

Н. КРИСТОФЕЛЬ, Х. ИХЕР

### РАСЧЕТ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ $Ce^{3+}$ и $Eu^{3+}$ В КРИСТАЛЛЕ $CaF_2$

Примесные центры, образованные ионами редких земель в кристаллах типа флюорита, представляют значительный интерес и являются объектами интенсивного экспериментального изучения (см., напр., [1, 2]). Теоретическое рассмотрение их спектров производится на основании теории кристаллического поля [3, 4], но такие важные характеристики центра, как искажение окружающей решетки и подобные, до сих пор не считывались.

Для расчета искажения решетки вокруг примесного центра в ионном кристалле по квантовомеханическому методу \* [5] необходимо знать волновые функции ионов с учетом деформирующего влияния поля точечной ионной решетки [6, 7]. Такие функции для ионов основания ( $CaF_2$ ) рассчитаны \*\* в [8]. В настоящей заметке изложены результаты расчета функций трех внешних малых оболочек примесных ионов  $Ce^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  в  $CaF_2$  методом Петрашень [6, 7]; на функции остальных оболочек поле кристалла практически не влияет. Исследование показывает [9], что наряду с центрами, где избыточный заряд примесного  $TR^{3+}$  в узле решетки компенсируется расположенными по соседству дефектами, присутствуют и центры кубической симметрии ( $TR^{3+}$  в катионном узле решетки). К последним относятся и результаты настоящего расчета.

В качестве исходных мы использовали волновые функции свободных ионов  $Ce^{3+}$  и  $Eu^{3+}$ , рассчитанные В. Братцевым [10] методом Хартри. О других подобных расчетах см. [11].

Энергетические параметры для функций свободного иона [10] следующие:

$$\begin{aligned} Ce^{3+}: \quad E_{5p}^0 &= -1,6125 \text{ (a. e.)}, & E_{5s}^0 &= -2,143, & E_{4f}^0 &= -1,103, \\ Eu^{3+}: \quad E_{5p}^0 &= -1,770, & E_{5s}^0 &= -2,391, & E_{4f}^0 &= -1,3155. \end{aligned}$$

Маделунговская энергия электронов этих ионов в кристалле  $CaF_2$  равна  $A = 0,564$ .

Полученные приближенные радиальные функции  $f_{nl}(r)$ , нормированные на 1, для названных оболочек ионов в кристалле приведены в табл. 1.

\* Он был с успехом применен к различным центрам в кристаллах типа  $NaCl$ .

\*\* Нормировочный интеграл для  $2p$ -функции  $F^-$  в [8] равен 0,940 и ее следует соответствующим образом подправить.

Таблица 1

Ce <sup>3+</sup>			Eu <sup>3+</sup>			Ce <sup>3+</sup>			Eu <sup>3+</sup>				
r	5s	5p	4f	5s	5p	4f	r	5s	5p	4f	5s	5p	4f
0,001	0,023			0,027			0,75	-0,167	0,199	0,920	+0,064	0,025	1,003
0,002	0,043	0,001		0,050	0,002		0,80	-0,039	0,107	0,917	0,214	-0,093	0,974
0,004	0,077	0,005		0,087	0,007		0,9	0,219	-0,087	0,896	0,484	-0,315	0,908
0,006	0,102	0,010		0,114	0,013		1,0	0,448	-0,270	0,862	0,692	-0,502	0,835
0,008	0,120	0,017		0,132	0,022		1,1	0,630	-0,429	0,818	0,836	-0,646	0,761
0,010	0,130	0,025		0,142	0,032		1,2	0,761	-0,557	0,769	0,919	-0,748	0,688
0,015	0,133	0,049		0,139	0,061		1,3	0,846	-0,652	0,718	0,954	-0,810	0,620
0,020	0,113	0,075		0,108	0,092		1,4	0,888	-0,717	0,668	0,950	-0,842	0,556
0,025	0,077	0,100		0,063	0,122	0,001	1,5	0,898	-0,755	0,616	0,918	-0,849	0,498
0,030	0,035	0,125	0,001	0,010	0,149	0,001	1,6	0,882	-0,771	0,569	0,869	-0,835	0,446
0,035	-0,012	0,145	0,001	-0,043	0,171	0,002	1,7	0,847	-0,770	0,521	0,808	-0,808	0,398
0,040	-0,057	0,161	0,002	-0,093	0,186	0,004	1,8	0,801	-0,755	0,478	0,744	-0,770	0,355
0,05	-0,137	0,180	0,004	-0,175	0,199	0,008	2,0	0,695	-0,697	0,399	0,609	-0,678	0,283
0,06	-0,192	0,181	0,007	-0,223	0,190	0,014	2,2	0,598	-0,636	0,333	0,498	-0,592	0,226
0,07	-0,220	0,166	0,012	-0,237	0,161	0,022	2,4	0,509	-0,585	0,277	0,405	-0,520	0,180
0,08	-0,222	0,138	0,019	-0,221	0,119	0,034	2,6	0,429	-0,538	0,231	0,327	-0,457	0,143
0,09	-0,202	0,101	0,026	-0,181	0,068	0,048	2,8	0,358	-0,493	0,192	0,261	-0,401	0,114
0,10	-0,165	0,058	0,036	-0,124	0,011	0,064	3,0	0,295	-0,449	0,158	0,207	-0,350	0,090
0,12	-0,058	-0,036	0,060	0,014	-0,100	0,105	3,2	0,242	-0,405	0,131	0,163	-0,303	0,074
0,14	+0,063	-0,125	0,089	0,148	-0,193	0,154	3,4	0,197	-0,364	0,108	0,127	-0,261	0,063
0,16	0,173	-0,195	0,126	0,257	-0,256	0,211	3,6	0,158	-0,324	0,088	0,099	-0,224	0,054
0,18	0,258	-0,243	0,165	0,323	-0,287	0,273	3,8	0,126	-0,286	0,073	0,076	-0,190	0,047
0,20	0,310	-0,266	0,208	0,347	-0,286	0,338	4,0	0,100	-0,251	0,060	0,058	-0,161	0,042
0,22	0,330	-0,266	0,253	0,331	-0,257	0,405	4,2	0,079	-0,219	0,050	0,044	-0,135	0,037
0,24	0,319	-0,246	0,300	0,284	-0,209	0,472	4,4	0,062	-0,189	0,043	0,034	-0,113	0,033
0,26	0,284	-0,219	0,348	0,212	-0,145	0,536	4,6	0,049	-0,162	0,039	0,025	-0,093	0,029
0,28	0,228	-0,161	0,396	0,125	-0,072	0,600	4,8	0,038	-0,138	0,036	0,019	-0,077	0,025
0,30	0,158	-0,104	0,443	0,029	0,005	0,660	5,0	0,029	-0,117	0,034	0,014	-0,063	0,022
0,35	-0,043	0,053	0,555	-0,206	0,189	0,793	5,5	0,015	-0,076	0,028	0,007	-0,038	0,016
0,40	-0,236	0,200	0,655	-0,389	0,332	0,896	6,0	0,008	-0,047	0,023	0,003	-0,022	0,011
0,45	-0,382	0,312	0,737	-0,492	0,414	0,969	6,5	0,004	-0,029	0,019	0,001	-0,013	0,007
0,50	-0,467	0,381	0,802	-0,512	0,437	1,016	7,0	0,002	-0,018	0,015	0,001	-0,007	0,005
0,55	-0,489	0,406	0,850	-0,465	0,409	1,040	7,5	0,001	-0,010	0,011		-0,004	0,004
0,60	-0,459	0,392	0,883	-0,367	0,343	1,048	8,0	0,001	-0,006	0,009			0,004
0,65	-0,387	0,348	0,905	-0,237	0,250	1,042	8,5		-0,004	0,006			
0,70	-0,285	0,281	0,917	-0,089	0,141	1,026	9,0		-0,002	0,005			
							10,0			0,002			

Для 5p- и 5s-функций имеем следующее представление:

Ce<sup>3+</sup>

$$0 \leq r \leq 2,0 \quad \hat{f}_{5p}(r) = 0,9039 \hat{f}_{5p}^0$$

$$2,0 \leq r \leq 4,0 \quad \hat{f}_{5p}(r) = -3,767 r^{2,762} \exp\{-1,448 r - 4,5370 r^{-1} + 6,2526 r^{-2}\}$$

$$r \geq 4,0 \quad \hat{f}_{5p}(r) = -2,403 r^{2,762} \exp\{-1,448 r\} [1 - 0,9897 r^{-1} - 0,1123 r^{-2} - 0,0282 r^{-3}],$$

$$0 \leq r \leq 1,8 \quad \hat{f}_{5s}(r) = 0,9645 \hat{f}_{5s}^0$$

$$1,8 \leq r \leq 4,0 \quad \hat{f}_{5s}(r) = 7,494 r^{2,251} \exp\{-1,777 r - 1,836 r^{-1} + 2,136 r^{-2}\}$$

$$r \geq 4,0 \quad \hat{f}_{5s}(r) = 6,730 r^{2,251} \exp\{-1,777 r\} [1 - 0,7920 r^{-1} + 0,0349 r^{-2}],$$

Eu<sup>3+</sup>

$$0 \leq r \leq 2,0 \quad \hat{f}_{5p}(r) = 0,9535 \hat{f}_{5p}^0$$

$$2,0 \leq r \leq 4,0 \quad \hat{f}_{5p}(r) = -3,932 r^{2,575} \exp\{-1,553 r - 3,552 r^{-1} + 5,358 r^{-2}\}$$

$$r \geq 4,0 \quad \hat{f}_{5p}(r) = -2,736 r^{2,575} \exp\{-1,553 r\} [1 - 0,6621 r^{-1} - 0,1166 r^{-2} - 0,0281 r^{-3}],$$

$$0 \leq r \leq 1,8 \quad f_{5s}(r) = 0,9831 f_{5s}^0$$

$$1,8 \leq r \leq 4,0 \quad f_{5s}(r) = 9,261 r^{2,093} \exp \{-1,912 r - 1,8847 r^{-1} + 2,3736 r^{-2}\}$$

$$r \geq 4,0 \quad f_{5s}(r) = 7,880 r^{2,093} \exp \{-1,912 r\} [1 - 0,5980 r^{-1} + 0,0079 r^{-2}].$$

Таким образом, две внешние оболочки ионов, наиболее существенные для определения искажения решетки, подвержены относительно сильному влиянию поля кристалла и несколько «расплываются».

Более сложно обстоит дело с  $4f$ -функциями. По сравнению с  $E_{4f}^0$  маделунговское поле сильное (первоначально представляет интерес учет лишь постоянного члена в потенциале, а эффекты расщепления можно впоследствии учесть по теории кристаллического поля). Но локализованность  $4f$ -функции обуславливает любопытную ситуацию в методе Петрашень, которую можно истолковать как проявление экранирования. Именно, максимум существенной части интерполирующей функции  $f_{4f} \sim r^{4/a} e^{-ar}$ , где  $a = \sqrt{2|E_{4f}^0 + A|}$ , на интервале  $r_1 \leq r \leq r_2$ , определяемый  $r_m = 4/a^2$  должен по существу метода лежать при  $r_m < r_1$ . В данном же случае многократного положительного иона (здесь  $4 = Z - N + 1$ ) и относительно малого  $a$  для довольно сильно локализованной  $4f$ -функции  $r_m$  получается далеко за максимумом  $f_{4f}^0$ . Тогда  $r_1$  приходится выбирать большим и деформирующее влияние поля решетки получается слабым. Приводимые здесь  $f_{4f}$  получены при выборе  $r_1 = 4,0$ ,  $r_2 = 5,0$ .

Рассчитанные с полученными функциями диамагнитные восприимчивости примесных ионов  $Ce^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  в  $CaF_2$  наряду с рассчитанными восприимчивостями свободных ионов приведены в табл. 2.

Эффекты анизотропии от  $4f$ -электрона в расчет не принимались. Под влиянием поля точечной решетки восприимчивость катионных примесей возрастает.

Таблица 2

$-\chi \cdot 10^6 \cdot$ моль $\cdot$ см $^{-3}$	Свободный ион	Ион в $CaF_2$
$Ce^{3+}$	34,5	42,6
$Eu^{3+}$	32,3	36,1

### ЛИТЕРАТУРА

1. Феофилов П. П., Изв. АН СССР. Сер. физ., **26**, 435 (1962).
2. Görlich P., Karras H., Kötz G., Lehmann R., Phys. Stat. Sol., **5**, 437 (1964); **6**, 277 (1964).
3. Ельяшевич М. А., Спектры редких земель, М., 1953.
4. Jørgensen C., Solid State Phys., **13**, 375 (1962).
5. Кристофель Н. Н., ФТТ, **5**, 2367 (1963).
6. Петрашень М. И., Иванова А. В., Вольф Г., Вестн. ЛГУ, № 10, 29 (1956).
7. Петрашень М. И., Абаренков И. В., Кристофель Н. Н., Вестн. ЛГУ, № 16, 7 (1960).
8. Кристофель Н. Н., Тюрксон Э. Э., Тр. Ин-та физ. и астроном. АН ЭССР, № 23, 216 (1963).
9. Осико В. В., ФТТ, **7**, 1294 (1965).
10. Братцев В. Ф., Дисс. канд. физ.-матем. наук ЛОМИ АН СССР, Л., 1964.
11. Freeman A., Watson R., Phys. Rev., **127**, 2058 (1962).

N. KRISTOFFEL, H. IHER

**Ce<sup>3+</sup> JA Eu<sup>3+</sup> LISANDIIOONIDE LAINEFUNKTSIOONIDE ARVUTUS  
KRISTALLIS CaF<sub>2</sub>**

On arvatud Ce<sup>3+</sup> ja Eu<sup>3+</sup> lisandiioonide 5p, 5s ja 4f elektronkihtide lainefunktsioonide radiaalosalad CaF<sub>2</sub> katioonsõlmes, arvestades Madelungi välja mõju. 5p ja 5s funktsioonidele mõjub kristalli väli suhteliselt tugevasti, põhjustades nende «laialivalgumise». 4f-elektronide puhul leiab aset «ekraneerimine», mistõttu nende lainefunktsioonid muutuvad vähe. On arvatud ka Ce<sup>3+</sup> ja Eu<sup>3+</sup> ionide diamagnetilised vastuvõtlikkused CaF<sub>2</sub> kristallis, mis on suuremad kui vabadel ioonidel.

N. KRISTOFFEL, H. IHER

**CALCULATION OF THE WAVE FUNCTIONS OF THE IMPURITY  
IONS Ce<sup>3+</sup> AND Eu<sup>3+</sup> IN CaF<sub>2</sub>**

The radial wave functions of 5p, 5s and 4f electrons of Ce<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> ions in CaF<sub>2</sub> crystal are computed, considering the action of Madelung field. For 5p and 5s functions the action of crystal field is relatively large, causing the expansion of wave functions. For 4f electrons there is an effect of "screening" and they are less deformed. The diamagnetic susceptibilities of these ions in crystal are also calculated. They are slightly greater than those of the free ions.

Ion	Orbitaal	Radiaalvõrrand
Ce <sup>3+</sup>	5p	$R_{5p} = \dots$
	5s	$R_{5s} = \dots$
Eu <sup>3+</sup>	5p	$R_{5p} = \dots$
	5s	$R_{5s} = \dots$

1. Kristoffel H. H. *Изв. АН СССР, Сер. физ.* 28, 128 (1967).  
 2. Kristoffel H., Iher H. *Phys. Stat. Sol.* 1, 257 (1964).  
 3. Kristoffel H. *Phys. Stat. Sol.* 1, 257 (1964).  
 4. Kristoffel H. *Phys. Stat. Sol.* 1, 257 (1964).  
 5. Kristoffel H., Iher H. *Phys. Stat. Sol.* 1, 257 (1964).  
 6. Kristoffel H., Iher H. *Phys. Stat. Sol.* 1, 257 (1964).  
 7. Kristoffel H., Iher H. *Phys. Stat. Sol.* 1, 257 (1964).  
 8. Kristoffel H., Iher H. *Phys. Stat. Sol.* 1, 257 (1964).  
 9. Kristoffel H., Iher H. *Phys. Stat. Sol.* 1, 257 (1964).  
 10. Kristoffel H., Iher H. *Phys. Stat. Sol.* 1, 257 (1964).

Издательство «Физматгиз»  
 Москва, 1968 г.