

PACS: 71.70.Ch

Р.И. Коштовный, С.М. Орел

РАСЧЕТ СПИНОВЫХ СОСТОЯНИЙ $3d^2$ -ИОНОВ В ПОЛЕ ТОЧЕЧНЫХ ЗАРЯДОВ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 19 февраля 2010 года

*Рассчитаны *ab initio* и модифицированным методом теории кристаллического поля (ТКП) расщепления термов $3d^2$ -ионов (V^{3+} , Cr^{4+} , Mn^{5+}) в поле отрицательных точечных зарядов. На основе сопоставления найденных спектров определены условия, при которых метод ТКП может обеспечить приемлемые количественные результаты, что позволяет использовать его для расчета ряда эффектов, обусловленных расщеплением термов $3d$ -иона кристаллическим полем и спин-орбитальным взаимодействием.*

Ключевые слова: теория, кристаллическое поле, спин, состояние

1. Введение

В работах [1,2] была исследована эволюция спинового состояния металлического $3d$ -иона, находящегося в пирамидальном MeO_5 окружении. Для решения задачи была применена ТКП как наиболее простой, но достаточно эффективный метод в ряду методов, используемых для решения многочастичных задач. Основное предположение ТКП об электростатическом характере влияния лигандов на центральный ион сильно ограничивает сферу ее применимости, поскольку не учитывает электронную структуру лигандных ионов. Несмотря на это, ТКП дает возможность сделать качественный, а иногда, при соответствующем подборе параметров, и количественный анализ расщепления термов, симметрии состояний, проследить за эволюцией относительных энергий и спина при изменении внешних условий [3], не привлекая слишком громоздкий вычислительный аппарат, как, например, в *ab initio* и LDA + U (Local Density Approximation + Correlation Energy) расчетах. Упрощение вычислений достигается также за счет исключения из рассмотрения внутренних оболочек иона металла, взаимодействие которых с $3d$ -электронами частично учитывается при вычислении эффективного заряда Z_{eff} свободного иона по правилам Слэтера [4].

Количественный расчет расщеплений термов центрального иона в кристаллическом поле сводится к решению секулярного уравнения, порядок которого зависит от числа d -электронов [5,6]. Величина Z_{eff} теперь является варьируемым параметром. Предполагается, что при соответствующем выборе Z_{eff} можно частично учесть вклад ковалентности связи иона металла с лигандами, а искомые величины расщеплений будут близки к наблюдаемым. Как показали расчеты комплекса MeO_5 , представляющего собой правильную пирамиду с расстояниями металл–кислород, равными 1.95 Å [1], изменение спинового состояния иона металла может происходить при изменении Z_{eff} в пределах от 0.4% (для конфигурации $3d^4$) до 13% ($3d^6$).

Целью настоящей работы является *ab initio* расчет состояний $3d$ -иона, находящегося в пирамидальном и октаэдрическом окружениях отрицательных точечных зарядов; определение величин Z_{eff} , обеспечивающих адекватное описание электронных термов в приближении кристаллического поля.

2. Метод расчета

Гамильтониан изолированного атома запишем в виде суммы

$$H = H_0 + V_{ee}, \quad (1)$$

где H_0 – сумма операторов кинетической и потенциальной энергий невзаимодействующих электронов, V_{ee} – оператор межэлектронного взаимодействия.

Собственные функции $\Phi^0(\gamma L S J M_J)$ оператора H_0 представляют собой линейные комбинации многоэлектронных детерминантных функций $\phi^0(1, 2, \dots, N)$ (цифрами обозначены одноэлектронные водородоподобные функции $\psi_\alpha(n l m_l m_s)$). Волновую функцию Ψ стационарного состояния атома с заданными значениями орбитального момента L , спина S и полного момента J будем искать в виде

$$\Psi = \sum_i a_i \Phi_i. \quad (2)$$

Функции Φ_i получены из Φ_i^0 заменой в одноэлектронных функциях ψ_α действительного заряда ядра Z на некоторый эффективный Z_α и последующей ортогонализацией многодетерминантных функций с условием, что $\Phi_i \rightarrow \Phi_i^0$ при $\{Z_\alpha\} \rightarrow Z$. Для определения эффективных зарядов необходимо решить систему нелинейных уравнений [7]:

$$\frac{Z Z_\alpha e^2}{n^2 a_B} + \left(\sum_{\beta \neq \alpha} M_{\alpha\beta}^2 \right)^{1/2} = \frac{Z^2 e^2}{n^2 a_B}, \quad (3)$$

где n – главное квантовое число, a_B – боровский радиус,

$$M_{\alpha\beta} = e^2 \int d^3 \mathbf{r}_1 \frac{\Psi_{\alpha}^*(\mathbf{r}_1, Z_{\alpha}) \Psi_{\alpha}(\mathbf{r}_1, Z_{\alpha})}{|\mathbf{r}_1|} \int_{r_2 < r_1} d^3 \mathbf{r}_2 \Psi_{\beta}^*(\mathbf{r}_2, Z_{\beta}) \Psi_{\beta}(\mathbf{r}_2, Z_{\beta}). \quad (4)$$

Уравнения (3), (4) получены в предположении, что для каждого электрона, представленного в Φ^0 , экранирующее поле на расстоянии r от ядра создается сферически симметричной частью распределения заряда остальных электронов внутри сферы радиуса r .

Функции Φ_i не являются собственными функциями нулевого гамильтониана, поэтому выражение для матричных элементов $h_{ik} = \langle \Phi_i | H_0 | \Phi_k \rangle$ оказывается сложным. Целесообразно найти приближенный, но более простой способ вычисления h_{ik} . Минимизирующую последовательность функций Φ_i конструируют так, чтобы точность вычисления одного или нескольких нижних уровней энергии была наилучшей при минимально возможном числе таких функций. Волновые функции (2), соответствующие этим энергиям, содержат несколько доминирующих компонент, вклад которых меняется незначительно при увеличении (с целью получения более точных результатов) числа членов последовательности. В этом случае для таких компонент возрастает и точность выполнения приближенных равенств $\Phi_i \approx P_{ik} \Phi_k^0$, определенных на эквивалентных множествах функций Φ_i и Φ_i^0 . Искомое приближение заключается в замене симметричной матрицы S в произведении $P = SU$ (U – унитарная матрица [8]) на единичную матрицу. Такая замена оправдана, поскольку диагональные матричные элементы P по абсолютной величине близки к единице и значительно превосходят остальные. Это позволяет использовать приближенные равенства [7]:

$$h_{ik} = \langle \Phi_i | \hat{H}_0 | \Phi_k \rangle \approx \left\langle \sum_j P_{ij} \Phi_j^0 \left| \hat{H}_0 \right| \sum_l P_{kl} \Phi_l^0 \right\rangle, \quad P_{ij} = \langle \Phi_i | \Phi_j^0 \rangle. \quad (5)$$

В предельном случае бесконечномерного гильбертова пространства S превращается в единичную матрицу, поэтому ошибка в расчетах энергий исследуемых состояний, обусловленная приближенным вычислением h_{ik} (5), будет уменьшаться при увеличении числа компонент Ψ .

Для оптимизации выбора минимизирующей последовательности функций удобно записать секулярное уравнение в виде

$$\sum_k c_k \left(\langle \Phi_i^0 | \hat{H}_0 | \Phi_k^0 \rangle + \sum_{j,l} U_{ji} W_{jl} U_{lk} \right) = 0,$$

где

$$W_{jl} = \left\langle \Phi_j \left| \sum_{\alpha < \beta} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_{\beta}|} - E \right| \Phi_l \right\rangle.$$

Унитарное преобразование U , использованное при выводе формулы (6), неприменимо для перехода от конечного множества векторов Φ к эквивалентному множеству Φ^0 , но при выборе минимизирующей последовательности функций удобно считать, что волновые функции актуальных состояний имеют вид [7]:

$$\Psi \approx \sum_i c_i \Phi_i^0. \quad (7)$$

Выбор Φ_i^0 осуществляется на основе физических соображений, а по величине коэффициентов c_i можно судить о вкладе этой функции в волновую функцию рассматриваемого состояния.

Хорошей иллюстрацией процедуры выбора исходного базиса является, например, расчет терма 4P атома бора (энергия состояния $E_{\text{exp}} = -667.39$ eV [9]). Результаты вычислений для двух наборов конфигураций приведены в табл. 1. Сравнение коэффициентов $a_i(5)$ и $a_i(12)$ (в скобках указано число компонент Ψ) показывает, что для удовлетворительного описания распределения электронной плотности достаточно учесть первые пять конфигураций. Критерием выбора компонент служила величина коэффициентов c_i : в расчетах были использованы только те многодетерминантные функции, коэффициенты при которых удовлетворяли условию $|c_i| > 0.025$. Величина $\Delta E = E_{\text{calc}} - E_{\text{exp}}$ характеризует немонотонное изменение точности вычислений энергии при последовательном добавлении в Ψ новых компонент; при дальнейшем увеличении базиса оказывается, что ΔE стремится к величине ~ 0.1 eV.

Таблица 1

Конфигурации	$a_i(5)$	$a_i(12)$	$c_i(12)$	ΔE , eV
$1s^2 2s^1 2p^1 3p^1$	-0.6590	-0.6781	-0.6332	-0.63
$1s^2 2s^1 2p^2$	-0.5523	-0.5264	-0.4645	
$1s^2 2p^1 3s^1 3p^1$	0.2878	0.2777	0.3629	
$1s^2 2s^1 3p^2$	-0.2797	-0.3017	-0.3787	
$1s^2 2p^2 3s^1$	0.3156	0.2991	0.3080	
$1s^2 2s^1 2p^1 4p^1$	–	0.0669	0.0811	-0.72
$1s^2 2s^1 3p^1 4p^1$	–	-0.0117	-0.0420	-0.74
$1s^1 2s^2 2p^1 3p^1$	–	-0.0034	-0.0357	-0.49
$1s^1 2s^1 2p^1 3s^1 3p^1$	–	0.0018	0.0263	-0.17
$1s^1 2s^1 2p^2 3s^1$	–	-0.0043	-0.0283	0.14
$1s^2 2p^1 3p^1 4s^1$	–	0.0306	0.0251	0.09
$1s^1 2s^2 2p^2$	–	-0.0010	-0.0251	0.26

Чтобы учесть поле точечных зарядов, к гамильтониану (1) необходимо добавить оператор взаимодействия электронов с этим полем

$$V_i = \sum_i \sum_k \frac{Z_R e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|}, \quad (9)$$

где Z_R – величина точечного заряда, \mathbf{R} – его радиус-вектор, e – заряд электрона. В дальнейшем будем считать, что $Z_R = 2$, а заряды расположены в вершинах правильной пирамиды или октаэдра на расстоянии $R = 1.95 \text{ \AA}$ от ядра иона.

3. Обсуждение результатов

Выбор минимизирующей последовательности функций для описания состояний $3d$ -иона осуществляли на основе сравнения с экспериментальными [10] расчетных разностей энергий термов свободного иона. В качестве объектов исследования были выбраны ионы с двумя d -электронами: V^{3+} , Cr^{4+} , Mn^{5+} . Приемлемой точности вычисления энергий нижних термов для этих ионов достигали при использовании последовательности многодетерминантных функций с конфигурациями d -электронов: $3d^2$, $3d^1 4d^1$, $3d^1 5d^1$, $4d^1 5d^1$, $4d^1 6d^1$ и $4d^2$. Во всех случаях одночастичные функции остальных электронов соответствовали конфигурации атома Ag. При расчетах модифицированным методом ТКП [1] детерминанты содержат только одночастичные функции $3d$ -электронов, что значительно упрощает вычисления и позволяет рассчитать зависимость от Z_{eff} величины расщепления термов. Для свободных ионов выбор Z_{eff} осуществляли из условия наилучшего соответствия рассчитанных и экспериментальных [10] величин (табл. 2).

Таблица 2

Величины энергий нижних термов свободных ионов (Ry)

Терм	V^{3+}			Cr^{4+}			Mn^{5+}		
	<i>ab initio</i>	$Z_{\text{eff}} = 6.6$	эксперимент	<i>ab initio</i>	$Z_{\text{eff}} = 8$	эксперимент	<i>ab initio</i>	$Z_{\text{eff}} = 9.2$	эксперимент
1D	0.1134	0.1011	0.0999	0.1225	0.1225	0.1202	0.1332	0.1409	0.1398
3P	0.1378	0.1170	0.1196	0.1485	0.1419	0.1412	0.1609	0.1631	0.1621
1G	0.1814	0.1557	0.1676	0.1915	0.1887	0.2007	0.2079	0.2170	0.2325
1S	0.4097	0.3889	0.3869	0.4689	0.4714	0.4661	0.5088	0.5421	0.5401

Примечание. $^3F = 0$

Расщепление термов 3F и 1D для конфигурации d^2 в октаэдрическом окружении в зависимости от Z_{eff} представлено на рис. 1,а. Адекватное описание методом ТКП расщепления терма данной симметрии полем отрицательных точечных зарядов, как следует из графиков, может быть получено, если варьировать в волновых функциях величину Z_{eff} при расчете каждого терма (для каждого иона) независимо. Более сложной оказывается ситуация в случае пирамидального окружения (рис. 1,б): из-за «взаимодействия» термов

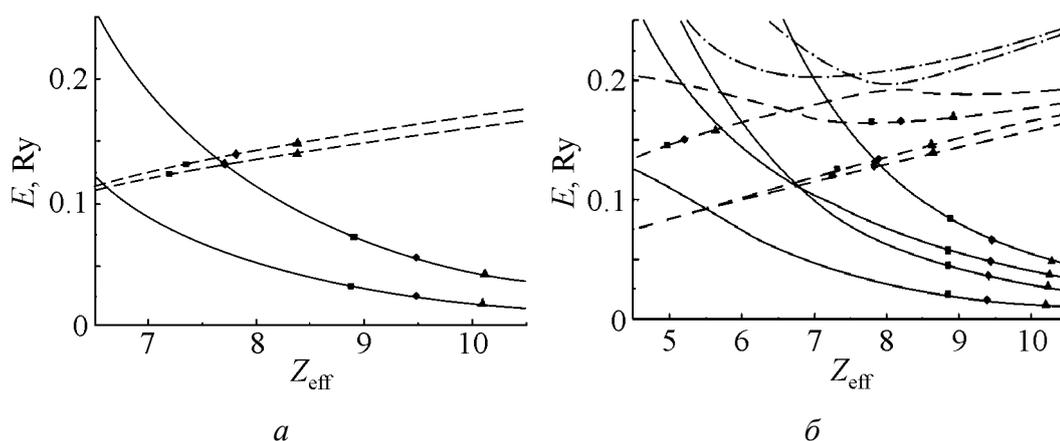


Рис. 1. Зависимость величины расщепления термов 3F (—), 1D (---) и 1G (····) в поле точечных зарядов от Z_{eff} для октаэдрического (а) и пирамидального (б) окружений. Символами на кривых указаны значения Z_{eff} , при которых величины энергий E совпадают с рассчитанными неэмпирическим методом: \blacksquare – V^{3+} , \blacklozenge – Cr^{4+} , \blacktriangle – Mn^{5+}

1D и 1G наблюдается значительный разброс в величинах Z_{eff} . Для пирамидального и октаэдрического окружений метод ТКП правильно передает чередование энергетических уровней центрального иона, если в расчетах использовать такие же значения Z_{eff} , как и найденные для термина 3F (рис. 1).

4. Заключение

Результаты расчетов спиновых состояний $3d^2$ -ионов в поле отрицательных точечных зарядов показывают, что приближение ТКП с одним подгоночным параметром Z_{eff} дает хорошее описание расщепления энергетических уровней одного из термов. Это значит, что в ряде случаев модифицированный метод ТКП может обеспечить точность вычислений, достаточную для интерпретации наблюдаемых спектров ЭПР и объяснения особенностей структуры [3].

1. *Е.С. Житлухина, К.В. Ламонова, С.М. Орел, Ю.Г. Пашкевич*, ФНТ **31**, 1266 (2005).
2. *E.S. Zhitlukhina, K.V. Lamonova, S.M. Orel, P. Lemmens, and Yu.G. Pashkevich*, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 156216 (2007).
3. *K. Lamonova, I. Ivanchenko, S. Orel, S. Paranchich, V. Tkach, E. Zhitlukhina, N. Popenko, Yu. Pashkevich*, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 045603 (2009).
4. *J. Slater*, Phys. Rev. **36**, 57 (1930).
5. *И.И. Соболевман*, Введение в теорию атомных спектров, Физматгиз, Москва (1963).
6. *И.Б. Берсукер*, Электронное строение и свойства координационных соединений, Химия, Ленинград (1976).

7. С.М. Орел, Оптика и спектроскопия **108**, 531 (2010).
8. Ф.Р. Гантмахер, Теория матриц, Гостехиздат, Москва (1953).
9. А.Р. Стриганов, Г.А. Одинцова, Таблицы спектральных линий атомов и ионов, Энергоиздат, Москва (1982).
10. J. Sugar and C. Corliss, J. Phys. Chem. Ref. Data **14**, Suppl. 2 (1985).

P.I. Koштovний, С.М. Орел

РОЗРАХУНОК СПІНОВИХ СТАНІВ $3d^2$ -ІОНІВ В ПОЛІ ТОЧКОВИХ ЗАРЯДІВ

Розраховано *ab initio* та модифікованим методом теорії кристалічного поля розщеплення термів $3d^2$ -іонів (V^{3+} , Cr^{4+} , Mn^{5+}) в полі негативних точкових зарядів. На основі зіставлення знайдених спектрів визначено умови, за яких метод ТКП може забезпечити прийнятні кількісні результати, що дозволяє використовувати його для розрахунку ряду ефектів, обумовлених розщепленням термів $3d$ -іонів кристалічним полем та спин-орбітальною взаємодією.

Ключові слова: теорія, кристалічне поле, спин, стан

R.I. Koshtovny, S.M. Orel

CALCULATION OF $3d^2$ -ION SPIN STATES IN THE FIELD OF POINT CHARGES

The splitting of $3d^2$ -ion (V^{3+} , Cr^{4+} , Mn^{5+}) terms in the field of negative point charges was calculated using *ab initio* and a modified method of crystalline field theory (CFT). The conditions of CFT method assurance for getting acceptable quantitative results were found basing on calculated spectra comparison. This method can be used for calculation of an ensemble of effects determined by the $3d$ -ion term splitting caused by crystalline field and spin-orbit coupling.

Keywords: theory, crystalline field, spin, state

Fig. 1. The dependence of splitting of 3F (—), 1D (---) and 1G (····) terms on Z_{eff} in point charge field in octahedral (*a*) and pyramidal (*b*) environment. Symbols present Z_{eff} values where the energies E coincide with the calculated by a non-empirical method ones: ■ – V^{3+} , ♦ – Cr^{4+} , ▲ – Mn^{5+}