

БВАНТОВАЯ ХИМИЯ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

УДК 621.315.61:541.20

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

I. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОХАЛЬКОГЕНИДОВ НЕОДИМА И ЕВРОПИЯ

Кутюлин С. А., Алиева З. Г., Алиев Ф. Г.

Впервые методом компьютерного эксперимента построены карты распределения энергии валентных электронов по уровням и подуровням как функции квазимпульса и определены значения энергии Ферми для различных степеней сжатия: 0; 15; 45% объема элементарной ячейки монохалькогенидов неодима и европия. Методом модельно-статистического прогноза найдены решающие правила расчета физико-химических свойств (плотность, температура плавления, характеристическая температура Дебая и др.) как функции электронного строения халькогенидов неодима и европия. Рассчитано изменение физико-химических свойств как функция изменения электронного строения в условиях сжатия халькогенидов неодима и европия. Расчетные значения максимальных давлений, необходимых для получения сжатия $\delta=1,45$ от объема элементарной ячейки, составляют величину не более 300 кбар. Максимальная ошибка в определении физико-химических свойств халькогенидов неодима и европия при нормальных условиях не превышает 12 отн. %.

Несмотря на то, что свойства многих халькогенидов редкоземельных элементов изучены достаточно подробно [1–3], тем не менее в литературе отсутствуют попытки моделирования физико-химических свойств редкоземельных халькогенидов в условиях высоких давлений как функции изменения электронного строения [4, 5]. Результаты экспериментального исследования ударного сжатия тугоплавких элементов и соединений [6–8] и расчет адиабат ударного сжатия с учетом кинетической, обменной и корреляционной составляющих общего давления позволили определить, что при степенях сжатия δ объема элементарной ячейки монохалькогенидов неодима и европия $\delta=2$ величина общего давления на адиабате сжатия не превышает 300 кбар.

Экспериментальная часть

Построение карт распределения энергии валентных электронов в зависимости от величины квазимпульса для уровней и подуровней неодима, европия, селена осуществлялось на ВСЭМ-6 по методике [1, 9] для степеней сжатия: 1 (нормальное давление); 1,15 и 1,45, т. е. от нуля до 45% сжатия объема элементарной ячейки. Результаты такого расчета для моносulfидов и селенидов неодима и европия приведены на рис. 1 и 2. Представление результатов расчета, например, для моносulfида европия в индексах Бриллюэна (степень сжатия $\delta=1$) для основных типов переходов между уровнями и энергий уровней с результатами экспериментальных исследований [2] показывает (табл. 1), что практически все наблюдаемые в оптической области спектра полосы моносulfида европия удовлетворительно совпадают с результатами теоретических расчетов. Это свидетельствует о нескольких важных моментах исследования. Во-первых, о справедливости применяемой упрощенной квазиатомной модели твердого тела [10]. Во-вторых, о возможности количественно интерпретировать вклад различных электронных переходов в наблюдаемые экспериментально оптические полосы электронных спектров материала. В-третьих, по величине изменения электронных переходов можно судить о величине сжатия исследуемого материала (табл. 1).

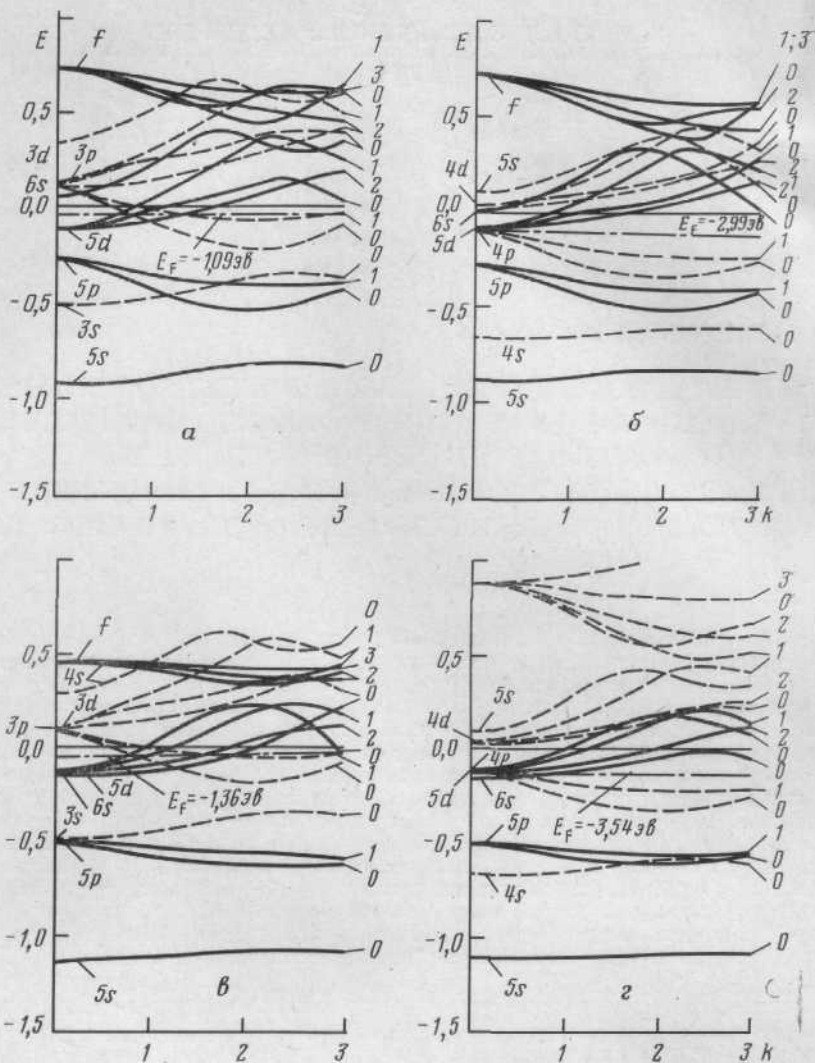


Рис. 1. Электронное строение монохалькогенидов неодима и европия при сжатии $\delta=1$ (нормальное давление). 1 а. е. м. = 27,23 эВ. Сплошные линии — подрешетка катиона, пунктирные — подрешетка халькогена, штрихпунктирная — положение уровня энергии Ферми в эВ; числа справа от рисунка — значения магнитных квантовых чисел для соответствующих подуровней. Соединения:

α — NdS: Nd — $5d_0^{0,06}5d_1^{0,06}5d_2^{0,68}6s^2$; S — $3s^{23}3p_0^{1,92}3p_1^{3,30}$; β — NdSe: Nd — $6s^05d^0$, Se — $4s^{24}4p^6$; γ — EuS: Eu — $5d_0^{0,06}5d_1^{0,19}5d_2^{0,97}6s^{0,82}$; S — $3s^{23}3p_0^{1,99}3p_1^{1,98}$; δ — EuSe: Eu — $5d^0 \times 6s^{0,05}$; Se — $4s^{24}4p_0^{1,98}4p_1^{3,96}$

Обсуждение результатов

Идеальная оболочка электронного строения инертного газа (как следует из карт распределения энергетических уровней для халькогенидов неодима и европия) при различных степенях сжатия наблюдается только для подрешетки селена в селениде неодима. В остальных случаях эффективный заряд на атоме халькогена меньше теоретически расчетного. По мере сжатия наблюдается преимущественное заполнение электронами 5d-подуровня с магнитным квантовым числом $m=2$. Положение 4f-уровня, как следует из наших расчетов [1], так и расчетов работы [12], находится в области существенно отрицательных значений энергии. В области положительных значений энергии на картах распределения электронных полос 5f-уровни, естественно, оказываются свободными.

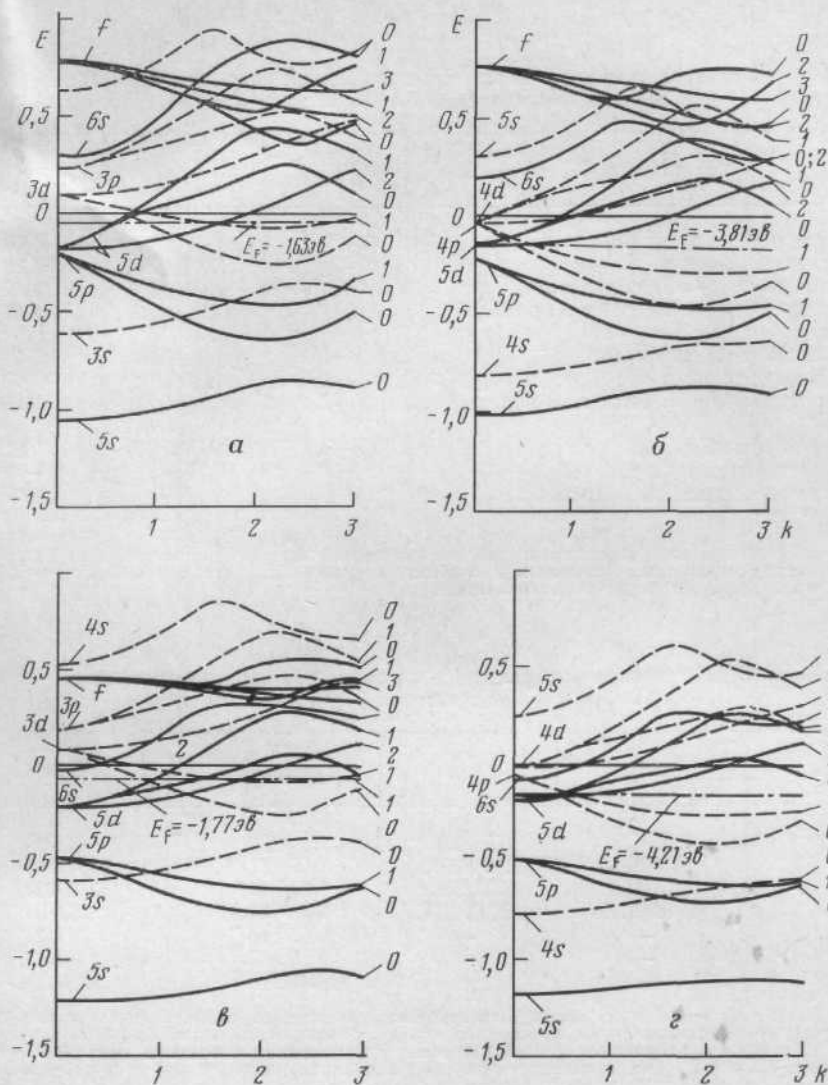


Рис. 2. Карты распределения энергии электронных полос для соответствующих уровней и подуровней монохалькогенидов неодима и европия как функции квазиимпульса k при степени сжатия объема элементарной ячейки $\delta=1.45$. Все наблюдаемые электронные переходы в монохалькогенидах начинают иметь место при $\delta=1.15$, что соответствует на адиабате сжатия 130–180 кбар общего давления. Для моносульфидов неодима и европия наблюдаются электронные $p \rightarrow d$ -фазовые переходы, а для моноселенидов неодима и европия имеет место фазовый переход с изменением плотности (см. табл. 2) типа NaCl \rightarrow CsCl. Остальные обозначения те же, что и на рис. 1. Соединения:

a — NdS : Nd — $5d_0^{0,04}5d_1^{0,04}5d_2^{1,26}6s^0$; S — $3s^23p_0^{1,92}3p_1^{2,76} (3d_0^{1,92}3d_1^{2,76})$; $б$ — NdSe : Nd — $5d_2^{0,1}6s^0$; Se — $4s^2 (4p_0^{1,98}4p_1^{3,92})$; $в$ — EuS : Eu — $5d_0^{0,34}5d_1^{0,11}5d_2^{1,6}6s^2$; S — $3s^23p_0^{1,86}3p_1^{2,09} \times (3d_0^{1,86}3d_1^{2,09})$; $г$ — EuSe : (Eu — $5d_2^{0,1}5d_1^{0,2}5d_0^{1,6}6s^0$; Se — $4s^24p_0^{1,97}4p_1^{3,91}$)

В основу расчета физико-химических свойств как функции электропного строения для монохалькогенидов неодима и европия были положены решающие правила, полученные по методу модельно-статистического прогноза бинарных халькогенидов редкоземельных элементов [12]. Эти правила, как показали машинные расчеты на ВМ ЕС-1022, оказываются инвариантными с точностью до постоянных множителей при переходе от атомарных функций распределения к функциям распределения в конденсированном состоянии для ионов соответствующих элементов монохалькогенидов.

Ниже приведены расчетные формулы для описания свойств монохалькогенидов неодима и европия при степенях сжатия $\delta=1,00 \div 1,45$. Числа

Значения основных параметров валентной зоны, эВ, EuS при нормальном давлении $\delta=1$ и сжатии $\delta=1,45$

Тип перехода	Индексы Бриллюэна	$\delta=1$	$\delta=1,45$
Занятая часть 5d-полосы Eu	$E_F - \Gamma_2$	1,91 (1,89)	4,09
Ширина s-полосы серы	$\Gamma_1 - L_1$	3,40 (3,80)	6,26
Щель между s- и p ₀ -полосами серы	$L_1 - L_2'$	3,40 (3,80)	3,40
Щель между p-полосой серы и 5d-полосой европия	$\Gamma_{15} - \Gamma_2$	3,27 (3,80)	8,17
Занятая часть p-полосы серы	$E_F - L_2'$	4,08 (4,10)	5,45
Ширина p-полосы серы	$\Gamma_{15} - L_2''$	4,08 (4,10)	4,63
Щель между p-полосой серы и 6s-полосой европия	$\Gamma_{15} - \Gamma_3$	4,36 (4,23)	3,00
Ширина p-полосы Eu	$\Gamma_4 - L_4$	5,45 (5,50)	7,62
Занятая часть 6s-полосы Eu	$E_F - \Gamma_3$	2,72 (-)	-
Занятая часть валентной полосы	$E_F - \Gamma_1$	11,98 (-)	19,07
Энергия Ферми	E_F	-1,36 (-)	-1,77

Примечание. В рамках рассматриваемой квазиатомной модели сопоставляются теоретические и экспериментальные (значения в скобках) переходы для степени сжатия $\delta=1$; для сжатия $\delta=1,45$ приводятся расчетные значения.

Таблица 2

Результаты расчета свойств монохалькогенидов неодима и европия при степенях сжатия $\delta=1 \div 1,45$

Свойство	NdS	NdSe	EuS	EuSe
ρ , г·см ⁻³	5,95/6,00	6,68/6,92	5,72/5,97	6,84/7,04
$T_{пл}$	2473/2650	2424/2500	2561/2743	2457/2525
Θ_D	261/290	227/232	275/307	227/232
ϵ	16,90/23,44	9,24/10,34	20,17/27,27	9,24/10,37
σ	-	-	50/56	41/42
$\kappa \cdot 10^3$	-	-	56/63	46/47
$KTP \cdot 10^6$	-	-	16,2/18,1	13,4/13,6

Примечание. В числителе приводятся расчетные значения свойств при сжатии $\delta=1$, на 5-10 отн.% отличающиеся от экспериментальных значений; в знаменателе свойства при $\delta=1,45$. NdSe, EuSe претерпевают фазовый переход с изменением плотности типа NaCl \rightarrow CsCl, а NdS, EuS - фазовый электронный $p \rightarrow d$ -переход в области давлений порядка 130-180 кбар.

электронов на подуровнях d_2 - и s - для неодима и европия халькогенидов состава L_nX_m приведены на рис. 1, 2.

Плотность, г·см⁻³:

$$\rho = -0,311E_F - 0,213d_2^{L_n} - 0,292S^{L_n} - 0,542m/n + 6,298.$$

Температура плавления, К:

$$T_{пл} = 246,90d_2^{L_n} - 62,39E_F - 578,1m/n + 2815,2.$$

Диэлектрическая проницаемость:

$$\epsilon = 11,27d_2^{L_n} + 13,129m/n - 3,889.$$

Для халькогенидов европия (298 К):

Проводимость, Ом⁻¹·см⁻¹:

$$\sigma = 54\theta_D/T.$$

Теплопроводность, 10³, Вт/см·град:

$$\kappa = 60,70\theta_D/T.$$

Коэффициент теплового расширения ($KTP \cdot 10^6$), град⁻¹: $KTP = 17,53\theta_D/T.$

Характеристическая температура Дебая для монохалькогенидов, К:

$$\theta_D = 49,57d_2^{L_n} + 227,29.$$

Полученные решающие правила для расчета физико-химических свойств монокалькогенидов позволили рассчитать: плотность ρ , температуру плавления, характеристическую температуру Дебая θ_D и электрофизические величины — диэлектрическую проницаемость ϵ , теплопроводность κ , электрическую проводимость σ , коэффициент теплового расширения (КТР) — при комнатной температуре как функцию заполнения электронных уровней и подуровней, положения энергии Ферми при различных степенях сжатия. При этом, как следует из расчетов (табл. 2), наблюдается хорошее совпадение между расчетными и экспериментальными величинами свойств для монокалькогенидов неодима и европия при нормальном давлении, не превышающем максимальной ошибки 12 отн.%. Симбатный характер изменения по мере сжатия электронных полос уровней и подуровней катионной и анионной подрешетки монокалькогенидов неодима и европия позволяет сформулировать правило, аналогичное принципу симметрии Кюри.

Если определенные причины (изменение электронных уровней путем сжатия) обуславливают появление определенных результатов (физико-химических свойств), то элементы симметрии причин должны повторяться и в результатах.

Последнее положение принципа доказывается инвариантным изменением свойств соединений как функции изменения электронного строения халькогенидов по мере сжатия.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кутолин С. А., Чернобровкин Д. И.* Пленочное материаловедение редкоземельных соединений. М.: Металлургия, 1981.
2. *Оболончик В. А., Иванченко Л. А.* Свойства халькогенидов европия. Киев: Наук. думка, 1980.
3. Сб. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов / Под ред. Жузе В. П. Л.: Наука, 1973.
4. *Кутолин С. А.* Действие высоких и сверхвысоких давлений на неорганические материалы. М.: ЦНИИ Электроника, 1968.
5. Тематический указатель литературы: Действие высоких и сверхвысоких давлений на полупроводниковые материалы и приборы на твердом теле / Под ред. Кутолина С. А. М.: ЦНИИ Электроника, 1969.
6. *Kutolin S. A., Chramzow G. I., Ostapowsky L. M.* Preprint 6-th Intern. Symp. on the Reactivity of Solids. N. Y.: 1968, p. 851.
7. *Kutolin S. A., Chramzow G. I., Kotenko V. P.* Preprints of the 22 Intern. Congress of Pure and Applied Chem. Sydney, 1969, p. 89.
8. *Кутолин С. А., Храмова Г. К., Комарова Г. М.* Электронные энергетические спектры и адиабата сжатия нитрида титана. М.: ЦНИИ Электроника, ИСЛ № 001622, 1971.
9. *Кутолин С. А., Храмов Г. И., Остаповский Л. М.* Электронная техника. Сер. материалы, 1968, т. 4, с. 66—78.
10. *Кутолин С. А.* В кн.: Конфигурационные представления электронного строения в физическом материаловедении. Киев: Наук. думка, 1977, с. 31—42.
11. *Альтшуллер Л. В., Воропинов А. И., Гандельман Г. М., Дмитриев Н. А., Подвальный В. Р.* Физ. металлов и металловед., 1981, т. 51, № 1, с. 76.
12. *Кутолин С. А., Васьков И. А., Котюков В. И.* Неорган. материалы, 1978, т. 14, № 2, с. 215.

Новосибирский институт инженеров
железнодорожного транспорта
Институт народного хозяйства
Баку

Поступила в редакцию
29.I.1982