

Электронная структура Ce и Sm в гидридах и 4*f*-коллапс в YbH_x

© В.А. Шабуров, А.Е. Совестнов, Ю.П. Смирнов, А.В. Тюнис, Х. Друлис*, М. Друлис*

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Российской академии наук, 188350 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

*W. Trzebiatowski Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, 50–950 Wrocław, Poland

(Поступила в Редакцию 22 декабря 1997 г.)

Методом смещений рентгеновских линий исследована заселенность 4*f*-, 5*d*-, 6*s*-оболочек редкоземельных атомов в гидридах RH_x (R = Ce, Sm, Yb, $x \approx 2-3$). Их экспериментальных и рассчитанных в рамках модели Хартри–Фока–Дирака (Купманса) данных определены заселенность 5*d*-, 6*s*-оболочек атомов Ce и Sm и заряд на них в металлах и гидридах. Уменьшение заряда на Ce и Sm при переходе от металла к гидриду однозначно свидетельствует в пользу анионной (гидридной) модели. В YbH_x при $x \geq 2$ одновременно со структурным переходом наблюдается резкий электронный переход из двухвалентного состояния в состояние с нецелочисленной валентностью ($\bar{m}(x = 2.25-2.708) = 2.66 \pm 0.02$).

Макроскопические свойства гидридов редкоземельных (РЗ) металлов изучены достаточно широко (см., например, [1–3]). Интерес здесь в значительной мере обусловлен их прикладными свойствами: катализаторы, средства защиты от проникающего излучения, аккумуляторы водорода и др. Менее исследованы их микроскопические свойства: валентность металла, особенности зоны проводимости, связь металл–водород и др. Более того, до сих пор нет единого взгляда на то, как устроена химическая связь в гидридах.

На основании экспериментального материала, накопленного к настоящему времени, сформулированы две диаметрально противоположные модели химической связи металл–водород: протонная с водородом H⁺ и анионная (гидридная) с отрицательно заряженным водородом H[−]. Исходя из анионной модели, можно ожидать обеднения электронами металла в гидриде (по сравнению с чистым металлом) и, наоборот, обогащения электронами в случае протонной модели.

Дигидриды редкоземельных металлов имеют кубическую решетку типа CaF₂. Исключение составляют EuH₂ и YbH₂, которые кристаллизуются в орторомбическую структуру типа SrH₂. Магнитные, структурные, ЯМР-данные и др. (см., например, [1]) указывают на трехвалентный характер Ce и Sm в ди- и тригидридах и двухвалентный Yb в YbH₂. В работе [4] было обнаружено, что YbH_x в области $x \geq 2$ испытывает структурный переход из орторомбической фазы в кубическую. Поскольку в кубических бинарных гидридах все РЗ-металлы трехвалентны, можно было ожидать, что при изменении симметрии решетки возможен переход Yb²⁺ → Yb³⁺. Действительно, фотоэмиссионные исследования YbH_{2.6} [5] свидетельствуют о смешанно-валентном состоянии иттербия. В CeH_x в области $x > 2.7$ при $T = 240$ К наблюдается переход металл–изолятор [6]; возможно, что механизм этого перехода может быть связан с перестройкой 4*f*-оболочки Ce, как это имеет место при изоморфном Ce_γ–Ce_α-переходе в металлическом цери [7]. По магнитным данным, самарий в гидридах находится в состоянии 3+, тогда как данные по

теплоемкости интерпретируются как смесь ионов Sm²⁺ и Sm³⁺ [8]. Таким образом, определение электронного состояния редкоземельного атома в гидридах Ce, Sm и Yb представляет определенный интерес и может прояснить характер химической связи металл–водород.

Экспериментальные результаты

Ранее было показано, что электронную структуру элементов в соединениях (заселенность внешних *s*(*p*)-, *d*-, *f*-электронов) можно успешно изучать методом смещений рентгеновских линий (СРЛ) (см., например, [9,10]). Удаление из атома (или появление) валентного электрона приводит к изменению энергии рентгеновских линий (сдвигу), по знаку и величине которого, а также по характерной зависимости сдвигов от типа линий ($K_{\alpha_{1,2}}$, $K_{\beta_{1,3}}$, $K_{\beta_{2,4}}$) — ”факсимиле” [10] — можно идентифицировать тип (*s*(*p*), *d*, *f*) этого электрона.

В данной работе методом СРЛ измерены смещения рентгеновских линий *K*-серии Ce, Sm и Yb в гидридах относительно реперных образцов с известной электронной структурой: CeF₃, SmF₃ и YbS. Схема опыта и процедура измерений подробно описаны в ранних публикациях (см., например, [10,11]).

Исследуемые образцы CeH_x ($x = 2.06-2.96$), SmH_x ($x = 2-2.77$), YbH_x ($x = 1.908-2.708$) приготовлены по стандартной технологии — непосредственной реакцией водорода с металлом [4]. Проведен также их рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ и определены концентрационные зависимости параметров кристаллической решетки. Все исследованные образцы были монофазны, кроме YbH_{2.12}, который содержал смесь орторомбической и кубической фаз. Гидриды Ce и Sm имели ГЦК-структуру с параметрами решетки, слабо зависящими от концентрации водорода (см. таблицу).

1) CeH_x, SmH_x. Экспериментальные смещения K_{α_1} -, K_{β_1} -линий Ce и Sm в гидридах и металлах относительно трехвалентных реперов приведены в таблице. Там же даны параметры решетки $a(x)$.

Экспериментальные сдвиги K_{α_1} - и K_{β_1} -линий церия и самария (ΔE) в гидридах CeH_x , SmH_x и металлах (реперы — CeF_3 и SmF_3) и параметры решетки гидридов (a)

x	$\Delta E, \text{meV}$			$a, \text{Å}$
	K_{α_1}	K_{β_1}		
	$T = 300 \text{ K}$	$T = 300 \text{ K}$	$T = 77 \text{ K}$	
CeH_x				
0	50 ± 4	-47 ± 4	—	5.568 ± 0.003
2.06	25 ± 4	-28 ± 8	—	
2.56	—	6 ± 23	12 ± 18	
2.70	34 ± 5	-8 ± 6	-26 ± 22	
2.96	42 ± 5	6 ± 8	-22 ± 9	
2.96	42 ± 5	6 ± 8	-22 ± 9	
SmH_x				
0	50 ± 6	-7 ± 8	—	5.372 ± 0.002
2.0	33 ± 5	-2 ± 14	—	
2.16	33 ± 7	5 ± 15	—	
2.33	44 ± 7	50 ± 15	—	
2.77	36 ± 6	49 ± 15	—	
2.77	36 ± 6	49 ± 15	—	

Отношение эффектов для K_{α_1} - и K_{β_1} -линий Ce и Sm в гидридах $r = \Delta E_{K_{\beta_1}} / \Delta E_{K_{\alpha_1}}$ существенно отличается от аналогичного для редкоземельных ионных соединений с переменной валентностью (окислы, сульфиды, хлориды, фториды и др.), а также соединений с промежуточной валентностью. Экспериментальная (и расчетная в рамках модели Хартри–Фока) величина $r = \Delta E_{K_{\beta_1}}(\text{Ln}^{(3\pm 1)+} - \text{Ln}^{3+}) / \Delta E_{K_{\alpha_1}}(\text{Ln}^{(3\pm 1)+} - \text{Ln}^{3+})$ для всего редкоземельного ряда положительная и лежит в диапазоне $r \approx 2-3$ ($r_{\text{max}} = 2.86 \pm 0.06$, $r_{\text{min}} = 2.03 \pm 0.19$ для Ce и Yb соответственно) [12]. Для металлов и их гидридов $r < 1$.

Таким образом, можно утверждать, что электронная структура Ce и Sm в исследованных гидридах имеет "металлоподобный" характер: все РЗ-металлы, за исключением Eu и Yb, трехвалентны с конфигурацией, близкой к общепринятой $5d6s^2$ [13]. Из таблицы видно также, что переход металл–изолятор в CeH_x ($T_{\text{tr}} \approx 240 \text{ K}$) не может быть объяснен механизмом перехода $4f$ -электрона Ce, так как смещения K_{β_1} -линии Ce при $T = 300$ и 77 K практически одинаковы. Отметим также, что наши результаты не подтверждают интерпретацию макроскопических исследований по теплоемкости [8] о смешанно-валентном состоянии самария ($Sm^{2+} - Sm^{3+}$) в SmH_x : самарий трехвалентен во всем исследованном диапазоне x .

Электронная структура (заселенность $5d$ - и $6s$ -состояний) Ce и Sm в гидридах определялась из экспериментальных смещений рентгеновских линий с использованием атомарных расчетов типа расчетов Хартри–Фока. Для выбора модели (Хартри–Фока–Дирака или Хартри–Фока–Слетера; обе как с полной релаксацией электронных оболочек, так и в одноэлектронном приближении по теореме Купманса), лучше отвечающей эксперименту, были определены электронные конфигурации

редкоземельных металлов $R = \text{La} - \text{Eu}$. Решалась система уравнений

$$\Delta E_{\text{calc}}(n_d, n_s)^{\alpha(\beta)} = \Delta E^{\alpha(\beta)},$$

$$n_d + n_s = n,$$

где $\Delta E_{\text{calc}}(n_d, n_s)^{\alpha(\beta)}$ — расчетное смещение $K_{\alpha(\beta)}$ -линий, аппроксимированное полиномом второй степени, $\Delta E^{\alpha(\beta)}$ — экспериментальные смещения для РЗ-металлов, $n = 2$ для Eu и $n = 3$ в остальных случаях. Наилучшее совпадение расчета с экспериментом наблюдается для модели Хартри–Фока–Дирака (Купманса). Полученные заселенности n_d и n_s и отвечающие им $\Delta E(n_d, n_s)^{\alpha(\beta)}$ приведены на рис. 1. Из этого рисунка видно, что конфигурация РЗ-металлов удовлетворительно совпадает с конфигурацией $5d^1 6s^2$ для трехвалентных металлов и $6s^2$ для двухвалентного Eu ($n_s \approx 2$, $n_d \approx 1$ для $R = \text{Ln} - \text{Sm}$ и $n_s \approx 2$, $n_d \approx 0$ для Eu). Удовлетворительное согласие наблюдается и для экспериментальных и расчетных смещений ΔE .

Апробированные на металлах расчеты (Хартри–Фок–Дирак (Купманс)) использовались для определения заселенности $5d$ -, $6s$ -состояний Ce и Sm в исследованных гидридах. Решалась система уравнений, аналогичная

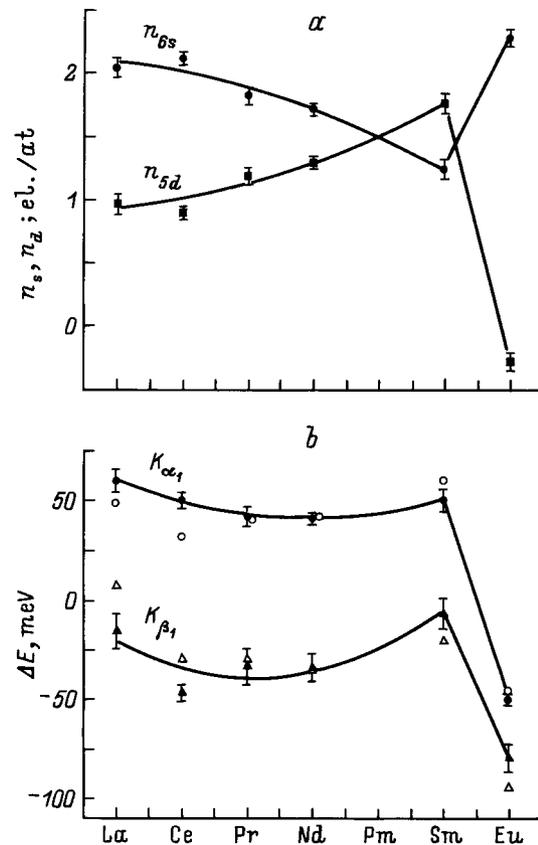


Рис. 1. а) Заселенность $5d$ - и $6s$ -состояний n_d и n_s в РЗ-металлах. б) Экспериментальные смещения рентгеновских K_{α_1} -, K_{β_1} -линий РЗ-металлов (реперы — $РЗF_3$) (темные кружки и треугольники) и расчет в рамках модели Хартри–Фока–Дирака (Купманса) (светлые кружки и треугольники).

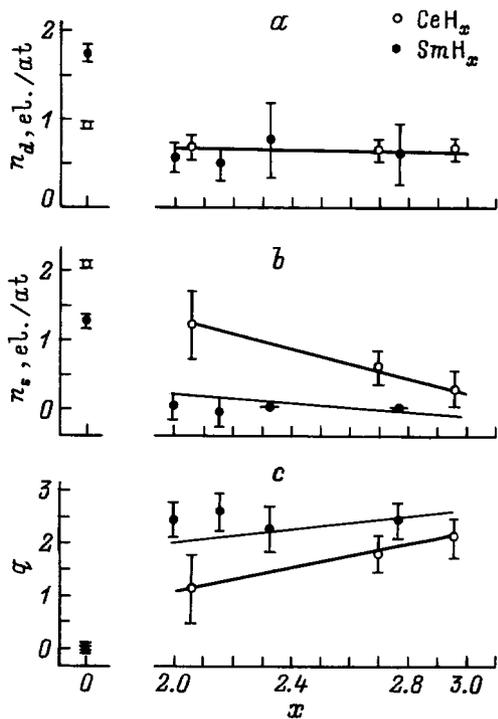


Рис. 2. Заселенность 5*d*- и 6*s*-состояний (*a* и *b* соответственно) и заряда *q* (*c*) церия и самария в гидридах в зависимости от концентрации водорода.

вышеприведенной, но без ограничения на суммарное число электронов *n*. Результаты приведены на рис. 2, из которого следует, что во всем исследованном диапазоне концентраций *x* ≈ 2–3 заселенность 5*d*-состояний Ce и Sm практически постоянна: средневзвешенная величина $\bar{n}_d = 0.62 \pm 0.06$ 5*d*-el./at Ce(Sm), тогда как заселенность 6*s*-состояний Ce плавно уменьшается до нуля, а *n_s* самария близка к нулю во всей исследованной области *x*. Подобное уменьшение заселенности наблюдается и по фотоэлектронным спектрам LaH_{*x*} и CeH_{*x*} [14]. Плотность состояний вблизи уровня Ферми в гидридах меньше, чем в металлах: она уменьшается в дигидридах и практически обращается в нуль в тригидридах при переходе от металлического состояния к полупроводниковому.

На рис. 2 приведена также зависимость заряда Ce и Sm в гидридах от *x*: $q(x) = 3 - (n_s(x) + n_d(x))$. Во всех случаях заряд на РЗ-атоме положителен. Таким образом, при образовании CeH_{*x*} и SmH_{*x*} происходит оттягивание внешних 5*d*-, 6*s*-электронов металла к водороду; это однозначно свидетельствует в пользу анионной (гидридной) модели при образовании химической связи металл–водород.

2) YbH_{*x*}. Рис. 3 иллюстрирует зависимость постоянных кристаллической решетки YbH_{*x*} от концентрации водорода. При *x* ≥ 2 наблюдается структурный переход от орторомбической структуры к кубической. Одновременно со структурным переходом происходит резкое измене-

ние энергии *K*_{α1}-линии Yb (средневзвешенное значение $\overline{\Delta E}_{K_{\alpha_1}}(x = 2.25-2.708) = -365 \pm 8$ meV. Знак и аномально большая величина эффекта (репером служило соединение двухвалентного иттербия YbS) однозначно свидетельствуют о 4*f*-характере перехода (эффекты от удаления 5*d*-, 6*s*-электронов на порядок меньше). Разность числа 4*f*-электронов Yb в гидриде и репере определялась как $\Delta n_{4f}(x) = \Delta E(x) / \Delta E(Yb^{3+} - Yb^{2+})$, где $\Delta E(x)$ — экспериментальное смещение, а $\Delta E(Yb^{3+} - Yb^{2+})$ — калибровочное смещение соответствующее сдвигу *K*_{α1}-линии Yb при уменьшении заселенности 4*f*-оболочки на единицу. Очевидно, что валентность Yb в исследуемом образце $m = m_{\text{реп}} + \Delta n_{4f}$. Величина $\Delta E(Yb^{3+} - Yb^{2+})$ измерена для пары ионных соединений Yb₂O₃–YbS и равна $\Delta E(Yb_2O_3 - YbS) = -568 \pm 7$ meV; рассчитанная в рамках модели Хартри–Фока–Дирака (Купманса) $\Delta E(Yb^{3+} - Yb^{2+}) = -562$ meV. Валентность Yb в кубической фазе практически не зависит от концентрации водорода, $\bar{m}(x = 2.25-2.708) = 2.66 \pm 0.02$. Электронная структура Yb оказывается достаточно устойчивой к вариации внешних условий. Так, охлаждение (*T* = 77 К) или приложение внешнего давления (*P* ≈ 12 kbar) не изменяют валентности Yb в образцах из области как орторомбической, так и кубической фаз (рис. 3).

В работе [15] было исследовано поведение теплоемкости YbH_{*x*} (*x* = 2.25, 2.37, 2.41) при низких температурах. Температурная зависимость *C_p*/*T* оказалась типичной для тяжелофермионных систем. Величина

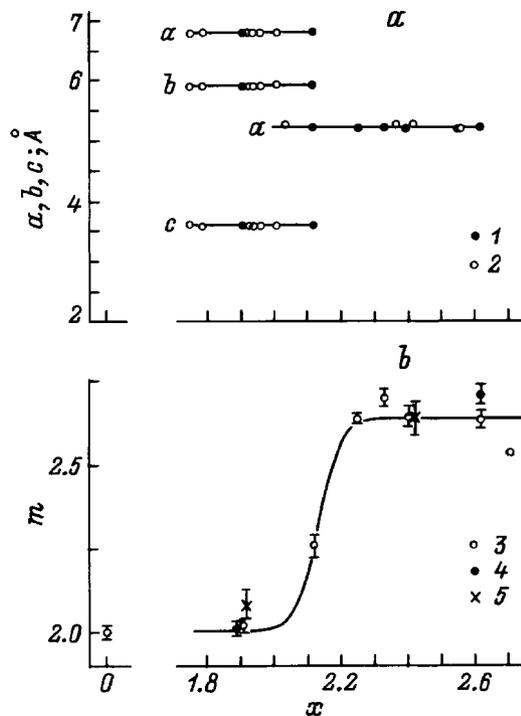


Рис. 3. *a*) Зависимость параметров решетки YbH_{*x*} *a*, *b*, *c* от состава: 1 — наши данные, 2 — данные [4]. *b*) Зависимость валентности Yb в YbH_{*x*} от состава и внешних условий: 3 — *T* = 300 К, 4 — *T* = 77 К, 5 — *P* ≈ 12 kbar.

C_p/T , экстраполированная к $T \sim 0$, дает аномально большое значение коэффициента электронной теплоемкости $\gamma \sim 860 \text{ мДж/моль} \cdot \text{К}^2$. Механизм появления на уровне Ферми (E_f) "тяжелых" электронов до конца не ясен и может быть связан либо с выходом f -уровня на уровень Ферми (делокализация), либо с коллективными процессами типа эффекта Кондо, когда f -уровень лежит относительно глубоко от E_f . В первом случае число f -электронов будет дробным, во втором — целым. Их наших данных (нецелочисленность валентности Yb в кубической фазе YbN_x) следует, что формирование тяжелофермионного состояния в YbN_x обусловлено, по видимому, делокализацией $4f$ -электрона Yb. Отметим, что в тяжелофермионных системах церий находится в целочисленном валентном состоянии ($n_{4f} \approx 1$) [16,17], иттербий (в тех случаях, когда его валентность известна, см., например, [16]) имеет нецелочисленную валентность; более того, в тяжелофермионных системах на основе урана валентные состояния U расположены в широком диапазоне от $\text{U}^{3+}(5f^3)$ до $\text{U}^{4+}(5f^2)$ [18]. Такое различие свидетельствует о разных механизмах формирования тяжелофермионного состояния.

В заключение заметим, что обнаруженный в YbN_x резкий электронный переход из целочисленного валентного состояния в состояние нецелочисленной валентности, происходящий одновременно со структурным переходом, — достаточно редкое (если не уникальное) явление для редкоземельных систем. Все известные электронные переходы $4f^n - 4f^{n\pm 1}$ изоструктуры (изоморфны): $\gamma - \alpha$ -переход в металлическом Ce, в SmS , $\text{Ce}_{1-x}\text{Th}_x$, $\text{Sm}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ и др. (см., например, [19]).

Авторы благодарят О.И. Сумбаева за обсуждение и замечания, Е.Г. Андреева за помощь в проведении эксперимента, П.Л. Соколову за оформление работы.

Работа выполнена в рамках проекта № 96-02-17811, поддержанного Российским фондом фундаментальных исследований.

Список литературы

- [1] М.Е. Кост, А.Л. Шилов, В.Н. Михеева и др. Соединения редкоземельных элементов: гидриды, бориды, карбиды, фосфиды, пниктиды, халькогениды, псевдогалогениды. Наука, М. (1983).
- [2] П.В. Гельд, Р.А. Рябов, Л.П. Мохрачева. Водород и физические свойства металлов и сплавов. Наука, М. (1985).
- [3] В.А. Губанов, А.Л. Ивановский, М.В. Рыжков. Квантовая химия в материаловедении. Наука, М. (1987).
- [4] R. Bischof, E. Kaldis, L. Laci. J. Less-Comm. Met. **94**, 1, 117 (1983).
- [5] S. Büchler, L. Schlapbach, R. Monnier, L. Degiorgi. J. de Phys. **48**, C947 (1987).
- [6] G.G. Libowitz, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **76**, 4, 837 (1972).
- [7] V.A. Shaburov, A.E. Sovestnov, O.I. Sumbaev. Phys. Lett. **A49**, 1, 83 (1974).

- [8] J. Opyrchal, L. Bieganski. Solid State Commun. **26**, 12, 965 (1978).
- [9] O.I. Sumbaev. In: Modern Physics in Chemistry. Academic Press (1977). V. 1. N 4. P. 33.
- [10] О.И. Сумбаев. УФН **124**, 2, 281 (1978).
- [11] В.А. Шабуров, И.М. Банд, А.И. Грушко, Т.Б. Мезенцева, Е.В. Петрович, А.Е. Совестнов, Ю.П. Смирнов, О.И. Сумбаев, М.Б. Тржасковская, И.А. Маркова. ЖЭТФ **65**, 3(9), 1157 (1973).
- [12] А.Е. Совестнов, Ю.В. Ганжа, Ю.С. Грушко. и др. Препринт ЛИЯФ № 783. Л. (1982).
- [13] К.А. Гшнейднер. Сплавы редкоземельных металлов. ИИЛ, М. (1965).
- [14] L. Schlapbach, J. Osterwalder, H.C. Siegmann. J. Less-Comm. Met. **88**, 2, 291 (1982).
- [15] M. Drulis, H. Drulis, B. Stalinski. J. Less-Comm. Met. **141**, 2, 207 (1988).
- [16] J. Röhler. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. V. 10 / Ed. Jr. Gschneidner, L. Eyring, S. Hüfner. Elsevier Science Publishers B.V. (1987).
- [17] В.А. Шабуров, Ю.П. Смирнов, А.Е. Совестнов, А.В. Тюнис, П.А. Алексеев, В.Н. Лазуков. ФТТ **38**, 3,954 (1996).
- [18] А.В. Тюнис, В.А. Шабуров, Ю.П. Смирнов, А.Е. Совестнов. ФТТ **38**, 5, 1598 (1996).
- [19] Д.И. Хомский. УФН **129**, 3, 443 (1979).