

**КВАНТОВАЯ ХИМИЯ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

УДК 539.193

**РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННЫХ $d-d$ -СПЕКТРОВ ОКСИДОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ЭФФЕКТИВНОГО
КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ В КЛАСТЕРНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ**

© 2000 г. М. Г. Разумов*, А. Л. Чугреев**

*Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва

**Государственный научный центр Российской Федерации

"Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

Российская академия наук, Высший химический колледж, Москва

Метод эффективного кристаллического поля (ЭКП) использован для вычисления основных и возбужденных состояний d -оболочек в оксидах переходных металлов первого ряда. В рамках указанного подхода проанализированы данные о спектрах оптического поглощения и спектрах энергетических потерь электронов. Расчеты выполнены в кластерном приближении. Кубические кластеры различного размера использованы для моделирования ионов переходных металлов в объеме кристаллов, на их поверхностях (100) и вблизи кислородных вакансий. Достигнуто хорошее согласие между вычислениями, выполненными для кластеров минимального размера и для ряда кластеров с размером от 27 до 125 атомов без какой-либо корректировки параметров. При учете влияния кулоновского поля кристалла за счет рассмотрения кластеров достаточного размера достигнуто соответствие с экспериментальными данными.

Электронная структура материалов, родственных оксидам переходных металлов (ОПМ), таких как сверхпроводящие купраты [1] и др., представляет значительный интерес. Согласно [2], тип низкоэнергетических возбужденных состояний материала является основой для отнесения оксида к одному из двух классов: диэлектрики Мотта-Хаббарда (ДМХ) в том случае, если возбуждения $d^n d^n \rightarrow d^{n+1} d^{n-1}$ со средней энергией U характеризуются наиболее низкими энергиями, или диэлектрики с переносом заряда, если низшими по энергии оказываются возбуждения $d^n \rightarrow L^{\uparrow} d^{n+1}$ со средней энергией Δ . Классификация, предложенная в [2], не исключает, однако, модельных представлений [3] о том, что электронные состояния ОПМ могут быть описаны как состояния ионного диэлектрика (подобного MgO или CaO), дополненные локальными мультиплетами d -электронов. При возбуждениях d^n -оболочек электроны не покидают соответствующий ион металла, а перераспределяются внутри его открытой d -оболочки. Эти возбуждения называются возбуждениями кристаллического поля (КП) и отвечают за оптический спектр ОПМ [3, 4]. Для того, чтобы вычислить $d-d$ -возбуждения КП, можно использовать кластерное приближение (т.е. рассмотреть одиночный ион переходного металла (ИПМ) и его ближайшее окружение). Для проведения квантово-химических вычислений в рамках этой общей постановки в литературе применяют

различные версии ab initio-методов, использующих приближение самосогласованного поля (ССП).

На разных стадиях расчета кластеров ОПМ возникают две проблемы. Во-первых, ab initio-методы могут применяться только к кластерам небольшого размера, и таким образом, корректность этого приближения не может быть проверена путем увеличения размера кластера. Во-вторых, метод SSP – плохое начальное приближение для изучения электронной структуры комплексов переходных металлов (КПМ). Проблема состоит в том, что приближение SSP размывает мультиплетную структуру свободного иона переходного металла, которая фактически сохраняется в КПМ [5]. Основное состояние КПМ не может быть представлено единственным детерминантом Слэтера, и потому должны быть учтены другие конфигурации. Разложение конфигурационного взаимодействия (КВ), использующее орбитали SSP в качестве базиса одноэлектронных состояний, сходится довольно медленно, что требует включения большого числа конфигураций. В то же время основная часть этих конфигураций необходима только для компенсации внутренних дефектов исходного приближения SSP.

Полуэмпирический метод эффективного кристаллического поля (ЭКП) [6], описывающий электронную структуру КПМ, является результатом попытки обосновать теорию кристаллического поля [7] с использованием левдиновского партионирования [6]. Метод ЭКП применялся к анализу $d-d$ -возбуждений ОПМ в кластерном приближе-

нии [8] с использованием кластеров минимального размера MO_6^{10-} и MO_5^{8-} для моделирования ионов переходных металлов в объеме и на поверхности кристалла. Было показано, что метод ЭКП может использоваться для интерпретации данных, полученных различными экспериментальными методами. Однако кластеры, использованные в [8], были слишком малы, и поэтому приходилось принимать некоторые специальные меры, чтобы имитировать влияние кулоновского поля остальной части кристалла (потенциал Маделунга). Для кластеров $MO_n^{2(n-1)-}$, рассмотренных в [8], было показано, что учет поля Маделунга необходим для корректного описания $d-d$ -спектров. Однако в [8] (как и в других работах, использующих кластеры минимального размера [9–11]), потенциал Маделунга был оценен с использованием формальных зарядов (± 2), приписанных ионам в решетке, хотя реальные атомные заряды существенно отклоняются от формальных значений [3]. Тем не менее, использование формальных зарядов кажется приемлемым и в *ab initio*, и в полуэмпирических расчетах минимальных кластеров, так как заряды на атомах кислорода, найденные в рамках указанных схем [8–11], были достаточно близки к -2 , чтобы оправдать вышеупомянутую оценку для потенциала Маделунга. Не было, однако, ясно, как эти результаты будут изменяться при увеличении размера кластера.

В настоящей работе мы учитывали в расчете столько атомов, сколько возможно, и явно вычисляли все величины, связанные с кристаллом. Этот подход позволил нам оценить все эффекты кристаллического окружения. Эффективные заряды на атомах, полученные из расчета кластеров большого размера, ближе к значениям в реальном кристалле; МО больших кластеров также, вероятно, ближе к зонным состояниям кристалла. Чтобы выяснять влияние размера кластера на расщепление d -уровней, мы, используя метод ЭКП, описанный ранее [6], и не предпринимая перепараметризации метода, вычислили электронную структуру для ряда кубических кластеров, представляющих из себя фрагменты оксидных кристаллов: $[M_{13}O_{14}]^{2-}$, $[M_{32}O_{32}]$ и $[M_{63}O_{62}]^{2+}$ ($3 \times 3 \times 3$, $4 \times 4 \times 4$ и $5 \times 5 \times 5$ атомов в кластере соответственно), где $M = Mn, Fe, Co$ и Ni . Также использовались кластеры $[M_{63}O_{61}]^{4+}$ для вычисления электронных мультиплетов ИПМ вблизи кислородной вакансии. Расщепление d -уровней было рассчитано для ИПМ, помещенных в центр кластеров (внутренний ион или ион вблизи кислородной вакансии) или в центре грани кубических кластеров (ион на поверхности (100) кристалла). Как и в [8], мы использовали полуэмпирические параметры резонансного взаимодействия металл–кислород β^{M-O} , полученные для того, чтобы описать $d-d$ -спектры ионов $[M(H_2O)_6]^{2+}$ и экспоненты Бёрнса для

d -орбиталей металла [12]. Ранее было показано, что стандартные значения экспонент атомных орбиталей кислорода удовлетворительно воспроизводят экспериментальную зависимость $10Dq$ от расстояния $Cu-O$, в ряду соединений Lp_2CuO_4 [13]. Мы также использовали значения параметров Рака B и C , характерные для свободных ионов.

Некоторые замечания касаются процедуры сопоставления энергий поверхностных состояний – расчетных и измеренных различными экспериментальными методами. Неопределенность здесь возникает в связи с тем, что даже для поверхностей, структура которых не изменяется радикально, межатомные расстояния все равно не равны в точности межатомным расстояниям в объеме кристалла, известным из рентгеноструктурного эксперимента. Аналогично, для оксидов, содержащих ян-теллеровские ИПМ: их геометрии искажены, и ближайшее окружение не является точно октаэдрическим. Тем не менее, все вычисления выполнены для значений межатомных расстояний, полученных из рентгенографического эксперимента и потому относящихся к объему кристалла.

Метод ЭКП, подробно описанный в [6], был тщательно оттестирован как на молекулярных комплексах [12], так и на оксидных кластерах [8, 13] малого размера и доказал свою применимость. Метод основан на разделении электронных переменных для d -оболочки и остальных электронов, которые названы электронами лигандов (l -электронами). В рамках этого метода можно показать, что электроны в d -оболочке описываются эффективным гамильтонианом, аналогичным стандартному гамильтониану теории кристаллического поля:

$$H_d^{eff} = \sum_{\mu\nu\sigma} U_{\mu\nu}^{eff} d_{\mu\sigma}^+ d_{\nu\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\eta} \sum_{\sigma\tau} (\mu\nu|\rho\eta) d_{\mu\sigma}^+ d_{\nu\sigma} d_{\rho\tau}^+ d_{\eta\tau}, \quad (1)$$

где вклад кулоновского взаимодействия электронов совпадает с таковым в свободном ионе, а эффективные одноэлектронные параметры $U_{\mu\nu}^{eff}$ содержат поправки как от кулоновского, так и от резонансного взаимодействия между d - и l -системами:

$$U_{\mu\nu}^{eff} = \delta_{\mu\nu} U_{dd} + W_{\mu\nu}^{ion} + W_{\mu\nu}^{cov},$$

$$W_{\mu\nu}^{ion} = \delta_{\mu\nu} \left(\sum_{i \in s, p} g_{\mu i} P_{ii} \right) + \sum_L Q_L V_{\mu\nu}^L, \quad (2)$$

$$W_{\mu\nu}^{cov} = - \sum_i \beta_{\mu i} \beta_{\nu i} \left(\frac{1 - n_i}{\Delta E_{di}} - \frac{n_i}{\Delta E_{id}} \right).$$

Здесь P_{ii} – диагональный матричный элемент одноэлектронной матрицы плотности *l*-системы; Q_L – эффективный заряд на атоме лиганда *L*, $V_{\mu\nu}^L$ – матричный элемент оператора потенциальной энергии *d*-электрона в поле единичного заряда, помещенного на атом лиганда *L*; n_i – число заполнения *i*-й МО лиганда ($n_i = 0$ или 1); $\Delta E_{di}(\Delta E_{id})$ – энергия, необходимая для переноса электрона из *d*-оболочки (с *i*-й МО) на *i*-ю МО (в *d*-оболочку); $\beta_{\mu i}$ – резонансный интеграл между μ -й *d*-орбиталью и *i*-й МО лиганда [6]. Согласно [6], оценки для энергетических знаменателей ΔE_{di} и ΔE_{id} в уравнении (2) имеют вид

$$\begin{aligned} \Delta E_{di} &= I_d - A_i - g_{di}, \\ \Delta E_{id} &= I_i - A_d - g_{di}, \end{aligned} \quad (3)$$

где I_d – потенциал ионизации *d*-оболочки, A_i – сродство к электрону *l*-системы, соответствующее помещению электрона на *i*-ю вакантную *l*-МО, g_{di} – кулоновское взаимодействие между электроном в *d*-оболочке и дыркой на *i*-й *l*-МО, I_i – потенциал ионизации, соответствующий удалению электрона с *i*-й заполненной *l*-МО, A_d – сродство *d*-оболочки к электрону.

Мы провели расчеты ряда кластеров ОПМ. Результаты расчета электронной структуры лигандов приведены в табл. 1. Распределение зарядов получено в рамках стандартного квантовохимического подхода, использующего полуэмпирический вариант ССП для расчета электронной структуры лигандов, который выполняется в рамках процедуры ЭКП. Видно, что вычисленные эффективные заряды на атомах значительно отличаются от формальных (0.8–1.05 против 2.0). Наблюдается слабая тенденция в сторону увеличения абсолютных значений зарядов при увеличении размера кластера. Очевидно, что источник различия между формальными и эффективными зарядами – делокализация электронов по зонам/орбитальям кристалла/кластера. Согласно оценкам [3], реальные заряды в кристалле КСl составляют ~50% от формальных. Наши вычисления для кластеров, образованных двухвалентными катионами металлов и анионами O^{2-} , дают аналогичные результаты.

Расщепление *d*-орбиталей характеризуется параметром $10Dq$. Рассчитанные значения $10Dq$ в зависимости от размера кластера приведены в табл. 2 в сравнении с имеющимися экспериментальными данными. Как и в случае эффективных атомных зарядов, эти величины также имеют определенную зависимость от размера кластера. Спин и симметрия основного состояния в объеме кристалла, найденные методом ЭКП, во всех случаях согласуются с экспериментальными данными [14]. Вычисленные энергии d^n -мультиплетов

Таблица 1. Рассчитанные значения зарядов на атомах для кластеров оксидов металлов различного размера (E – ширина запрещенной зоны, эВ)

Оксид	Атом	Размер кластера			E
		$3 \times 3 \times 3$	$4 \times 4 \times 4$	$5 \times 5 \times 5$	
NiO	Ni	0.82	0.82	0.85	11.82
	O	-0.80	-0.85	-0.84	
CoO	Co	0.86	-0.87	0.90	11.25
	O	-0.84	-0.89	-0.89	
FeO	Fe	0.92	0.94	0.96	10.61
	O	-0.89	-0.95	-0.96	
MnO	Mn	0.98	1.01	1.03	9.71
	O	-0.94	-1.01	-1.02	

Таблица 2. Рассчитанные значения $10Dq$ (эВ) для кластеров оксидов металлов различного размера

Оксид	Размер кластера			Опыт
	$3 \times 3 \times 3$	$4 \times 4 \times 4$	$5 \times 5 \times 5$	
NiO	1.04	0.90	0.87	0.85 [17]
CoO	1.03	0.93	0.90	1.00 [26]
FeO	1.15	1.07	1.04	1.20 [14]
MnO	0.90	0.86	0.84	–

для кластеров размера $5 \times 5 \times 5$ представлены в табл. 3–5 вместе с имеющимися экспериментальными данными. Способы установления соответствия между экспериментальными данными – спектрами оптического поглощения (СОП) и спектрами энергетических потерь электронов (СЭПЭ) – и вычисленными энергиями состояний детально описаны в [8]. Спектроскопия ОП исследует состояния в объеме кристалла, в то время как СЭПЭ чувствительна к поверхностным состояниям. Объемные состояния могут проявиться в СЭПЭ в том случае, когда максимумы огибающих нескольких поверхностных состояний близки к энергиям объемных состояний. Используя такой способ интерпретации СЭПЭ, в [8] удалось проинтерпретировать СЭПЭ на поверхности NiO, экспериментально измеренный в [15]. Тем не менее, некоторые проблемы остались нерешенными в [8].

Широко распространена точка зрения, что как СОП, так и СЭПЭ измеряют переходы между одними и теми же объемными состояниями NiO в диапазоне энергий 1.05–1.1 эВ. Тем не менее, расчеты ЭКП [8], выполненные на кластерах минимального размера, и экспериментальные СЭПЭ на чистой поверхности NiO [16] противоречат этому предположению. В действительности линия 1.05–1.1 эВ наблюдается в СЭПЭ на чистой поверхности NiO. Однако при адсорбции молекул NO

Таблица 3. *d-d*-Переходы в $5 \times 5 \times 5$ -кластерах NiO

Состояние	Расчет	СОП	СЭПЭ
${}^3A_{2g}(B), {}^3B_1(S), {}^2B_1(V)$	0.00	0.00	0.00
${}^3E(S)$	0.49		0.60 [16, 27]
${}^3E(V)$	0.52		
${}^3B_2(S)$	0.86		0.80 [15]
${}^3T_{2g}(B)$	0.87	0.85? [17]	
${}^3B_2(V)$	0.99		
${}^3A_2(S)$	1.02		1.05 [15]
${}^3A_2(V)$	1.09	1.13 [17]	
${}^3E(S)$	1.18		1.1 [16, 27]
${}^3E(V)$	1.33		
${}^3T_{1g}(B)$	1.48		1.4 [15]
${}^1A_1(V)$	1.81	1.95 [17]	
${}^1A_1(S)$	1.91		1.62 [16]
${}^1B_1(S)$	2.10		1.87 [16]
${}^1B_1(V)$	2.12		
${}^1E_g(B)$	2.12	2.15 [17]	
${}^1E(B)$	2.53		
${}^3A_2(S)$	2.55		2.75 [27]
${}^1E(V)$	2.56		
${}^3A_2(V)$	2.63		
${}^1B_2(S)$	2.86		2.90 [27]
${}^3E(S)$	2.86		
${}^1T_{2g}(B)$	2.92	2.75 [17]	
${}^1A_2(V)$	2.98		
${}^1B_2(V)$	3.00		
${}^3E(V)$	3.01		
${}^3T_{1g}(B)$	3.04	2.95 [17]	
${}^1A_2(S)$	3.03		3.10 [27]
${}^1A_1(S)$	3.26		3.25 [15]
${}^1A_{1g}(B)$	3.28	3.25 [17]	

Примечание. Символы (B), (S) и (V) относятся к иону металла в объеме кристалла, на поверхности и в объеме вблизи кислородной вакансии соответственно.

на поверхности Ni, эта линия расщепляется, чего не должно было произойти с объемным состоянием. Таким образом, показан составной характер этой поверхностной линии в СЭПЭ (детали см. в [8]). Расчеты [8] также обосновывают такую интерпретацию этой полосы. Однако причина появления слабой линии в СЭПЭ, наблюдаемой в [17], приблизительно при тех же значениях энергии, оставалась неясной. Очевидно, указанная линия не может отвечать состоянию иона Ni на поверхности, так как в этом случае ее нельзя было бы наблюдать в СОП. Первоначальное отнесение этой линии к разрешенному объемному переходу [17]

Таблица 4. *d-d*-Переходы в $5 \times 5 \times 5$ -кластерах CoO

Состояние	Расчет	Опыт
${}^3T_{1g}(B), {}^4A_2(S), {}^3A_2(V)$	0.00	0.00
${}^4E(S)$	0.03	0.05 [18]
${}^4E(V)$	0.07	
${}^4B_2(S)$	0.38	0.45 [18]
${}^4B_2(V)$	0.44	
${}^4E(S)$	0.68	0.85 [27]
${}^4T_{2g}(B)$	0.77	0.90–1.1 [26]
${}^4E(V)$	0.78	
${}^4B_1(S)$	1.26	
${}^4B_1(V)$	1.44	
${}^2A_1(V)$	1.53	
${}^2E_g(B)$	1.64	1.61 [26]
${}^2A_1(S)$	1.65	
${}^4A_{2g}(B)$	1.67	
${}^2E(V)$	2.08	2.03 [26]
${}^2B_1(S)$	2.11	2.05 [27]
${}^2E(S)$	2.14	
${}^2B_1(V)$	2.15	2.05 [26]
${}^4E(S)$	2.18	
${}^4E(V)$	2.25	
${}^2A_2(S)$	2.26	2.25 [27]
${}^2A_2(V)$	2.26	
${}^2T_{1g}(B)$	2.32	2.26–2.33 [26]
${}^2T_{2g}(B)$	2.35	
${}^2E(S)$	2.40	
${}^2B_2(S)$	2.42	
${}^2B_2(V)$	2.44	
${}^4T_{1g}(B)$	2.45	2.49–2.56 [26]
${}^2E(V)$	2.46	
${}^4A_2(S)$	2.62	
${}^2A_1(S)$	2.70	
${}^2E(S)$	2.75	
${}^2E(V)$	2.76	
${}^2A_1(V)$	2.79	
${}^4A_2(V)$	2.84	
${}^2A_2(S)$	2.86	
${}^2A_2(V)$	2.88	
${}^2T_{1g}(B)$	2.91	2.66 [26]
${}^2A_{1g}(B)$	2.93	
${}^2A_2(S)$	3.12	
${}^2A_2(V)$	3.19	
${}^2E(S)$	3.20	3.2 [27]

Примечание. В работе [26] использован метод СОП, в остальных – СЭПЭ.

находится в противоречии как с ее низкой интенсивностью, так и с результатами наших вычислений на кластерах минимального размера. Тем не менее, на основе проведенных в настоящей работе вычислений мы смогли провести отнесение линий 1.0–1.15 эВ в СОП. Наш расчет $5 \times 5 \times 5$ -кластеров NiO показывает, что ион Ni^{2+} , находящийся в объеме решетки, но имеющий рядом кислородную вакансию, имеет возбужденное состояние 3A_2 с требуемой энергией (~1.09 эВ). Мы предполагаем, что переход в это состояние и наблюдается в СОП [17].

Другой пример, хорошо изученный экспериментально, — CoO (табл. 4). В этом случае, как и в случае NiO, результаты вычислений для иона Co^{2+} в объеме кристалла не очень сильно отличаются для кластеров минимального размера и кластеров $5 \times 5 \times 5$. Однако для состояний иона Co^{2+} на поверхности при увеличении размера кластера значительно улучшается описание низкоэнергетических состояний, наблюдаемых в СЭПЭ высокого разрешения (СЭПЭВР) [18]. Согласно вычислениям и измерениям в [11, 18], самое низшее возбужденное состояние 4E имеет энергию 0.05 эВ. Это очень хорошо согласуется с вычислениями настоящей работы. В [8] энергия возбужденного состояния 4E была оценена в 0.45 эВ для минимального поверхностного кластера CoO_5^{8-} . Следует отметить, что замечательное согласие между нашими расчетами методом ЭКП и экспериментальными СЭПЭВР было достигнуто в настоящей работе за счет рассмотрения кластеров большего размера.

Подробных экспериментальных данных по состояниям поверхностных ионов и FeO и MnO в литературе не имеется. По этой причине мы сравнивали результаты наших вычислений для кластеров FeO и MnO с данными по ОП, описанными в [14, 19] (табл. 5, 6). Видно, что достигнуто приемлемое соответствие между рассчитанными и экспериментальными данными. Наши результаты для MnO согласуются с теорией [20] относительно положения уравнения состояния ${}^4T_g(G)$ в спектре иона Mn^{2+} в октаэдрическом кислородном окружении. Согласно приведенному в [20] анализу данных ЭПР, энергия этого состояния должна быть выше 1.7 эВ, что согласуется с нашими расчетами. Более подробное обсуждение теории [20] дано в работе [21]. Нам остается только добавить, что в случае ионов Mn^{2+} их спектр относительно слабо чувствителен к значению параметра $10Dq$. Он в большей степени определяется параметрами Рака (*B* и *C*) кулоновского взаимодействия между *d*-электронами.

Электронные состояния иона Fe^{2+} в оксиде железа(II) не могут быть легко определены вследствие значительной нестехиометрии последнего.

Таблица 5. *d-d*-Переходы в $5 \times 5 \times 5$ -кластерах MnO

Состояние	Расчет	СОП [14]
${}^6A_{1g}(B), {}^6A_1(S), {}^6A_1(V)$	0.00	0.00
${}^4A_2(V)$	2.82	
${}^4T_{1g}(B)$	2.92	2.9
${}^4E(V)$	2.93	
${}^4A_2(S)$	2.95	
${}^4E(S)$	3.09	
${}^4T_{2g}(B)$	3.30	
${}^4B_1(V)$	3.33	
${}^4E(V)$	3.33	
${}^4E(S)$	3.37	
${}^4B_1(S)$	3.39	
${}^4B_2(S)$	3.44	
${}^4B_2(V)$	3.45	
${}^4A_{1g}(B)$	3.45	3.5
${}^4E_g(B)$	3.45	3.5
${}^4A_1(V)$	3.45	
${}^4A_1(S)$	3.45	

Кристаллы вустита (Fe_xO) имеют значительный дефицит ионов железа; MgO, легированный Fe^{2+} , также проявляет существенную нестехиометрию в том смысле, что значительная часть ионов железа окислена до Fe^{3+} и занимает неоктаэдрические позиции в кристалле. Восстановительная обработка этих кристаллов переводит все ионы железа в форму Fe^{2+} . Однако значительная их часть остается в неизвестных кристаллографических позициях, что осложняет анализ спектров и установление соответствия с расчетами. Тем не менее, измерения СОП в [19] и результаты метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) [22] показывают, что значение параметра $10Dq$ составляет ~1.0 эВ. Похожий результат получен в [23], где соответствующее значение было оценено в ~1.25 эВ на основании СОП примесей Fe^{2+} в MgO. Наш расчет для $5 \times 5 \times 5$ -кластера FeO дает значение $10Dq = 1.04$ эВ, что согласуется с имеющимися экспериментальными данными, упомянутыми выше. В табл. 6 представлены данные по состояниям ионов Fe^{2+} в кластерах FeO в сравнении с имеющимися экспериментальными данными по СОП.

Теперь мы можем попытаться оценить влияние различий кристаллического окружения на расщепление *d*-уровней, анализируя различные теоретические доводы и экспериментальные данные. Согласно [14], параметры примесных ионов двухвалентных переходных металлов в MgO должны быть близки к параметрам ИПМ в их оксидах. Тем не менее они не обязаны совпадать с

Таблица 6. *d-d*-Переходы в $5 \times 5 \times 5$ -кластерах FeO

Состояние	Расчет	Состояние	Расчет
${}^5T_{2g}(B), {}^5E(S), {}^5E(V)$	0.00	${}^3E(V)$	2.60
${}^5B_2(S)$	0.13	${}^3E(S)$	2.61
${}^5B_2(V)$	0.21	${}^3T_{2g}(B)$	2.79
${}^5A_1(S)$	0.47	${}^3E(V)$	2.82
${}^5A_1(V)$	0.48	${}^3E(S)$	2.83
${}^5E_g(B)$	1.04	${}^1T_{1g}(B)$	2.85
${}^5B_1(S)$	1.14	${}^3B_2(S)$	2.85
${}^5B_1(V)$	1.37	${}^3B_1(V)$	2.85
${}^3E(V)$	1.68	${}^3B_1(S)$	2.85
${}^3T_{1g}(B)$	1.72	${}^1E(V)$	2.88
${}^3E(S)$	1.80	${}^3A_1(S)$	2.89
${}^3B_2(V)$	1.97	${}^3B_2(V)$	2.90
${}^1A_{1g}(B)$	2.02	${}^3A_2(S)$	2.92
${}^3B_2(S)$	2.11	${}^3E_g(B)$	2.94
${}^3T_{2g}(B)$	2.14	${}^3A_1(V)$	2.94
${}^3A_2(V)$	2.15	${}^1E(S)$	2.98
${}^3A_2(S)$	2.22	${}^3A_2(V)$	2.99
${}^3A_2(V)$	2.26	${}^3T_{1g}(B)$	3.00
${}^3A_2(S)$	2.29	${}^3E(S)$	3.14
${}^1A_1(V)$	2.42	${}^1E_g(B)$	3.19
${}^3E(S)$	2.44	${}^3E(V)$	3.21
${}^3E(V)$	2.46	${}^3E(S)$	3.25
${}^1A_1(S)$	2.56	${}^3E(V)$	3.30
${}^3T_{1g}(B)$	2.58		

Примечание. Для состояний ${}^5F_g(B)$, ${}^3T_{1g}(B)$ и ${}^3T_{1g}(V)$ методом СОП получены значения 1.2 [14], 2.64 [19] и 3.28 [19] соответственно.

ними. Причину можно легко определить с точки зрения теории ЭКП. Известно [8], что доминирующий вклад в ковалентную часть ЭКП ($W_{\mu\nu}^{cov}$) определяется виртуальным переносом электронов в *d*-оболочку с заполненной *t*-МО (в нашем случае это $O2p$ -зона/орбиталь кристалла/кластера). Их потенциал ионизации, который оказывает влияние на величину знаменателя в (3), чувствителен к деталям электронной структуры кристалла. Энергия зоны $O2p$ естественно зависит от того, является ли она зоной кристалла ОПМ или MgO. Другие слагаемые в знаменателе вряд ли так сильно чувствительны к составу кристалла.

Обычно считается, что энергия первого перехода в октаэдрически координированном примесном ионе Ni^{2+} в решетке MgO равна 0.99–1.00 эВ (см. [4]). Энергия этого перехода, которая может быть измерена относительно легко для низких концентраций примеси, также равняется $10Dq$. Однако наши расчеты для кластеров NiO, прове-

денные в связи с интерпретацией в [8] данных по СОП, приведенных в [17], показывают, что параметр $10Dq$ для NiO имеет несколько меньшее значение (~0.87–0.90 эВ). Возможная причина этого – различное расположение $O2p$ -зон в этих двух кристаллах. Действительно, согласно измерениям методом РЭС [24], энергия зоны $O2p$ в MgO на 1.0–1.5 эВ выше, чем в NiO. (Энергия фотона, излученного в переходе $O2p \rightarrow O1s$ (K_{α} -пелоса в РЭС) для MgO больше энергии аналогичного перехода в NiO на это значение.) Соответственно значения I_i и знаменатели ΔE_{id} меньше для кристалла MgO, чем для кристалла NiO. Этот фактор обуславливает увеличение параметра $10Dq$ в примесных ионах Ni^{2+} в MgO по сравнению с NiO.

Такой же вывод может быть получен в рамках примесной модели [25], согласно которой энергии линий в ионизационных спектрах соответствуют формуле, аналогичной (3). Влияние деталей электронной структуры кристаллической матрицы, очевидно, не может быть воспроизведено вычислениями, проведенными для минимальных кластеров, которые используются в литературе для представления как примесных ионов переходных металлов в решетках оксидов главной группы, так и для представления этих ионов в решетках их собственных оксидов. Состояния, локализованные на атомах кислорода в таких вычислениях, всегда одинаковы независимо от природы кристалла.

Таким образом, метод (ЭКП) позволяет проводить систематические вычисления кристаллического поля для различного лигандного окружения, которые позволяют получить важную информацию, касающуюся экспериментальных исследований электронной структуры ОПМ. При использовании метода ЭКП для расчета примесных ионов в кристаллах особенно важно позаботиться о правильном описании электронных состояний и электронных энергий лигандов (энергии кислородных зон для конкретного случая ОПМ). В настоящей работе это достигнуто путем рассмотрения кластеров ОПМ достаточного размера (до 125 атомов). В этом случае могут быть хорошо воспроизведены даже очень тонкие особенности состояний поверхностных ионов переходных металлов (как, например, 4E -состояние в CoO).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 96-03-32781 и № 96-03-32829). Авторы признательны А.А. Левину, И.А. Мисуркину, П.Н. Дьячкову, В.А. Тихомирову и А.В. Судакову за полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bednorz J.G., Müller K.A. // Z. Phys. B. 1986. В. 64. S. 189.

2. *Zaanan J., Sawatzky G.A.* // J. Allen. Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. P. 418.
3. *Harrison W.A.* Electronic structure and the properties of solids. San Francisco: Freeman, 1990.
4. *Morrison C.A.* Crystal Fields for Transition-Metal Ions in Laser-Host Materials. Berlin: Springer-Verlag, 1992.
5. *Soudackov A.V., Tchougréeff A.L., Misurkin I.A.* // Int. J. Quant. Chem. 1996. V. 58. P. 161.
6. *Soudackov A.V., Tchougréeff A.L., Misurkin I.A.* // Electron-Electron Correlation Effects in Low-Dimensional Conductors and Superconductors / Ed. by A.A. Ovchinnikov, I.I. Ukrainskii. Berlin: Springer-Verlag, 1991; *Судаков А.В.* Дие. ... канд. физ.-мат. наук. НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1992; *Soudackov A.V., Tchougréeff A.L., Misurkin I.A.* // Theor. Chim. Acta. 1992. V. 83. P. 389.
7. *Bethe H.* // Ann. Phys. 1929. V. 3. P. 133.
8. *Tchougréeff A.L.* // J. Mol. Catal. 1997. V. 119. P. 377.
9. *Bagus P.S., Wahlgren U.* // Mol. Phys. 1977. V. 33. P. 641. *Johansen H., Wahlgren U.* // Mol. Phys. 1977. V. 33. P. 651.
10. *Janssen G.J.M., Nieuwpoort W.C.* // Int. J. Quant. Chem. Quant. Chem. Symp. 1988. V. 22. P. 679; *Janssen G.J.M., Nieuwpoort W.C.* // Phys. Rev. B1988. V. 38. P. 3449.
11. *Stammler V.* // Proc. NATO Advanced Study Institute on Metal-Ligand Interactions: Structure and reactivity / Ed. by N. Russo, D.R. Salahub. Dordrecht; Boston; L.: Kluwer Acad. Publ., 1996. P. 473.
12. *Судаков А.В., Чугреев А.Л., Мисуркин И.А.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 1257; *Soudackov A.V., Tchougréeff A.L., Misurkin I.A.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 68. P. 1135; *Судаков А.В., Чугреев А.Л., Мисуркин И.А.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 1265; *Soudackov A.V., Tchougréeff A.L., Misurkin I.A.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 68. P. 1142.
13. *Чугреев А.Л., Мисуркин И.А.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 1048.
14. *Cox P.A.* Transition Metal Oxides. Oxford: Clarendon Press, 1992.
15. *Cox P.A., Williams A.A.* // Surf. Sci. 1985. V. 152. P. 791.
16. *Freitag A., Staemmler V., Cappus D. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 210. P. 10.
17. *Newman R., Chrenko R.M.* // Phys. Rev. 1959. V. 114. P. 1507.
18. *Haßel M., Kühlenbeck H., Freund H.-J. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 240. P. 205.
19. *Belazy K.W.* // J. Phys. Chem. Sol. 1977. V. 38. P. 671.
20. *Low W., Rosengartin G.* // Paramagnetic Resonance / Ed. by W. Low. N.Y.: Acad. Press, 1963. P. 314.
21. *Kuang X.-Y.* // Phys. Rev. B 1988. V. 37. P. 9719.
22. *Schedel-Niedrig Th., Weiss W., Schlögl R.* // Ibid. 1995. V. 52. P. 17499.
23. *Hjortrsberg A., Vallin J.T., Ham F.S.* // Ibid. 1988. V. 37. P. 3196.
24. *Anisimov V.I., Kuiper P., Nordgren J.* // Ibid. 1994. V. 50. P. 8257.
25. *Gunnarsson O., Schönhammer K.* // Ibid. 1985. V. 31. P. 4815.
26. *Pratt G.W., Coelho R.* // Phys. Rev. 1959. V. 116. P. 281.
27. *Gorschlüter A., Merz H.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 17293.