

PACS: 62.50.+p

В.Г. Бутько, В.А. Волошин, А.А. Гусев, Т.Н. Шевцова

ВЛИЯНИЕ СВЕРХВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА Sm_2O_3

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: voloshin@host.dipt.donetsk.ua

Статья поступила в редакцию 6 ноября 2003 года

Произведен расчет электронной плотности (ЭП) в каждой точке ячейки Sm_2O_3 с помощью модифицированного метода Томаса–Ферми при различном давлении: от атмосферного до давления, во много раз превосходящего достижимое экспериментально. Это позволило сделать выводы о перераспределении ЭП, об увеличении валентности, об изменении магнитных свойств данного вещества.

Введение

У веществ, основу которых составляют редкоземельные ионы, спектральные свойства определяются электронной конфигурацией $4f$. Если экспериментальные данные для этих веществ получены при атмосферном давлении и низкой температуре, то они прекрасно согласуются с теоретическими расчетами. Происходит это потому, что при таких условиях конфигурация $4f$ в достаточной мере изолирована от окружения. Для данного, наиболее простого случая, разработана подробная теория. Нужно заметить, что этот случай не настолько уж легок при сравнении эксперимента и теории. Так, для конфигурации $4f^2$ общее число состояний 91, а для $4f^7$ – 3432. Самое незначительное нарушение изоляции резко увеличивает число состояний, причем уже не совсем ясной природы. При повышении давления дело резко осложняется, хотя принципиально последовательное усложнение теоретических расчетов достаточно очевидно. Должно быть учтено электрон-фононное взаимодействие, влияние всевозрастающего кристаллического поля, превращение электронного движения в вибронное, наличие промежуточного состояния и т.д. [1]. Все эти сложные теоретические построения должны сравниваться с еще более сложными и тонкими экспериментами, проводимыми при всевозрастающем давлении. До сих пор эксперимент для редкоземельных веществ ограничивался 400 kbar. Хотя в спектре проявляется много новых состояний и он на современном этапе до конца не расшифровывается, все же видно, что основные его черты определяются изначальной

4f-конфигурацией. Будет приложено много усилий, пока спектры редкоземельных веществ при этих давлениях будут расшифрованы.

Однако нам хотелось хотя бы в самой грубой форме перескочить через указанные сложности и представить, что произойдет с редкоземельными веществами, когда сжатие их во много раз превысит то, что достижимо в эксперименте. Этому и посвящена данная работа, служащая продолжением [2].

О методе и пределе его корректного применения

Электронная плотность играет ключевую роль в понимании природы химической связи. Ее распределение наглядно иллюстрирует взаимодействие различных структурных элементов в кристалле. Предложенный в [3] модифицированный статистический метод дает возможность непосредственно, без промежуточного расчета волновой функции находить самосогласованное распределение валентной ЭП, что позволяет обходиться без громоздких квантовомеханических вычислений, требующих значительных вычислительных ресурсов.

ЭП в таком подходе находится как реакция на действующий в системе эффективный потенциал $V(\mathbf{r})$. В первом порядке теории

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{\tilde{k}^3(\mathbf{r})}{6\pi^2} \Theta(\tilde{k}^2) - \frac{\Theta(\tilde{k}^2)}{4\pi^3} \tilde{k}^2(\mathbf{r}) \int \frac{j_1[2\tilde{k}(r)|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|]}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^2} [V(\mathbf{r}') - U(\mathbf{r})] d\mathbf{r}'. \quad (1)$$

Здесь $\Theta(x)$ – функция Хевисайда; $j_1(x)$ – сферическая функция Бесселя; $U(r)$ – произвольный потенциал, его специальный выбор обеспечивает быструю сходимость рядов;

$$\tilde{k}^2 = k^2 - 2U(\mathbf{r}). \quad (2)$$

Параметр \tilde{k} (2) близок по смыслу к фермиевскому импульсу и определяется числом валентных электронов в элементарной ячейке. Легко видеть, что первый член в (1) отвечает модели Томаса–Ферми по отношению к $U(r)$, а второй – описывает поправки к нему, связанные с коротковолновой компонентой потенциала. Потенциал $V(\mathbf{r})$ складывается из суперпозиции псевдопотенциалов ионных остовов, кулоновского и обменно-корреляционного взаимодействий:

$$V(\mathbf{r}) = V_{PS}(\mathbf{r}) + \int \frac{p(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{XC}[p(\mathbf{r})]. \quad (3)$$

Следует заметить, что использование ионных псевдопотенциалов в расчетах электронной структуры твердых тел при высоких давлениях имеет естественные границы применимости. А именно атомные остовы должны оставаться неперекрывающимися. Следовательно, рассматриваемые степени сжатия не должны превосходить таковых, при которых межатомные расстояния становятся меньшими или равными сумме соответствующих ионных радиусов.

При построении неэмпирических, нормосохраняющих псевдопотенциалов в [4] ионные радиусы вычисляли отдельно для каждого значения углового момента по формуле $R_l = \frac{r_{\max}}{c_l}$, где r_{\max} определяет положение максимума первой внешней, по отношению к остову, валентной оболочки иона в полноэлектронном расчете, а коэффициенты c_l (типичные их значения 1.5–2.5) представлены в табл. 1 работы [4]. В качестве ионного радиуса могут использоваться средние значения R_l . Выполненные нами оценки для самария и кислорода приводят к следующим величинам: $R_{\text{Sm}} = 0.92$ а.е. и $R_{\text{O}} = 0.37$ а.е. Таким образом, минимальное допустимое межатомное расстояние Sm–O (максимальная степень сжатия), при котором подобного рода расчеты имеют смысл, порядка 1.3 а.е. или ~ 0.7 Å. При давлении, достигаемом в лабораториях, расстояние между ионами, связанными химической связью, можно сократить не более чем на 10–15%. В расчетах, используемых в настоящей работе, это расстояние изменяется от 2.352 Å (при атмосферном давлении) до 1.408 Å (при допуске в 0.7 Å). Таким образом, термин «сверхвысокие давления», вынесенный в заглавие, вполне оправдан. В расчете учитываются электронные конфигурации $4f, 5s, 5p, 6s$ для самария и $2s, 2p$ для кислорода. В результате расчета можно получить ЭП в каждой точке элементарной ячейки, а затем – карту распределения этой величины на любом срезе. В некоторых случаях возможно достаточно корректно разделить все количество электронов между ионами, входящими в элементарную ячейку, получив, таким образом, ионные ячейки. Весь объем делится на достаточно малые объемы (достаточно малые для того, чтобы считать, что ЭП одинакова по всему микрообъему), и каждый такой микрообъем приписывается тому иону, расстояние от которого до центра этого микрообъема короче, чем соответствующее расстояние от какого-либо другого иона. Ясно, что сумма электронов, заключенная в этих ионных ячейках, даст общее число электронов, участвующих в расчете. А разность числа электронов данного атома и числа электронов в соответствующей ячейке даст заряд ячейки, т.е. компоненту ионной связи в общей химической. Однако часть электронов, определяющая ковалентный вклад в общую связь, будет по-прежнему входить в ионную ячейку. Границы этих ячеек на линиях между одинаковыми ионами определяются строго, а на линиях между разнородными ионами – с тем большей некорректностью, чем выше ЭП вблизи середины рассматриваемого расстояния.

О структуре кристалла Sm_2O_3

Расчет распределения ЭП в последовательно сжимаемой структуре Sm_2O_3 является продолжением подобных расчетов с такими редкоземельными окислами, как PrO_2 [2] и EuO . Считается, что в первом соединении празеодим четырехвалентный, а во втором – европий двухвалентный. Самарий же в Sm_2O_3 , как достаточно точно установлено, является трехвалентным. Ионы

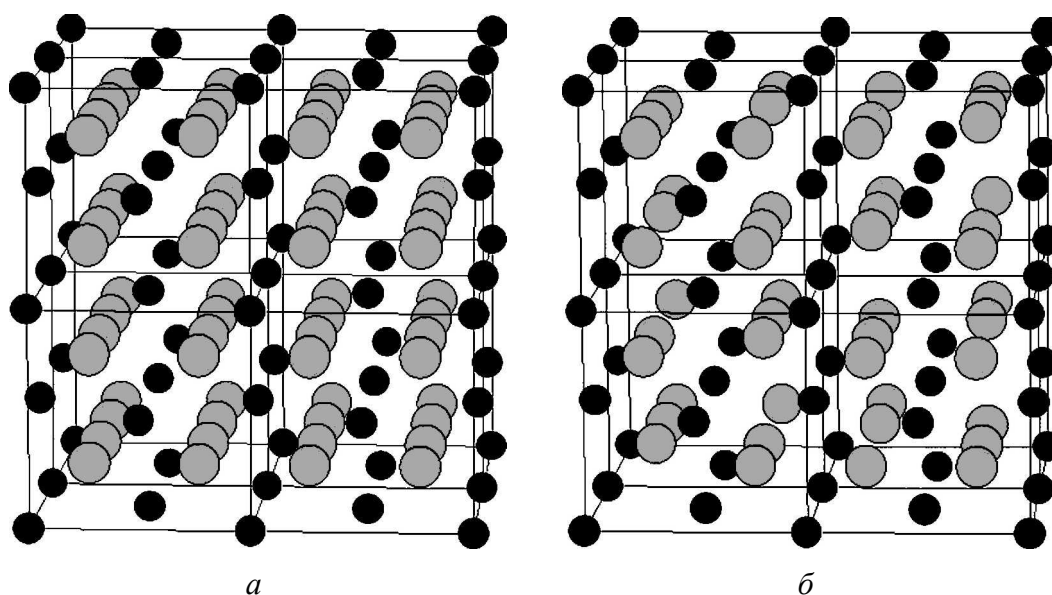


Рис. 1. Сравнение флюоритной структуры PrO_2 (а) и структуры Sm_2O_3 (б)

Pr^{4+} , Eu^{2+} , Sm^{3+} имеют следующие $4f$ -конфигурации: $4f^1$, $4f^7$, $4f^5$. Все три соединения характеризуются кубической сингонией, но если первые два имеют простые кристаллические ячейки – типа флюорита и поваренной соли, то кристаллическая ячейка Sm_2O_3 содержит 80 ионов и описывается таким образом [5]: это структура, которая отличается от флюоритной тем, что из каждых четырех мест для ионов кислорода заняты только три (сравните рис. 1,а и б).

Основные изменения при сжатии

Как показали исследования влияния давления на электронную структуру PrO_2 и EuO , а также (как далее будет видно) Sm_2O_3 , основным изменением при очень сильном сжатии является перенос электронов от ионов металла к иону кислорода. Настоящий расчет, как указывалось выше, может определить только число электронов, переходящих от металла к кислороду, и не дает возможности определить характеристики этих электронов. Порядок переноса в зависимости от свойств электронов определяется порядком нарастания орбитальной энергии «внешних» электронных оболочек иона металла. Из табл. 1 следует, что для иона самария этот порядок таков: $6s \rightarrow 4f \rightarrow 5p \rightarrow 5s$.

Таблица 1

Орбитальная энергия E_{nl} внешних электронных оболочек [6]

| Электронное состояние | E_{nl} , hartrees |
|-----------------------|---------------------|
| $6s$ | -0.168028 |
| $4f$ | -0.582449 |
| $5p$ | -1.020888 |
| $5s$ | -1.746022 |

Таблица 2

**Сопоставление электронной структуры иона Sm
с рассчитанным ионным вкладом в химическую связь**

| Валентность | Электронная конфигурация | $d(\text{Sm-O})$, Å | Заряд, e |
|-------------|--------------------------|----------------------|------------|
| 3 | $4f^5 5s^2 5p^6 6s^0$ | 2.352 | 0.9 |
| 4 | $4f^4 5s^2 5p^6 6s^0$ | 2.068 | 1.9 |
| 5 | $4f^3 5s^2 5p^6 6s^0$ | 1.862 | 2.9 |
| 6 | $4f^2 5s^2 5p^6 6s^0$ | 1.693 | 3.9 |
| 7 | $4f^1 5s^2 5p^6 6s^0$ | 1.545 | 4.9 |
| 8 | $4f^0 5s^2 5p^6 6s^0$ | 1.413 | 5.9 |

Сопоставление данных табл. 1 и результатов расчета заряда при различных степенях сжатия приводит к выводам, представленным в табл. 2: для того, чтобы «оторвать» все пять электронов конфигурации $4f$ от иона самария и «передать» их кислороду, необходимо изменить длину их химической связи от 2.352 Å (при атмосферном давлении) до 1.413 Å (при высоком). При этом, однако, требуется сделать некоторые пояснения.

1. Общепринято считать, что в соединении Sm_2O_3 при атмосферном давлении металл трехвалентный. Насколько это корректно, разбиралось в предыдущей публикации [2]. В настоящей работе это принимается за основу. Проведенный расчет показывает, что в данных условиях заряд самария равен $0.9e$. Поэтому валентный вклад должен составлять $2.1e$.

2. Принимается, что величина валентного вклада при дальнейшем сжатии не изменится.

О магнитных свойствах

На основании табл. 1 [6] и расчетов была получена табл. 2. С одной стороны, глядя на нее, становится ясно, что под влиянием сжатия $4f$ -конфигурация трехзарядного иона самария последовательно теряет все свои 5 электронов. С другой стороны, известны расчеты Ван Флека для соединений с такими конфигурациями, блестяще совпадающие с экспериментом [7]. Конечно, отсюда вовсе не следует, что магнитные свойства изучаемого объекта должны совпасть с данными Ван Флека. Этого не произойдет потому, что расчеты Ван Флека в неявной форме основывались на допущении того, что $4f$ -конфигурацию можно считать полностью изолированной от окружения. В рассматриваемом случае это не допустимо. Уже при давлении, достижимом в лабораторных условиях, такая изоляция в значительной степени нарушается. Резко увеличивается влияние кристаллического поля, и образуется вибронная связь с окружением [8]. В этом случае магнитный момент уже определяется некоторым молекулярным комплексом. Таким образом, настоящая модель является весьма интересным объектом для построения теории, объясняющей изменения магнитных свойств с увеличением степени сжатия (с проявлением электронно-колебательного взаимодействия и резкого усиления влияния кристаллического поля).

Об изменении ЭП при сжатии

Из табл. 3 видно, что объемы ячеек кислорода и самария очень близки и таковыми остаются при сжатии. Но соотношение числа электронов в этих объемах меняется: в ячейке самария их становится все меньше, а в ячейке кислорода – все больше. Электронная плотность N/V в обеих ячейках увеличивается, но из-за преимущественного роста электронной плотности вблизи кислорода к моменту исчезновения последнего электрона $4f$ -конфигурации электронные плотности обеих ячеек уравниваются.

Таблица 3

Характеристики ионных ячеек Sm_2O_3

| Постоянная решетки, Å | Объем ячейки, Å ³ | | Число электронов | |
|-----------------------|------------------------------|--------|------------------|------|
| | Sm | O | Sm | O |
| 10.850 | 16.025 | 15.841 | 15.26 | 6.49 |
| 9.765 | 11.692 | 11.543 | 14.36 | 7.09 |
| 8.680 | 8.201 | 8.103 | 13.24 | 7.84 |
| 7.595 | 5.500 | 5.440 | 11.81 | 8.79 |
| 6.510 | 3.457 | 3.424 | 10.11 | 9.93 |

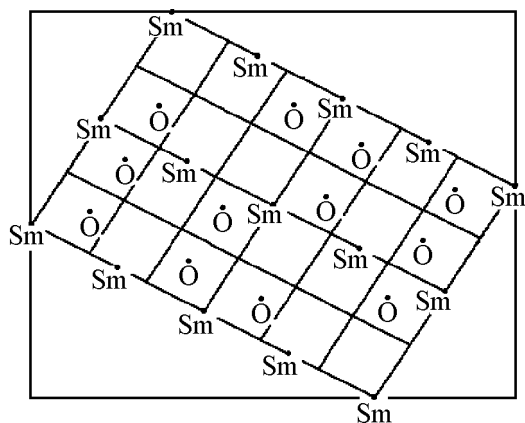


Рис. 2. Плоскость (011) для Sm_2O_3

В настоящей работе ЭП относили к различным элементам структуры. Выше определяли среднюю ЭП для ионных ячеек самария и кислорода. Затем рассчитывали изменение ЭП на поверхности определенной плоскости (в данном случае для плоскости (011), представленной на рис. 2). На рис. 3,а показано распределение ЭП для несжатого (а) и предельно сжатого (б) образцов. И, наконец, анализировали изменения ЭП вдоль прямых, соединяющих ближайшие одноименные и разноименные ионы (рис. 4).

Рис. 3 показывает, что ЭП равномерно охватывает отдельные группы атомов, создавая большие молекулярные комплексы. Если до сжатия (рис. 3,а) картину определяли параллельные ряды ионов самария с максимальной плотностью, то на рис. 3,б из-за выравнивания плотностей появляются перпендикулярные им ряды ионов кислорода с такой же плотностью. Ввиду пересечения параллельных и перпендикулярных рядов рисунок становится более сложным.

Следует отметить характерную особенность распределения ЭП на прямой, связывающей два ближайших иона самария (рис. 4,а). Как было показано выше, ЭП ячейки самария по мере сжатия возрастает в три раза. В то же время максимальное значение ЭП на этой линии, которое, по-видимому,

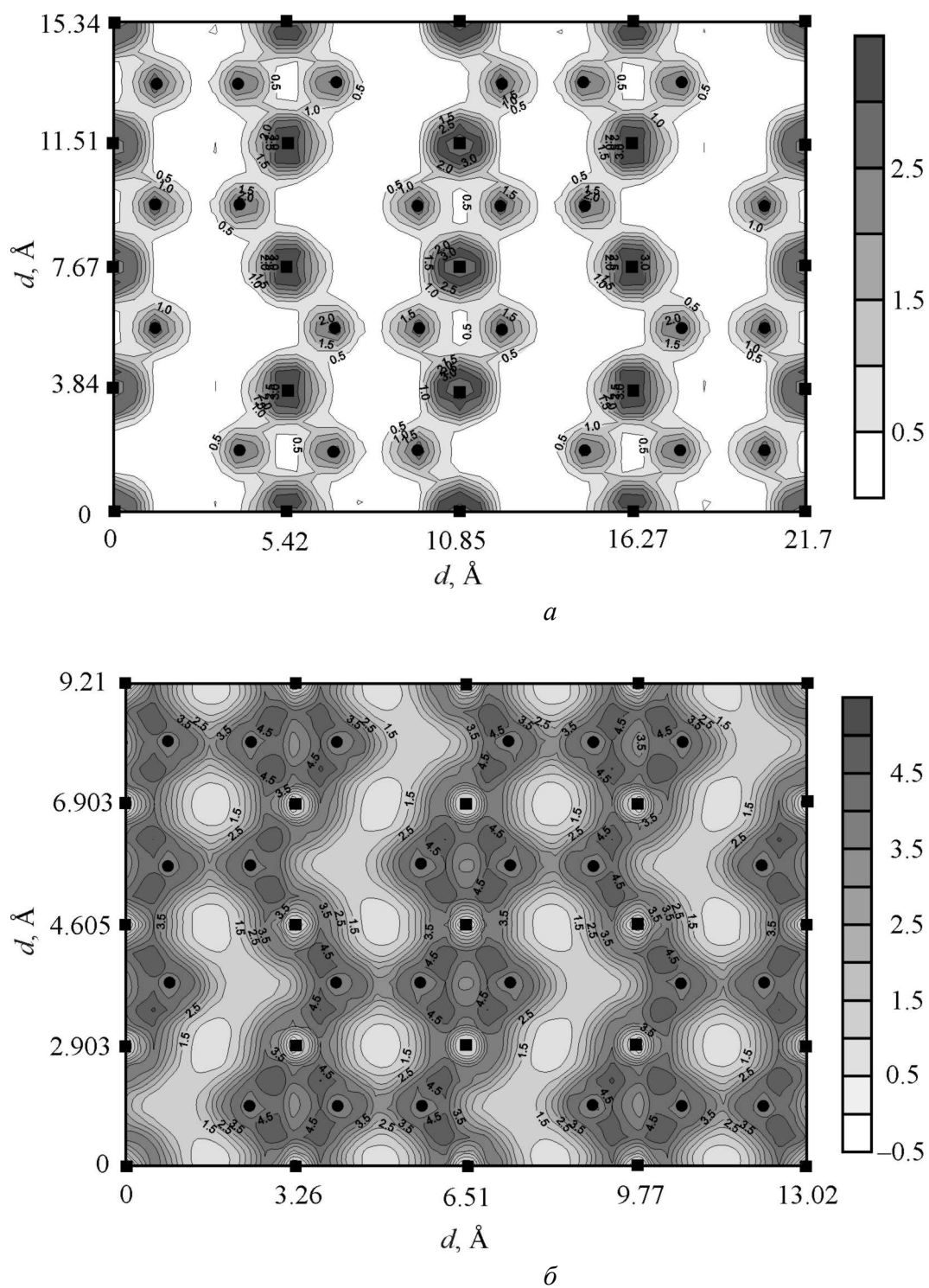


Рис. 3. Распределение электронной плотности на плоскости (011) для Sm_2O_3 с параметрами ячейки $a = 10.85 \text{ \AA}$ (a) и $a = 6.51 \text{ \AA}$ (б): ■ – Sm, ● – O

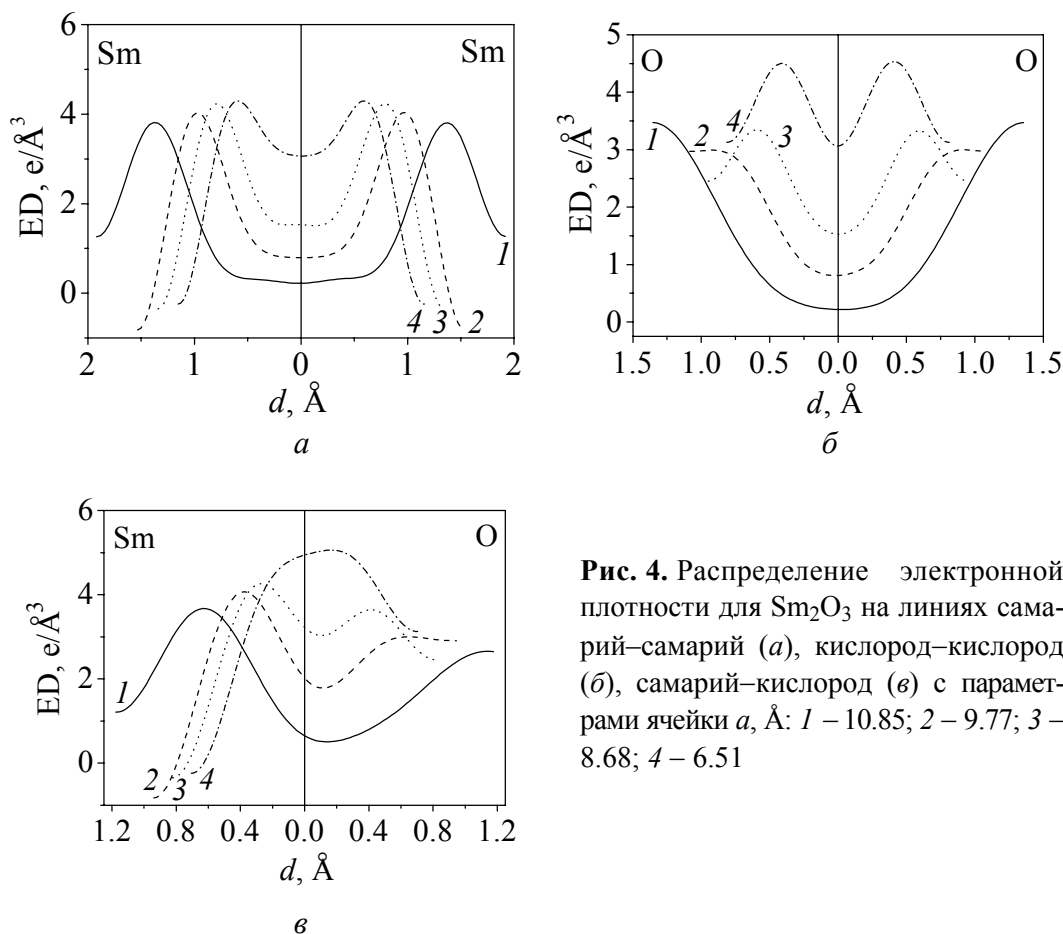


Рис. 4. Распределение электронной плотности для Sm_2O_3 на линиях самарий–самарий (а), кислород–кислород (б), самарий–кислород (в) с параметрами ячейки a , Å : 1 – 10.85; 2 – 9.77; 3 – 8.68; 4 – 6.51

определяет трудноизменяемую величину отталкивания двух ионов, остается почти постоянной. Это говорит о том, что повышение ЭП ионной ячейки самария происходит за счет выравнивания ЭП по всему объему ячейки. По-видимому, величина отталкивания этих двух ионов не может быть преодолена, если имеется возможность, во-первых, увеличить плотность на периферии ячейки, а, во-вторых, удалить часть электронов в полупустую ячейку кислорода. Можно заметить, что расстояние между ионами кислорода приближается к 1.2 Å , т.е. к длине связи в молекуле кислорода.

Выводы

1. Валентность иона самария в Sm_2O_3 изменяется от (3+) до (8+).
2. Количество электронов $4f$ -конфигурации уменьшается от 5 до 0.
3. Предполагается, что магнитный момент основного состояния, согласно методу расчета Ван Флека, последовательно принимает значения (в магнетонах Бора): $0.84 \rightarrow 2.68 \rightarrow 3.62 \rightarrow 3.58 \rightarrow 2.54 \rightarrow 0.0$ (без поправки на всеувеличивающееся влияние внешних конфигураций).
4. При сжатии максимум ЭП смещается от самария к кислороду, что приводит к выравниванию плотностей вокруг этих атомов и к образованию в кристаллической ячейке слоев электронного газа.

1. В.А. Волошин, ФТВД **13**, № 2, 23 (2003).
2. В.Г. Бутько, В.А. Волошин, А.А. Гусев, ФТВД **13**, № 1, 19 (2003).
3. И.М. Резник, Электронная плотность в теории свойств основного состояния кристалла, Наукова думка, Киев (1992).
4. G.V. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schluter, Phys. Rev. **B26**, 4199 (1982).
5. Т. Пенкаля, Очерки кристаллохимии, Химия, Ленинград (1974).
6. A.D. McLean, R.S. McLean, Atomic Data and Nuclear Data Tables **26**, 197 (1981).
7. М.А. Ельяшевич, Спектры редких земель, Гостехиздат, Москва (1953).
8. В.А. Волошин, ЖЭТФ **90**, 1336 (1986).

V.G. Boutko, V.A. Voloshin, A.A. Gusev, T.N. Shevtsova

EFFECT OF SUPERHIGH PRESSURE ON Sm_2O_3

Electron density (ED) at every point of Sm_2O_3 cell has been calculated by a modified Thomas–Fermi method for different pressure: from the atmospheric one to a pressure that is many times higher than that one attained experimentally. It has been concluded that there are electron-density redistribution, an increase in valency, and changes in magnetic properties of the substance.

Fig. 1. Comparison of fluorite PrO_2 structure (a) and Sm_2O_3 structure (b)

Fig. 2. (011) plane in Sm_2O_3

Fig. 3. Electron density distribution on (011) plane for Sm_2O_3 with cell parameters $a = 10.85 \text{ \AA}$ (a) and $a = 6.51 \text{ \AA}$ (b): ■ – Sm, ● – O

Fig. 4. Electron density distribution for Sm_2O_3 on samarium–samarium (a), oxygen–oxygen (b), samarium–oxygen (c) lines with cell parameters a , \AA : 1 – 10.85; 2 – 9.77; 3 – 8.68; 4 – 6.51