

А.О. Шийчук

Теоретичні розрахунки переходів f-d йонів Tb³⁺ в системі Sr₃Y₂(BO₃)₄:Tb³⁺ методами ab initio та DFT

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Розрахунки енергій переходів f-d і відповідних довжин хвиль у системі Sr₃Y₂(BO₃)₄:Tb³⁺ було здійснено методами HF, mp2 і mpw2p1p у програмному пакеті Gaussian09 із застосуванням псевдопотенціалів групи Штудгарт-Дресден та відповідних наборів базових функцій. Отримані значення енергій виявились дещо далекими від експериментальних. Однак, було показано, що енергії f-d переходів йонів Tb³⁺ у різних оточеннях у кристали будуть різними і ця різниця є відносно незначною, що відповідає експерименту. Можна зробити висновок про те, що описаний підхід можна застосовувати, але з використанням інших розрахункових методів та іншого – більш спеціалізованого – програмного забезпечення.

Ключові слова: лантаніди, тербій (III), люмінесценція, розрахунки, теорія.

Стаття поступила до редакції 07.03.2012; прийнята до друку 15.06.2012.

Вступ

Речовини типу Sr₃RE₂(BO₃)₄ (SREB, RE = Y, La), що домішковані йонами Yb³⁺, Er³⁺, відомі як потенційні лазерні матеріали [1, 2]. Під сучасну пору проводяться дослідження щодо застосування цих речовин, домішкованих йонами Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, як мікро- так і нанорозмірних люмінофорів [3, 4]. Відомо, що спектроскопові властивості йонів лантанідів залежать від їх координаційного оточення в комплексній сполуці чи в кристалі [5]. У випадку SREB є два можливих координаційних оточення, при чому вони є досить різними [6]. Йони Тербію (III) мають кілька характеристичних смуг поглинання в ультрафіолетовому діапазоні довжин хвиль, які відносять до переходів електрону з підрівня 4f на підрівень 5d (переходи/лінії f - d), а також переходи електронів всередині підрівня 4f (переходи/лінії f - f) [5]. І ті, і інші є чутливими до оточення [5]. Переходи f - f описуються досить складними функціями і потребують спеціальних підходів до моделювання, натомість переходи f-d можна відносно просто задати і змоделювати у загальнодоступних і неспеціалізованих програмних пакетах, одним з яких є Gaussian09 [7].

У даній роботі поставлено за мету встановити методами квантових розрахунків, яке з двох оточень у Sr₃Y₂(BO₃)₄ більш ймовірно займається йонами домішки, в даному випадку Тербію (III). Результати розрахунків необхідно порівняти із даними спектрофлюориметрії.

I. Теоретична частина

В основному стані йон Tb³⁺ має 6 неспарованих електронів і одну електронну пару на орбіталах підрівня 4f. Таким чином, система, яка складається тільки із даного йону у вакуумі, матиме сумарну мультиплетність, яка дорівнює 7. Якщо ж задати мультиплетність такої системи рівною 9, то отримаємо 8 неспарених електронів. Так як на орбіталах 4f є місце лише для семи неспарених електронів, то восьмому електрону із необхідністю доведеться опинитись на іншому підрівні. Маючи енергію основного стану із мультиплетністю 7 і збудженого із мультиплетністю 9, можна розрахувати різницю енергій і довжину хвилі відповідного переходу. Тут вступає в силу протиріччя – з одного боку, відомо, що електрон може переходити з підрівня 4f на підрівень 5d у випадку Тербію, і смуга поглинання такого переходу знаходиться в межах 240 – 260 нм, однак в йоні Tb³⁺ немає двох s-електронів, які є у атома Тербію, і відповідно, наступним за енергією, після підрівня 4f, буде підрівень 6s, а не 5d. Відповідно, заданий описаним вище способом стан із мультиплетністю 9 буде відповідати переходу f - s замість переходу f - d. У реальних умовах, зрозуміло, йон Тербію не є йоном із зарядом 3+ в чистому вигляді. Реальний ступінь йонізації буде значно меншим, в результаті чого йон Тербію міститиме валентні електрони, які і займуть, найімовірніше,

орбіталь 6s, забезпечивши таким чином той стан, коли найнижчою вільною орбітальною для потенційного переходу електрону з підрівня 4f буде орбіталь з підрівня 5d.

Щоби не ускладнювати систему молекулярними орбітальними (що призводить як до збільшення часу розрахунків, так і до деякої втрати детермінованості електронів на d - електрони та f - електрони через те, що в утворенні молекулярних орбіталей беруть участь всі електрони – хай навіть для f - електронів цей ефект проявляється незначною мірою), вплив оточення було симульовано множиною точкових зарядів, розміщених навколо центрального йона тербію (III) відповідно до кристалічної будови. Таким чином, всі електрони в такій системі належать до центрального йона (молекулярні орбіталі не утворюються за відсутності інших атомів чи йонів), натомість роль кристалічного поля виконує множина точкових зарядів, тобто враховуються лише кулонівські взаємодії.

Що ж стосується питання незайнятості 6s-орбіталі у випадку йона Tb³⁺, то вона буде розглянута пізніше із застосуванням в обрахунках йону Tb¹⁺, який насправді ніби не існує, хоча, з точки зору розрахунків, є системою, рівнозначною системі Tb³⁺, але із зайнятими орбітальними 6s. У даному ж випадку було застосовано найпростішу фізичну модель, тобто йон Tb³⁺ і множину точкових зарядів.

Дане дослідження є вступним і має на меті показати саму можливість застосування запропонованого методу до описаних вище цілей.

Важливим є застосування в розрахунках так званих псевдопотенціалів. Псевдопотенціалом називають деяку функцію, яка імітує присутність нехемічних електронів (електронів внутрішніх, невалентних підрівнів). В ідеальному випадку, електрони зовнішніх підрівнів перебуваючи в полі псевдопотенціалу, поведуться точно так, як ніби перебувають у полі невалентних електронів. Це дає вигоду у часі розрахунків. У випадку Тербію(III) система містить 62 електрони. Якщо замінити 28 із них псевдопотенціалом ($1s^2+2s^2+2p^6+3s^2+3p^6+3d^{10}$), то до обрахунків залишиться 34 електрони, що для найпростішого *ab initio* методу Хартрі-Фока означатиме скорочення часу розрахунків [8] приблизно в $(62/34)^4 \approx 11$ разів.

II. Експериментальна частина

Досліджувані зразки було синтезовано методом золь-гель Пекіні, описаним у попередній публікації [4]. Формули цих зразків наступні: Sr₃Y_{2-x}Tb_x(VO₃)₄ (x = 0,02; 0,6), що відповідає домішці Tb³⁺ в 1% і 30%. Розрахунки було здійснено програмним пакетом Gaussian09 [7] на розрахунковому кластері Varibal [9]. Записи спектрів збудження здійснено на спектрофлюориметрі Hitachi 4500 у діапазоні довжин хвиль 200 - 400 нм із реєстрацією емісії при 545 нм. Аналіз структуральних властивостей здійснювався методом порошкової X-променевої дифрактографії на апараті Bruker D8 Advance із наступним аналізом методом Рітфелда в програмному пакеті MAUD

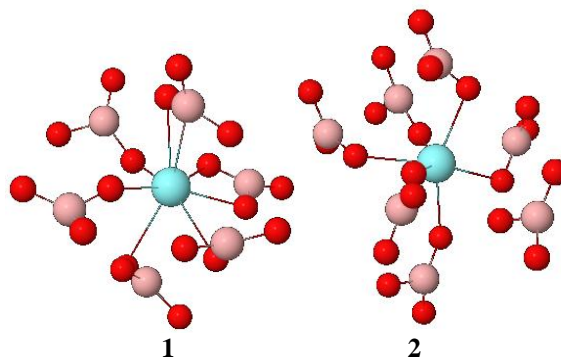


Рис. 1. Структури, використанні для утворення множини точкових зарядів радіусом 0,5 нм, оточення 1 і 2 відповідно (центральный атом – тербій).

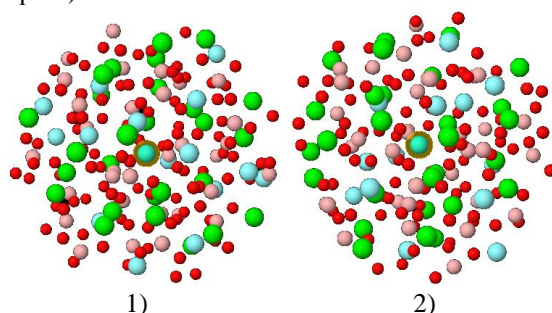


Рис. 2. Структури, використанні для утворення множини точкових зарядів радіусом 0,8 нм, оточення 1 і 2 відповідно (центральный атом – тербій).

[10]. Математичну обробку даних здійснено в програмному пакеті OriginPro 8.5 [11].

Для створення піддослідних систем застосовано дві множини зарядів, кожна з яких є сферою радіусом 0,3 або 0,8 нм, «вирізаною» із кристалічної структури так, щоб в центрі знаходився атом Y в координаційному місці 1 або 2 (рис. 1, 2), відповідно «оточення 1» та «оточення 2». Центральний атом замінювався на Tb, а решта атомів – на точкові заряди, а саме: O на -2, B на +3, Y на +3 і Sr на +2. Для Тербію (III) в кожному із оточень проводились розрахунки для двох станів – із мультиплетностями 7

Таблиця 1

Розраховані довжини хвиль та енергії переходів для різних методів (експериментальні довжини хвиль приписано до відповідних оточень згідно висновків з обрахунків)

Метод	Оточення 1		Оточення 2	
	Енергія переходу, eV	Довжина хвилі, нм	Енергія переходу, eV	Довжина хвилі, нм
HF	3,86	321	3,61	343
mp2	6,12	202	6,04	205
mpw2plyp	1,38	898	1,17	1059
експеримент	5,28	235	4,96	250

і 9 відповідно. Таким чином, отримано чотири системи, для яких було здійснено розрахунки Single Point і Population [12, 13] методами HF, mp2 і mpw2plyr [8]. У розрахунках застосовано напіврелятивістичний псевдопотенціал MWB28 групи Штутгарт-Дрезден [14].

III. Результати та обговорення

Отримані різними методами довжини хвиль переходу із стану із мультиплетністю 7 у стан із мультиплетністю 9 для йону Tb³⁺ в координаційних оточеннях 1 і 2 в Sr₃Y₂(BO₃)₄ наведено в табл. 1.

Як видно із даних у табл. 1, розраховані значення довжин хвиль значно відхиляються від експериментальних. Такий результат не є несподіваним, так як застосовані розрахункові методи мають низку недоліків. З іншого боку, в усіх трьох наведених прикладах довжина хвилі переходу атома в оточенні 1 є меншою довжини хвилі переходу атома в оточенні 2, що відповідає експерименту. Тобто, важливий висновок є таким, що застосування такої моделі (один атом-емітер + симуляція близького оточення) є виправданим, хоча сама методика моделювання потребує подальшого вдосконалення. Також звідси випливає, що оточення є різними не лише геометрично, але і хімічно, і різниця відбивається на спектроскопічних властивостях йону домішки у відповідному оточенні. Отже, є можливість розрізнити, яке із координаційних місць є більш «привабливим» під час займання одного із них йонами домішки. Так, попередньо можна стверджувати, що при малих кількостях домішки займається більш привабливе місце, а при більших кількостях зростає ймовірність займання домішкою і іншого координаційного місця теж, що відбивається на спектрах збудження – в спектрі зразка із 30% домішки чітко видно два основних піки переходів f-d, тоді як в спектрі зразка із 1% домішки – лише один.

Експериментально невідомо, яке саме з оточень відповідає за яку із довжин хвиль. Відомо тільки, що цих оточень є два, і що при малих концентраціях домішки переважає один максимум у спектрі збудження (235 нм), а при більших кількостях домішки цих максимумів стає два (235 і 250 нм), що приводить до висновку: одне із оточень є преферованим і займається атомами домішки з більшою ймовірністю, а менш префероване займається тільки при більших кількостях домішки. Це питання є окремою темою для досліджень. З розрахункової точки зору цю гіпотезу перевірити складно, так як треба було б розрахувати і порівняти абсолютні сумарні енергії двох систем з домішками в оточенні 1 або в оточенні 2. Такі розрахунки мусять бути проведені для масиву реальних атомів із застосування оптимізації геометрії (так як впровадження призведе до змін кристалічної структури і ці зміни слід змодельювати, інакше дослід не має сенсу). Такі дослідження вимагають значно більше часу процесора і спеціалізованого програмного забезпечення, однак не є неможливими і плануються.

Окремим питанням є застосування масивів зарядів різних радіусів. Для методу HF збільшення цього радіусу призвело до гірших результатів (порівнюючи результати для масивів радіусами 0,5 і 0,8 нм). Це може означати, що лише відносно близьке оточення має вплив на люмінесцентні властивості. Так, процеси перенесення енергії між йонами лантаноїдів відбуваються при відстанях між донором та акцептором не більших, ніж 0,4 нм [15].

Одним із суттєвих недоліків є неврахування зміни положень атомів оточення із заміною Y на Tb, які мають суттєво відмінні радіуси [16] – відповідно, впровадження домішки призведе до зміни положень атомів найближчого оточення, а як максимум – вимірів елементарної чарунки в цілому кристалі. Така гіпотеза підтверджується результатами аналізу параметрів чарунки методом Рітфелда (за даними X-променевої дифрактографії) – параметри чарунки змінюються залежно від кількості домішки. Зміни, однак, не є значними і знаходяться близько до межі похибки, що свідчить про те, що зміни структури носять скоріше локальний характер (змінюється близьке оточення йону домішки).

Висновки

Застосовані методи розрахунків є досить простими (не враховують низку важливих явищ) і в цілому не призначені для розрахунків f - електронних систем. Так, метод HF враховує лише кулонівські взаємодії і не враховує ані кореляцію, ані обмін, ані релятивістичні ефекти. Відповідно, не було отримано достатньо надійних розрахункових результатів, що точно відповідають експерименту. Метод mp2 враховує кореляцію, але лише як поправку до HF, і теж не враховує обміну і не є релятивістичним. Метод mpw2plyr враховує обмін і кореляцію, і також не є релятивістичним. Спроба застосувати релятивістичну електронну густину в цьому методі закінчилась абсурдним розміщенням атомів на орбіталах, що свідчить про недопрацювання в самому програмному забезпеченні або в його складових. У цілому можна зробити висновок про те, що методи ab initio є застосовними до f-електронних систем, однак застосувати їх потрібно із відповідною обережністю, а також вживати найновіших методів і спеціалізованого програмного забезпечення, якщо від результатів вимагається достатня точність і надійність результатів.

Завданнями для подальших досліджень можуть бути:

1. Знайти спосіб точного опису деформацій, створених вкоріненням домішки (попередньо відомо, що, як мінімум, змінюються параметри чарунки).
2. Провести аналогічні обчислення із Tb¹⁺.
3. Застосувати інші програмні пакети та більш спеціалізовані методи.

Шийчук А.О. – аспірант кафедри неорганічної та фізичної хімії.

- [1] H.F. Zhou, G.F. Wang. Acta Opt. Sin. 30(12). 3627 (2010).
- [2] Y. Zhang, G.-F. Wang, Z.-B. Lin, L.-Z. Zhang. J. Synth. Cryst. 39, 23 (2010).
- [3] T.-W. Kuo, T.-M. Chen. J. Lumin. 130(3), 483 (2010).
- [4] A.A. Shyichuk, S. Lis. J. Rare Earth – in press (2011).
- [5] K. A. Gschneidner, J.-C. G. Bünzli, V. K. Pecharsky. Elsevier (2007).
- [6] G. Y. Zhang, Y. Li. Red. Phys. Inorg. Chem. 36(4), (2005).
- [7] http://www.gaussian.com/g_prod/g09.htm.
- [8] D. Young. Wiley (2001), ISBN: 978-0-471-33368-5.
- [9] http://www.cyf-kr.edu.pl/uslugi_obliczeniowe/?a=baribal.
- [10] L. Lutterotti, M. Bortolotti, G. Ischia, I. Lonardelli, H.-R. Wenk. Z. Kristallogr. Suppl. 26, 125 (2007).
- [11] <http://originlab.com>.
- [12] http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/k_population.htm.
- [13] http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/k_sp.htm.
- [14] M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss. J. Chem. Phys. 90, 1730 (1989).
- [15] O.L. Malta. J. Non-Cryst. Solids, 354(42–44), 4770 (2008).
- [16] R.D. Shannon. Acta Cryst. A32, 751 (1976).

A.O. Shyichuk

Theoretical Computations of f-d Transitions of Tb³⁺ Ions in Sr₃Y₂(BO₃)₄:Tb³⁺ Via *ab initio* and DFT Methods

Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

The computations of energies of f-d transitions and respective wavelengths in Sr₃Y₂(BO₃)₄:Tb³⁺ were performed via HF, mp2 and mpw2plyp methods in Gaussian09 software package using Stuttgart-Dresden pseudopotentials and appropriate basis sets. The obtained energy values are in significant difference with the experimental ones. It was shown, that for Tb³⁺ ions in different coordination surrounds the energies of f-d transitions are different. The energy differences are rather small and this fact agrees with experiment. It means that the described approach is useful however some other computational methods and more sophisticated software should be used.

Keywords: lanthanides, terbium (III), luminescence, calculations, theory.