что существующие в литературе данные относительно значений  $\tilde{F}^k$ , а также других параметров эффективного гамильтониана, описывающего уровни энергии  $3d^N$ -электронов как свободных ионов, так и ионов в кристаллах, довольно неоднозначны. Эта неоднозначность главным образом обусловлена отсутствием достаточного количества экспериментальной информации для определения всех параметров и необходимостью использования упрощенных гамильтонианов, выбор которых неоднозначен. Следует, например, отметить, что даже для свободных  $3d^N$ -ионов определить точно параметры эффективного оператора  $\hat{H}_{ee}$  (4) удастся только в весьма редких случаях, поскольку для этого требуется знать экспериментальные значения уровней всех термов  $d^2$  или  $d^8$  конфигураций (выражение (4) для  $\hat{H}_{ee}$  корректно только для двух  $3d$ -электронов или дырок; для  $2 < N < 8$  в выражении для  $\hat{H}_{ee}$  появляются члены трехчастичного типа и число параметров увеличивается [4]). Поскольку для  $3d^N$ -ионов в кристаллах обычно известны уровни, соответствующие только нескольким нижним термам, то, как правило, используется оператор  $\hat{H}_{ee}$  без членов, соответствующих нечетным  $k$  (в исключительно редких случаях дополнительно учитывается член с  $k = 1$ ), или даже более упрощенный в предположении определенной зависимости между  $\tilde{F}^2$  и  $\tilde{F}^4$ . Такая неоднозначность в выборе  $\hat{H}_{ee}$  приводит к расхождению значений  $\tilde{F}^k$ . Обычно это расхождение не превышает 10%. Например, вычисленное методом наименьших квадратов из экспериментальных уровней свободного  $3d^8$ -иона  $Cu^{3+}$  при использовании  $\hat{H}_{ee}$  в виде (4) и без членов с нечетным  $k$  значение  $F^2$  соответственно равно 12.1 и 11.4 эВ. Подобной величины расхождения получают и когда используются одинаковые эффективные гамильтонианы, но их параметры определяются из уровней, соответствующих различным термам. Поэтому выводы, основанные на сравнении  $\tilde{F}^k$  в различных системах, особенно в тех случаях, когда  $\tilde{F}^k$  различаются незначительно, следует делать только при учете степени корректности их определения.

Эта работа была частично поддержана дотацией фонда Сороса, присужденной Американским Физическим обществом.

### Список литературы

- [1] Jorgensen C.K. // *Progr. Inorg. Chem.* 1962. V. 4. P. 73–79.
- [2] Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1987. Ч. 2. 439 с.
- [3] Bagus A.P., Moser C.M. // *J. Phys. B.* 1969. V. 2. N 11. P. 1214–1228.
- [4] Ranjak K., Wybournе B.G. // *Phys. Rev.* 1963. V. 132. N 1. P. 280–290.
- [5] Racah G., Stein J. // *Phys. Rev.* 1967. V. 156. N 1. P. 58–64.
- [6] Fraga S., Saxena K., Karwowski J. *Handbook of atomic data.* Elsevier, Amsterdam–Oxford–New-York, 1976. 552 p.
- [7] Moore Ch. *Atomic Energy Levels.* National Bureau of Standarts. 1949. V. 1. 309 p.; 1952. V. 2. 227 p.
- [8] Slater J.C. *Quantum Theory of Molecules and Solids.* McGraw–Hill, N.Y., 1965. V. 2. 372 p.
- [9] Дагис Р., Бабонас Ю.-Г., Анисимов Ф. // *ФТТ.* 1993. Т. 35. № 3. С. 685–692.
- [10] Dags R., Babonas J.-G. // *J. Solid State Chemistry.* 1993. (in press).
- [11] Owen J., Thornley J.H.M. // *Rep. Progr. Theor. Phys.* 1966. V. 29. P. 675–728.

Институт физики полупроводников  
Вильнюс

Поступило в Редакцию  
28 сентября 1993 г.