

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

УДК 541.20

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АНТИМОНИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ КАК ФУНКЦИИ ИХ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

*Абулхаев В. Д., Кутюлин С. А., Абдусалымова М. Н.,
Смирнова Е. Г.*

Методом модельно-статистического прогноза на ЭВМ моделируются физико-химические свойства антимонидов редкоземельных элементов состава $\text{Э}_5\text{Sb}_3$ сначала в приближении электронного строения атомов исходных элементов, а затем в приближении электронного строения атомов в соединении. Полученные расчетными методами физико-химические свойства антимонидов редкоземельных элементов заданного состава (плотность, температура плавления, характеристическая температура Дебая, коэффициент термического расширения, магнитный момент) удовлетворительно коррелируют с экспериментально определенными затем свойствами этих соединений (максимальная ошибка 10–11 отн. %).

Путь компьютерного моделирования физико-химических свойств соединений бинарного состава редкоземельных элементов на основании электронного строения отдельных атомов исходных элементов и электронного строения этих же атомов в конденсированном состоянии соединения был указан в [1–3]. Постановка задачи состояла в следующем. Можно ли сначала априори, определив возможность существования соединений состава Ln_5Sb_3 на основании расчета [4], предсказать физико-химические свойства этих соединений из электронного строения атомов элементов, а затем, синтезировав соединения данного состава [5] и определив на основании структурных исследований [6] карты распределения энергии валентных электронов атомов РЗЭ и сурьмы уже в соединении, найти методом [2, 3] уже уточненные значения физико-химических свойств моделируемых соединений, а затем сравнить их с результатами экспериментальных исследований физико-химических свойств этих соединений, определяемых по методике [7, 8].

В табл. 1 приведены значения коэффициентов Чебышева, описывающих полином Чебышева, энергию электронных полос валентных электронов как отдельных атомов, так и атомов в соединении состава Ln_5Sb_3 , карты распределения которых представлены на рис. 1, 2. Для описания физико-химических свойств как функции «информационных» коэффициентов¹ Чебышева ранее [1] были получены решающие правила для расчета бинарных соединений РЗЭ с произвольным числом атомов анионной подрешетки, что позволяло априори рассчитать свойства антимонидов любого состава, а затем методом [2, 3] уточнить свойства этих антимони-

¹ «Информационными» коэффициентами Чебышева называются такие коэффициенты Чебышева, определяемые компьютерным моделированием, которые являются необходимыми и достаточными для описания искомой физико-химической функции. Значение эффективного магнитного момента μ в магнетонах Бора вычислялось по формулам работы [1] только для случая А.

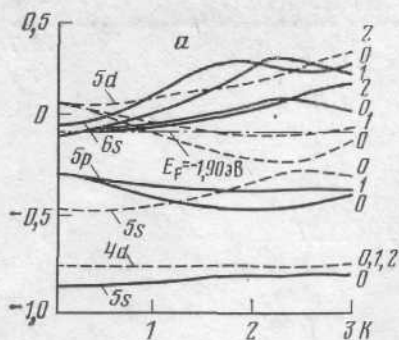
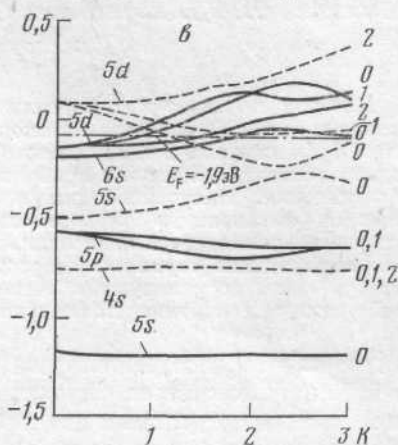
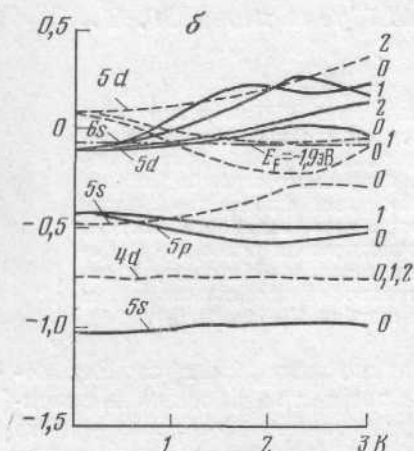


Рис. 1. Карты распределения электронных полос антимоидов неодима (а) ($Nd - 5d_0^{0,01} d_1^{0,01} d_2^{0,03}$, $Sb - 5s^2 5d_0^{1,90} d_1^{3,06}$), самария (б)

($Sm - 6s^{0,015} d_0^{0,24} d_1^{0,06} d_2^{0,21}$, $Sb - 5s^2 5d_0^{1,86} d_1^{2,62}$)

и гадолиния (в) ($Ga - 6s^{0,97} 5d_0^{0,06} d_1^{0,21} d_2^{0,95}$, $Sb - 5s^2 5d_0^{1,96} d_1^{1,85}$), характеризующихся

высоким значением ионности поляризационных связей (табл. 5). Сплошные линии — атомы лантаноида, пунктирные — атомы сурьмы, штрихпунктирная — положение энергии Ферми E_F в эВ; величина энергии валентных электронов как функция квазимпульса k представлена в а. е. м., т. е. $0,1E = 2,72$ эВ; d -полосы атомов сурьмы в отличие от d -полос атомов лантаноида содержат значительную примесь p -состояний, как это следует из характера изменения энергии этих полос с величиной квазимпульса



дов, получив решающие правила с аргументами для атомов в соединении, как показано ниже:

А (в свободном состоянии). Плотность, $г \cdot см^{-3}$: если $X_{17} \leq -0,07$, то: $D = -15,66X_{10} - 0,227X_{24} + 7,47$. При этом X_{24} соответствует составу пниктида, т. е. равно 0,6.

Т. пл., $^{\circ}C$: если $X_{17} \leq -0,07$, то: $T = 109\,000X_9 - 187,07X_{15} + 35,97X_{23} + 1373$. При этом для атомов сурьмы в свободном состоянии $X_{23} = -2,04$ есть значение энергии Ферми.

Характеристическая температура Дебая, $^{\circ}K$: если $X_{17} \leq -0,07$, то: $\theta_D = -654,9X_2 + 12,27X_{23} - 97,35X_{14} - 3908,0X_{12} - 797,34X_5 - 382,57X_{18} + 203,9$.

Коэффициент термического расширения, $KTR \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$: если $X_{17} \leq -0,07$, то: $KTR = -15,87X_{14} + 191,9X_3 + 5,92$.

Б (в химическом соединении). Плотность, $г \cdot см^{-3}$: $D = 3,23X_4 + 74,58X_1 + 7,80$.

Т. пл., $^{\circ}C$: $T = -1214,48X_1 + 1482,32$.

Характеристическая температура Дебая, $^{\circ}K$: $\theta_D = -490,10X_2 + 198,66$.

Коэффициент термического расширения, $KTR \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$: $KTR = -83,99X_{14} - 21,24$, где X_{14} для соединений исследуемого пниктида, соответственно, неодима, самария, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия равны: $-0,382$; $-0,386$; $-0,380$; $-0,388$; $-0,396$; $-0,402$. Результаты расчета и экспериментального определения физико-химических свойств антимоидов РЗЭ по методике [6–8]. Табл. 2, 3 иллюстрируют тот факт, что физико-химические свойства индивидуальных химических соединений зависят как от электронного строения атомов элементов исходных веществ, так и от электронного строения атомов в соединении, т. е. от способа

Значения коэффициентов Чебышева X_i для свободных атомов РЗЭ и атомов в соединениях $\text{Э}_5\text{Sb}_3$

| Элемент | s-подуровень | | | d_0 -подуровень | | | d_1 -подуровень | | |
|---------|--------------|--------|--------|-------------------|--------|--------|-------------------|--------|--------|
| | X_1 | X_2 | X_3 | X_4 | X_5 | X_6 | X_7 | X_8 | X_9 |
| Nd | -0,080 | 0,015 | -0,003 | 0,052 | -0,005 | 0,000 | 0,037 | -0,003 | 0,00 |
| | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,004 | 0,001 | -0,001 | 0,121 | -0,017 | 0,002 |
| Sm | -0,033 | 0,006 | -0,002 | 0,098 | -0,014 | 0,002 | 0,095 | -0,013 | 0,000 |
| | 0,101 | -0,014 | 0,002 | -0,044 | 0,009 | -0,003 | 0,080 | -0,010 | 0,001 |
| Gd | -0,210 | 0,039 | -0,009 | -0,063 | 0,013 | -0,003 | -0,059 | 0,013 | -0,003 |
| | -0,114 | 0,022 | -0,006 | 0,035 | -0,003 | -0,001 | 0,027 | -0,001 | -0,001 |
| Tb | -0,090 | 0,017 | -0,003 | 0,041 | -0,003 | 0,000 | 0,033 | -0,003 | 0,000 |
| | -0,142 | 0,027 | -0,007 | 0,002 | 0,002 | -0,002 | -0,019 | 0,006 | -0,003 |
| Dy | -0,133 | 0,025 | -0,005 | -0,040 | 0,007 | -0,002 | -0,039 | 0,007 | -0,002 |
| | -0,174 | 0,032 | -0,008 | -0,072 | 0,014 | 0,004 | -0,078 | 0,016 | -0,004 |
| Ho | -0,155 | 0,029 | -0,006 | 0,000 | 0,002 | 0,000 | 0,000 | 0,002 | 0,000 |
| | -0,203 | 0,038 | -0,009 | -0,031 | 0,009 | -0,003 | -0,037 | 0,010 | -0,004 |

| | d_2 -подуровень | | | E_F , эВ | | d_2 -подуровень | | | E_F , эВ |
|----|-------------------|----------|----------|------------|----|-------------------|----------|----------|------------|
| | X_{10} | X_{11} | X_{12} | X_{13} | | X_{10} | X_{11} | X_{12} | X_{13} |
| Nd | -0,048 | 0,009 | -0,003 | -1,77 | Tb | -0,015 | 0,003 | 0,000 | -1,22 |
| | 0,017 | -0,001 | -0,001 | -1,90 | | -0,082 | 0,016 | -0,004 | -2,18 |
| Sm | 0,030 | -0,003 | 0,000 | 0,27 | Dy | -0,056 | 0,011 | -0,003 | -2,04 |
| | -0,008 | 0,004 | -0,002 | -1,90 | | -0,105 | 0,020 | -0,005 | -2,72 |
| Gd | -0,017 | 0,022 | -0,005 | -3,54 | Ho | -0,054 | 0,011 | -0,003 | -2,50 |
| | -0,046 | 0,011 | -0,003 | -1,90 | | -0,105 | 0,021 | -0,005 | -3,26 |

| | s-подуровень | | | $p_0(d_0)$ -подуровень | | | $p_1(d_1)$ -подуровень | | |
|----|--------------|----------|----------|------------------------|----------|----------|------------------------|----------|----------|
| | X_{14} | X_{15} | X_{16} | X_{17} | X_{18} | X_{19} | X_{20} | X_{21} | X_{22} |
| Sb | -0,386 | 0,069 | -0,016 | -0,110 | 0,017 | -0,002 | -0,036 | 0,04 | 0,000 |

Примечание. Верхняя строка у элемента относится к свободным атомам, а нижняя к атомам в соединении.

Таблица 2

Результаты расчета по моделям А и Б значений плотности и температуры инконгруэнтного плавления антимоидов состава $\text{Э}_5\text{Sb}_3$ и сопоставление их значений с результатами эксперимента

| Э | Эксперимент | | Теоретические приближения А и Б | | | |
|----|-------------|------|---------------------------------|-------|-------|-------|
| | D | T | D_A | D_B | T_A | T_B |
| Nd | 7,67 | 1640 | 8,22 | 7,74 | 1631 | 1482 |
| Sm | 7,89 | 1250 | 7,00 | 7,96 | 1249 | 1360 |
| Gd | 8,87 | 1645 | 9,30 | 8,73 | 1634 | 1620 |
| Tb | 8,88 | 1650 | 7,71 | 9,07 | 1528 | 1654 |
| Dy | 9,14 | 1675 | 8,34 | 9,00 | 1463 | 1693 |
| Ho | 9,32 | 1680 | 8,31 | 9,27 | 1768 | 1729 |

Примечание. Максимальная ошибка между теорией и экспериментом не более 12 отн.%. Инконгруэнтное плавление соединений приводит к лучшему описанию процесса плавления моделью А, а плотности моделью Б. Плотность определялась пикнометрическим методом при 25° С, температура разложения на высокотемпературном термодетекторе ВДТА с точностью 5—8 отн. %.

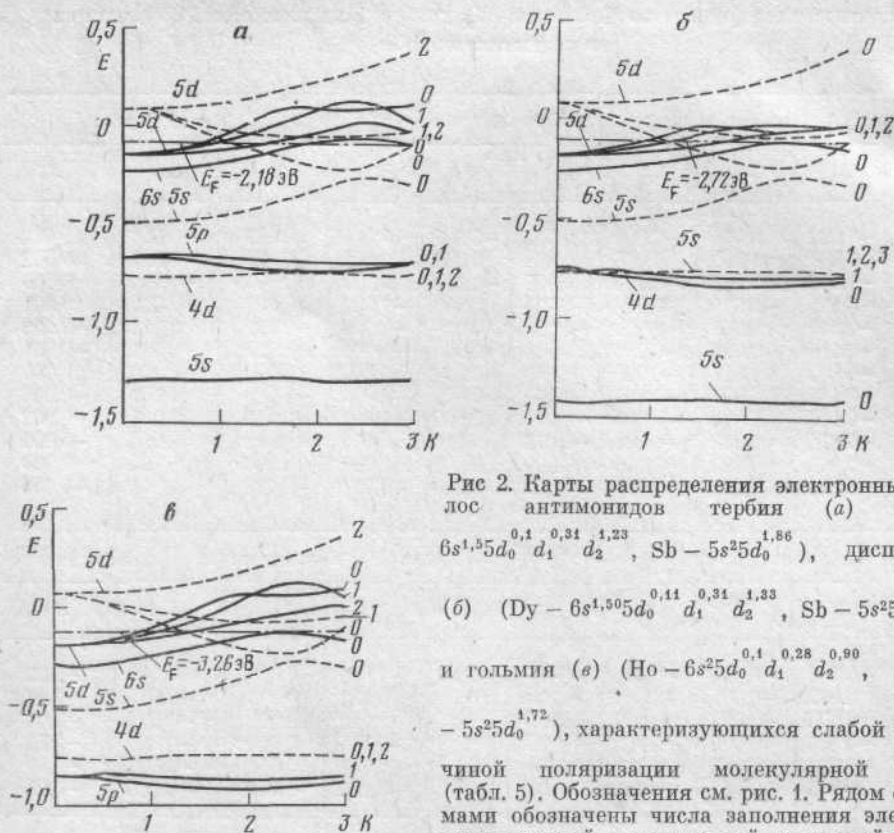


Рис 2. Карты распределения электронных полюсов антимонидов тербия (а) ($Tb - 6s^{1,2}5d_0^{0,1} d_1^{0,31} d_2^{1,23}$, $Sb - 5s^25d_0^{1,86}$), диспрозия (б) ($Dy - 6s^{1,5}5d_0^{0,11} d_1^{0,31} d_2^{1,33}$, $Sb - 5s^25d_0^{1,70}$) и гольмия (в) ($Ho - 6s^25d_0^{0,1} d_1^{0,28} d_2^{0,90}$, $Sb - 5s^25d_0^{1,72}$), характеризующихся слабой величиной поляризации молекулярной связи (табл. 5). Обозначения см. рис. 1. Рядом с атомами обозначены числа заполнения электронов уровней и подуровней валентной зоны со значениями магнитных квантовых чисел для подуровней 0, 1, 2

Таблица 3

Результаты расчета по моделям А и Б значений характеристической температуры Дебая, КТР, эффективного магнитного момента антимонидов и сопоставление их значений с результатами эксперимента

| э | Эксперимент | | | Теоретические приближения А и Б | | | | |
|----|-------------|------|-------|--|-----|------------------|-------------|-------|
| | θ_D | КТР | μ | $\theta_D^A \approx \theta_D^B \approx \text{КТР}_A$ | | КТР _Б | μ_A [1] | |
| Nd | 198 | 10,5 | 3,45 | 217 | 198 | 11,5 | 10,7 | 3,84 |
| Sm | — | 11,7 | — | 217 | 206 | 11,7 | 11,2 | 2,6 |
| Gd | 188 | 10,9 | 8,46 | 198 | 188 | 10,3 | 10,8 | 8,00 |
| Tb | 187 | 11,4 | 9,42 | 206 | 185 | 11,5 | 11,4 | 9,27 |
| Dy | 184 | 12,0 | 10,4 | 199 | 184 | 11,1 | 12,0 | 10,02 |
| Ho | 178 | 12,5 | 10,27 | 201 | 180 | 10,9 | 12,5 | 10,19 |

Таблица 4

Значения основных параметров валентной зоны (эВ), полученных для соединений антимонидов типа $\text{Э}_5\text{Sb}_3$

| Характеристика | По Бриллюэну | Nd_5Sb_3 | Sm_5Sb_3 | Gd_5Sb_3 | Tb_5Sb_3 | Dy_5Sb_3 | Ho_5Sb_3 |
|----------------------------------|---------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Ширина s-полосы Sb | $L_1 - \Gamma_1$ | 5,71 | 5,98 | 6,24 | 6,24 | 6,53 | 6,53 |
| Щель между s- и p-полосой сурьмы | $L_2 - L_1$ | 1,09 | 1,36 | 1,09 | 1,09 | 1,09 | 0,82 |
| Ширина p-полосы сурьмы | $\Gamma_{15} - L_3$ | 3,81 | 4,08 | 4,08 | 4,08 | 4,08 | 4,08 |
| Ширина d-полосы лантаноида | $\Gamma_{15} - L_2$ | 8,16 | 8,16 | 8,16 | 8,43 | 8,43 | 8,43 |
| Занятая часть d-полосы Ln | $L_4 - \Gamma_3$ | 4,90 | 4,08 | 7,62 | 6,80 | 8,43 | 7,34 |
| Занятая часть валентной полосы | $E_F - \Gamma_3$ | 0,27 | 1,09 | 1,90 | 2,18 | 2,18 | 1,90 |
| | $E_F - \Gamma_1$ | 11,15 | 11,42 | 11,42 | 11,42 | 11,15 | 10,61 |

Примечание. Значения энергии Ферми E_F в эВ для антимонидов приведены в табл. 1.

Результаты вычисления степени ионности: $i_{\text{мол}} = 1 - \exp(-0,18 \Delta X_{\text{Э-Sb}})$,
 где $\Delta X = x_{\text{Э}} - x_{\text{Sb}}$ разность электроотрицательностей, вычисляемых по формулам
 $x_{\text{Sb}} = s + d + 1/2$ и $x_{\text{Э}} = s + d_2/2$ работы [9]

| Соединение | $i_{\text{мол}}$ | $x_{\text{Sb}}/x_{\text{Sb}}^*$ | Z | $\Delta x_{\text{Э-Sb}}$ | Соединение | $i_{\text{мол}}$ | $x_{\text{Sb}}/x_{\text{Sb}}^*$ | Z | $\Delta x_{\text{Э-Sb}}$ |
|---------------------------------|------------------|---------------------------------|------|--------------------------|---------------------------------|------------------|---------------------------------|------|--------------------------|
| Nd ₅ Sb ₃ | 0,80 | 3,03/3,03 | 6,96 | 3,01 | Tb ₅ Sb ₃ | 0,18 | 2,43/2,30 | 3,86 | 1,06 |
| Sm ₅ Sb ₃ | 0,73 | 2,81/2,90 | 6,48 | 2,70 | Dy ₅ Sb ₃ | 0,14 | 2,35/2,28 | 3,70 | 0,93 |
| Gd ₅ Sb ₃ | 0,32 | 2,43/2,48 | 5,81 | 1,47 | Ho ₅ Sb ₃ | 0,14 | 2,36/2,28 | 3,72 | 0,91 |

Примечание. $x_{\text{Sb}}^* = 2,2 + 0,149 \cdot Z \cdot i_{\text{мол}}$. Величина 2,2 в точности равна электроотрицательности Sb⁵⁺, а величина Z — числу электронов в s-d(p)-полосах сурьмы антимонидов (рис. 1, 2). Первые три антимонида обладают значительной величиной поляризации связей молекул лантаноид — сурьма.

химической связи (табл. 4, 5), но не зависят от вида преобразования типа химической связи, что по-существу является результатом сохранения принципа суперпозиции и неприводимых представлений, лежащих в фундаменте квантовой механики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Куголин С. А., Котюков В. И. Ж. неорган. материалы, 1979, т. 15, № 1, с. 96.
2. Куголин С. А., Котюков В. И., Комарова С. Н., Смирнова Е. Г. Ж. физ. химии, 1980, т. 54, № 1, с. 35.
3. Куголин С. А., Смирнова Е. Г., Комарова С. Н. Там же, 1982, т. 56, № 11, с. 2789.
4. Куголин С. А., Котюков В. И. Ж. физ. химии, 1978, т. 52, № 4, с. 918.
5. Самсонов Г. В., Абдусаламова М. Н., Дроздова С. В., Гуценко Т. Г. В кн.: Тугоплавкие соединения редкоземельных элементов. Душанбе: Изд-во АН ТадССР, 1973, с. 7-28.
6. Самсонов Г. В., Абдусаламова М. Н. Антимониды. Душанбе: Донши, 1977.
7. Сирота Н. С., Чижевская С. Н. В сб.: Физика и физико-химический анализ. М.: Госстройиздат, 1957, с. 185.
8. Францевич И. Н. В сб.: Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов, вып. 3. Киев: Изд-во АН УССР, 1956, с. 30.
9. Куголин С. А. В сб.: Электронное строение и физико-химические свойства тугоплавких соединений и сплавов. Киев: Наук. думка, 1980, с. 77.

Новосибирский институт инженеров
железнодорожного, транспорта

Поступила в редакцию
10.X.1982