

УДК 539.2

© 1991

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА Cu-КЛАСТЕРОВ

Н. А. Кулагин, Ш. И. Кулиев

Приводятся результаты численных расчетов электронной структуры ионов Cu^{2+} , Cu^{3+} (конфигурация $3d^8$, $3d^7 4s$, $3d^9$) в кластерах $\text{Cu}^{n+} : [\text{O}^{2-}]_r$, $r=3, 4, 5, 6$ при различных радиусах координационной сферы, полученных методом самосогласованного поля для кластеров. Показано, что при определенных значениях параметров n , r , R происходит существенная перестройка электронной структуры, косвенно подтверждающая электронный механизм ВТСП.

Электронную структуру большей части твердых тел можно представить в виде совокупности электронных структур кластеров, определенным образом взаимодействующих друг с другом. Такой подход своими корнями уходит к классическим работам Вигнера и Зейтца.

Большое значение кластерный подход имеет для примесных кристаллов [1]. Многие свойства диэлектриков, содержащих ионы группы железа ($3d$ -ионы), определяются электронной структурой этих ионов и ближайшего окружения, что определяет возможность разбиения на кластеры не только керамических, но и кристаллических твердых тел. Вместе с тем разбиение твердого тела на кластеры дает нам решения, которые определяют только локальные состояния нашей системы.

Как известно [2, 3], в керамике $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}$ в орторомбических узлах ионы Cu^{n+} находятся в двух- и трехвалентных состояниях, а сверхпроводимость этого соединения связывают с электронным состоянием Cu^{n+} и симметрией Cu -кластера. Центральной проблемой Cu -содержащих соединений является изучение электронной структуры этих кластеров, а также оптических спектров, обусловленных как внутриоболочечными, так и межоболочечными $d \rightarrow s$ переходами ионов меди. Ион меди, находясь в центре кластера в окружении r -ионов кислорода (кластер $\text{Cu}^{n+} : [\text{O}^{2-}]_r$), существенным образом определяет симметрию и распределение электронной плотности. Не случайно все параметры, характеризующие сверхпроводимость $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}$ керамики, сильно коррелируют с параметрами n , r , R кластера (R — расстояние $\text{Cu}-\text{O}$). Например, T_c существенно зависит от зарядового состояния ионов меди, дефицита кислорода (числа лигандов r) и давления (от межионного расстояния R), т. е. высокотемпературная сверхпроводимость реализуется только при определенных значениях этих параметров [4, 5]. Отметим также работы по исследованию оптических спектров и электронной структуры ВТСП [6-8].

Перечисленные факты оказывают, насколько важным является кластерное моделирование ВТСП керамики на основе ионов меди. Чтобы предлагаемая модель максимально соответствовала реальной, используем наиболее эффективное на наш взгляд приближение — метод самосогласованного поля для примесных кластеров — и подбором параметров n , r , R постараемся добиться наиболее точных результатов. В настоящих расчетах радиус координационной сферы, координационное число, валентное состояние меди выбираются таким образом, чтобы они отражали реальную структуру $\text{Cu}-\text{O}$ цепочек в ВТСП, а именно: $R=(1.50, 1.82, 1.85, 1.95, 2.01, 2.06, 2.50, 3.00)$ Å, $r=(3, 4, 5, 6)$, $n=(1, 2, 3)$. Элек-

тронную структуру Cu^{2+} : $[\text{O}^{2-}]_r$ кластеров будем рассматривать в одно-электронном приближении на функциях центрального поля [1].

Гамильтониан кластера в нерелятивистском приближении имеет стандартный вид (в а. е.)

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i, \gamma} \Delta_i^2 - \sum_{i, \alpha} \frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \sum_{i < j} \sum_{\alpha, \beta} \frac{1}{r_{ij}^{\alpha\beta}}, \quad (1)$$

где первый член является оператором кинетической энергии, а второй — потенциальной энергии электронов в поле ядер, третий член определяет энергию взаимодействия электронов кластера. Индексы i и j идентифицируют электроны, α и γ — ионы.

На функциях центрального поля в адиабатическом приближении уравнения самосогласованного поля для электронов кластера имеют следующий вид [9]:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} Y'(nl|r) - \varepsilon_{nl, nl} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P(n'l|r) = X'(nl|r) + \sum_{n' \neq n} \varepsilon_{n'l, n'l} P(n'l|r), \quad (2)$$

где кулоновский $Y(nl|r)$ и обменный $X'(nl|r)$ потенциалы отличаются от хартри-фоковских [10] вкладами поля лигандов $\Delta Y(hl|r)$ и $\Delta X(nl|r)$ [11].

Решение систем уравнений (2) для различных $3d$ -кластеров, в том числе и при воздействии внешнего давления и радиации, показало высокую эффективность развитого подхода [11].

Как следует из анализа уравнений (2) (см. [1, 9]), основное влияние на перераспределение электронной плотности ионов кластера оказывает кулоновский член $\Delta Y(nl|r)$. В дальнейшем потенциал $\Delta Y(nl|r)$ взаимодействия центрального иона с лигандами можно заменить усредненным по сфере электростатическим потенциалом лигандов. Вычисление этого потенциала состоит в следующем.

Будем считать, что лиганды фиксированы на координационной сфере радиусом R . Замороженные волновые функции лигандов выражаются в аналитической форме функциями Рутаана [12]

$$\Psi_{nlm}(\sigma; r\theta\varphi) = P(nl|\sigma; r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (3)$$

где

$$P(nl|\sigma; r) = \sum_i c_i \frac{(2\sigma_i)^{n_i+1/2}}{\sqrt{(2n_i)!}} r^{n_i-1} e^{-\sigma_i r},$$

$Y_{lm}(\theta, \varphi)$ — угловая часть функции, σ — константа, c_i — известные коэффициенты.

Так как нам известны волновые функции лигандов, то нетрудно рассчитать и потенциал, создаваемый одним лигандом в исследуемой точке. Легко показать, что электростатический потенциал $V_L(r)$ одного лиганда в точке r равен

$$V_L(r) = -\frac{Z}{r} + \frac{1}{r} \int_0^r \rho(r') dr' + \int_r^\infty \frac{\rho(r')}{r'} dr' \quad (4)$$

или, если учесть выражение $\rho(r)$ через волновые функции,

$$V_L(r) = -\frac{Z}{r} + \frac{1}{r} \sum_i \left[\int_0^r P^2(nl|r') dr' + \int_r^\infty P^2(nl|r') r'^{-1} dr' \right]. \quad (5)$$

После интегрирования модельный потенциал (5) одного лиганда приводится к сумме СТО

$$V_L(r) = \sum_j K_j e^{-\alpha_j r} r^{n_j}, \quad (6)$$

где K_j , α_j и n_j — известные коэффициенты.

Чтобы включить потенциалы вида (6) для всех лигандов в систему уравнений (2) как дополнительный член $\Delta Y(nl | r)$, необходимо выполнить процедуру переноса $V_L(r)$ к центру кластера. В настоящем способе расчета кластера с целью упрощения процедуры переноса электростатический потенциал лигандов приводится к сферически-симметрическому потенциалу путем однородного распределения заряда лигандов по координационной сфере, что дает возможность перейти в другой центр преобразованием Фурье.

Введением вместо стандартного заряда лигандов и их числа эффективного заряда $Z_L = cZ$ и эффективного числа c результаты расчета можно уточнить. Такая модель позволяет на базе уже имеющейся программы численного решения уравнений Хартри—Фока [13] определить основные характеристики ионов меди в кластере $\text{Cu}^{n+} : [\text{O}^{2-}]_r$ и кластера в целом. Алгоритм расчета описан в [9].

Результаты численных расчетов на ЭВМ БЭСМ-6 для $3d^9$ -, $3d^8 4s$ - и $3d^9$ -конфигураций ионов Cu^{n+} для различных кластеров приведены в табл. 1 (E — полная энергия центрального иона; ϵ_{3d} , ϵ_{4s} — одноэлектронные энергии; $\langle r \rangle$ — средний атомный радиус). Они показывают, насколько система чувствительна к изменению параметров n , r и R .

Как видно из табл. 1, полная энергия центрального иона растет с увеличением числа лигандов. Но зависимость полной энергии от межионного расстояния не является монотонной и имеет экстремумы при некоторых значениях R . Такие экстремумы вынесены в табл. 2. Как и следовало ожидать, энергетическое состояние $3d^9$ конфигурации иона Cu^{2+} более стабильно, чем состояние $3d^8 4s$. Это справедливо как для свободных ионов, так и в кластерах. Легко обнаружить, что при $R=1.89 \text{ \AA}$, $r=4$ происходит значительное уменьшение энергии связи $4s$ -электрона и его переход в зону проводимости в кластере $\text{Cu}^{n+} : [\text{O}^{2-}]_4$.

Если следить за характером изменения энергии $3d$ -электрона ϵ_{3d} , то видно, что значения ϵ_{3d} постепенно уменьшаются, но встречаются и отклонения. Например, при $R=1.82 \text{ \AA}$, $r=4$ для $3d^8 4s$ -конфигурации $\epsilon_{3d}=1.669391$ а. е., при $r=5$ $\epsilon_{3d}=1.195933$ а. е., при $r=6$ $\epsilon_{3d}=1.624390$ а. е., что также говорит о наличии критических значений параметров кластера.

Другим важным параметром, характеризующим деформацию внешней оболочки, центрального иона и всего кластера в целом, можно считать средний атомный радиус $3d$ -оболочки иона меди $\langle r \rangle_{3d} = (3d | r | 3d)$. Интересна зависимость $\langle r \rangle_{3d}$ от r . Увеличение числа лигандов при одном значении радиуса координационной сферы приводит к «расплыванию» $3d$ -иона, т. е. размеры иона увеличиваются за счет расширения внешней оболочки. Но при больших межионных расстояниях деформация функций уже незначительна. С увеличением радиуса координационной сферы значения $3d | r | 3d$ уменьшаются. Как видно, изменения значений R и r приводят к противоположным изменениям атомных констант, что может привести и к другим отклонениям. Например, при $R=3.00 \text{ \AA}$ для $r=5$ $\langle r \rangle_{3d}=0.8996$ а. е., что больше, чем $\langle r \rangle_{3d}=0.8995$ а. е. для $r=6$.

Противоположное влияние на атомные константы изменения значений R и r приводит к тому, что ион меди в кластерах $\text{Cu}^{n+} : [\text{O}^{2-}]_r$ при значениях координационного числа $r=5$ и $r=6$ «сжимается» по сравнению со свободным ионом. Например, при $R=2.50 \div 3.00 \text{ \AA}$ средний атомный радиус $\langle r \rangle_{3d}=0.89$ а. е., а для свободного иона ($R=\infty$) $\langle r \rangle_{3d}=0.90$ а. е.

Анализ полученных результатов показывает, что при определенных значениях координационного числа и радиуса координационной сферы происходит значительная перестройка электронной структуры кластера (атомные константы при этих значениях R и r имеют экстремальные значения). В частности, при $R=1.89 \text{ \AA}$ и $r=4$ происходит значительное

Атомные характеристики (в а. е.) ионов в меди
в свободных состояниях и в составе кластера

$R, \text{Å} (3d^n)$	r	E	ϵ_{3d}	ϵ_{4s}	$\langle r \rangle$
∞ (св. ион)	—	-1636.756283	2.239134		0.8422
2.50	4	-1638.084257	1.454715		0.8990
	5	.084034	1.451183		0.8989
	6	.084079	1.447701		0.8989
2.06	5	.083351	1.406981		0.8999
	6	.084114	1.397302		0.9005
2.01	3	.084353	1.422140		0.8991
	4	.084278	1.409573		0.8996
	5	.084145	1.398114		0.9004
	6	.083300	1.387203		0.9013
1.95	3	.084241	1.413347		0.8994
	4	.084167	1.388149		0.9003
	5	.083503	1.385887		0.9013
	6	.084251	1.373481		0.9025
1.89	6	.083244	1.35315		0.9043
	3	.083933	1.403441		0.8999
	4	.083486	1.38688		0.9012
1.82	3	.083428	1.389373		0.9048
	4	.084445	1.369859		0.9027
	5	.082214	1.352490		0.9048
	6	.079290	1.335609		0.9070
∞ (св. ион)	—	-1637.773800	1.780792	1.020596	2.2943
2.06	4	.773306	1.727234	1.001318	2.3323
	5	.772625	1.710413	0.999361	2.3372
	6	.771983	1.703601	0.997616	2.3416
2.01	4	.772747	1.718521	0.999851	2.3360
	5	.771948	1.704538	0.997704	2.3414
	6	.772260	1.691394	0.996188	2.3454
1.95	4	.771901	1.705733	0.997820	2.3411
	5	.772200	1.689597	0.995966	2.3460
	6	.772113	1.673777	0.994141	2.3509
1.89	4	.772187	1.690795	0.996059	2.3457
	5	.771837	1.671543	0.993857	2.3516
	6	.770389	1.653185	0.992428	2.3557
1.82	4	.771586	1.669391	0.993662	2.3522
	5	.769617	1.645933	0.991838	2.3574
	6	.769580	1.624390	0.990203	2.3622
∞ (св. ион)	—	-1636.756283	2.239134		0.8422
2.50	4	.756674	2.224149		0.8415
	5	.756373	2.205815		0.8415
	6	.756419	2.217509		0.8414
2.06	4	.756050	2.188158		0.8415
	5	.756051	2.177851		0.8418
	6	.756453	2.167940		0.8422
2.01	3	.756270	2.193079		0.8414
	4	.755952	2.180581		0.8417
	5	.756432	2.168863		0.8422
	6	.753930	2.157799		0.8427
1.95	3	.755865	2.184415		0.8415
	4	.756402	2.170037		0.8421
	5	.756240	2.156538		0.8427
	6	.755128	2.143600		0.8434
1.89	3	.756226	2.174524		0.8419
	4	.756466	2.159846		0.8425
	5	.754892	2.141809		0.8435
	6	.755100	2.127282		0.8445
1.82	3	.756440	2.160422		0.8424
	4	.754727	2.140158		0.8435
	5	.755181	2.121985		0.8449
	6	.755553	2.104247		0.8463

Экстремальные значения радиуса
координационной сферы для кластера

r (d^*)	E , Å (минимум)	$\langle r \rangle$, Å (минимум)	σ_{sd} , Å (минимум)
4	1.90	2.06	2.06
5	1.82—1.95	2.50	2.06—2.50
6	1.82—2.01	2.50	2.50

уменьшение энергии возбуждения 4s-электрона иона Cu^{2+} с переходом последнего в трехвалентное состояние.

Причины немонотонного изменения электронной структуры кластеров меди, по-видимому, связаны с особенностями межэлектронного взаимодействия на малых расстояниях.

Результаты, полученные в рамках приведенной модели, согласуются с экспериментальными данными по изучению спектров обращения. Отметим, что схема расчета применима для всех nl -кластеров с различными лигандами, что подтверждено аналогичными машинными вычислениями.

Кратко резюмируя полученные результаты, отметим, что выделение в структуре Y—Ba—Cu керамики кластеров меди $\text{Cu}^{n+} : [\text{O}^{-2}]_r$ позволяет в рамках метода самосогласованного поля для кластеров, варьируя n , r и радиус координационной сферы R , рассчитать на ЭВМ атомные характеристики, изменения которых, как следует из анализа литературных данных, определяют высокотемпературную сверхпроводимость (ВТСП).

Показано, что при некоторых значениях координационного числа и радиуса координационной сферы происходит существенная перестройка электронной структуры кластера. В частности, при $R=1.89$ Å и $r=4$ происходит заметное уменьшение энергии возбуждения 4s-электрона Cu^{2+} с переходом последнего в трехвалентное состояние. Таким образом, объяснение ВТСП на основе делокализации электронов меди косвенно подтверждается.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Кулагин Н. А., Свиридов Д. Т. Введение в физику активированных кристаллов. Харьков, 1990. 324 с.
- [2] Wu W. K., Ashburn J., Torng S., Hor P. et al. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. N 3. P. 908—911.
- [3] Cava R., Batlogg B., van Dover R., Murphy D. et al. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. N 5. P. 1676—1679.
- [4] Jorgensen J., Schuttler H., Hinks D., Capone D. et al. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. N 4. P. 1028—1031.
- [5] Matheiss L. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. N 4. P. 1032—1034.
- [6] Humlíček J., Carriga M., Cardona M. // Sol. Stat. Comm. 1988. V. 67. N 6. P. 589—592.
- [7] Довгий Я. О., Кадилюк Л. Т., Кизык И. В., Луцив Р. В. и др. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 10. С. 3099—3102.
- [8] Evarestov R. A., Verjazor V. A. // Phys. Stat. Sol. (b). 1990. V. 158. N 1. P. 201—212.
- [9] Кулагин Н. А., Свиридов Д. Т. Методы расчета электронных структур свободных и примесных ионов. М., 1986. 278 с.
- [10] Хартри Д. Расчеты атомных структур. М., 1960. 274 с.
- [11] Кулагин Н. А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 7. С. 2039—2044.
- [12] Clementi E., Roett C. // Atom. Data and Nuclear Data Tables. 1974. V. 14. N 3/4. P. 177—478.
- [13] Богданович П. О. Программа численного решения уравнений Хартри—Фока. Вильнюс, 1978. 36 с.