

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ $d-p$ - И $d-s$ -ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА В КЛАСТЕРАХ

© Н.А.Кулагин

Научно-инженерная фирма, 244024 Сумы, Украина
(Поступила в Редакцию 15 мая 1996 г.)

Рассматривается теоретическое изменение энергии $d-s$ - и $d-p$ -электронного взаимодействия в ионах Cr, Fe, Cu и др. с изменением межионного расстояния в кластерах $Me^{+n} : [L]_k$, имитирующего гидростатическое давление. Энергия $d-p$ - и $d-s$ -взаимодействия достаточно сложно изменяется с уменьшением R . Экстремальные значения получены для кластера $Cr^{+3}[O^{-2}]_k$ при $R = 1.9 \text{ \AA}$. Резкое увеличение $d-s$ -взаимодействия в ионах Cu^{+2} в тетраэдрическом оксидном окружении при $R = 1.8-2.0 \text{ \AA}$ приводит к появлению экстремума энергии $3d \rightarrow 4s$ -возбуждения и может быть причиной высокотемпературной сверхпроводимости в соединениях $YBa_2Cu_3O_7$.

Проблема рассмотрения и расчета интенсивности внутриоболочечных переходов $nl \leftrightarrow nl$ ($d \leftrightarrow d$ или $f \leftrightarrow f$), запрещенных в дипольном приближении, обычно решается при учете влияния возбужденных конфигураций противоположной четности [1,2]. В случае ионов группы железа, $3d^N$ -ионов, это ближайшая конфигурация противоположной четности $3d^{N-1}4p$. Рассматривается как прямое влияние этих конфигураций, так и косвенное (через воздействие $3d^{N-1}4s$ -возбуждений). Интерес к возбужденным конфигурациям $3d$ -ионов значительно возрос с открытием высокотемпературной сверхпроводимости в перовскитах $YBa_2Cu_3O_7$.

При расчетах электронной структуры кластеров и твердых тел, в том числе интенсивности линий примесных ионов, обычно используются функции свободного иона, рассчитанные в приближении Хартри-Фока [3,4] в предположении, что распределение внутренних $3d$ -электронов не претерпевает существенных изменений при переходе из свободного состояния в кристалл. При расчетах часто используется также X_α -метод в различных его модификациях [5,6].

В твердых телах происходит существенное перераспределение электронной плотности не только внешних, но и внутренних электронов группы железа, что приводит к смещению K -линий рентгеновского спектра [7,8]. Но наибольшая трансформация происходит с волновыми функциями возбужденных конфигураций, которыми являются $3d^{N-1}4p$ и $3d^{N-1}4s$. Изменение волновых функций этих электронных оболочек приводит к изменению значений недиагональных матричных элементов в формулах для интенсивности переходов (см. [7]),

но прежде всего к изменению относительной энергии возбужденных конфигураций. Если качественное изменение волновых функций $3d$ -, $4s$ - или $4p$ -электронов можно предсказать, исходя из общих соображений, то энергия возбужденных конфигураций практически не поддается точному предсказанию. Наш предыдущий анализ свидетельствует о немономонном характере изменения относительной энергии $3d^{N-1}4p$ -конфигураций для ионов Cr^{+2} , Cr^{+3} и Cr^{+4} [9,10].

Большой интерес к данной проблеме возник в связи с открытием высокотемпературной сверхпроводимости на соединениях меди. Нелинейный характер изменения относительной энергии $3d^{N-1}4s$ -конфигураций ионов Cu^{+n} от валентности, координационного числа и межионного расстояния позволяет искать решение проблемы высокотемпературной сверхпроводимости в анализе электронной структуры ионов меди и соответствующих энергетических зон [11-15].

Исследование зависимости электронной структуры $\text{Me}^{+n} : [\text{L}]_k$ -кластеров от межионного расстояния позволяет с высокой точностью определять изменение спектральных характеристик примесных кристаллов с давлением [16].

Продолжая начатые в [17] исследования электронной структуры примесных кластеров, в данной статье мы рассмотрим изменение электростатических параметров и энергии $3d^N$ -, $3d^{N-1}4p$ - и $3d^{N-1}4s$ -конфигураций ионов Cr , Cu и частично Fe , Ni и Co в кластерах $\text{Me}^{+n} : [\text{O}^{-2}]_k$, $\text{Me}^{+n} : [\text{F}^{-}]_k$ и $\text{Me}^{+n} : [\text{Cl}^{-}]_k$ при значениях координационного числа $k = 4, 5, 6$ и межионных расстояниях $R = 1.7-2.2 \text{ \AA}$.

1. Метод самосогласованного поля для кластеров и твердых тел

Метод согласованного поля для кластеров является расширением метода Хартри-Фока-Паули [18,19] на кластеры и твердые тела [20] и во всех рассмотренных случаях дает блестящие результаты.

На первом этапе мы рассматриваем электронную структуру Me -иона в кластере $\text{Me}^{+n} : [\text{L}]_k$, состоящего из центрального Me -иона с конфигурацией $n l^N$ или $n l^{N-1} n' l'$ в окружении k ионов лигандов L на расстоянии R . Ионы лигандов (O^{-2} , F^{-} или Cl^{-}) имеют конфигурацию полностью заполненных оболочек $n l^{4l+2}$. Симметрия кластера соответствует локальной симметрии фрагмента рассматриваемого кристалла.

Энергию нашего кластера в одноэлектронном приближении на функциях центрального поля можно записать в виде [1]

$$E(\text{Me} : [\text{L}]_k) = E_0 + k E_l + k'(E_z + E_c + E_{ex}). \quad (1)$$

где E_0 и E_l — энергии центрального иона и лиганда соответственно в свободном состоянии, E_z , E_c и E_{ex} — энергии взаимодействия с «чужим» ядром, энергии кулоновского и обменного взаимодействия электронов центрального иона и лигандов, k — коэффициент, учитывающий симметрию кластера (см. [7]). Полные выражения для слагаемых уравнения (1) приведены в [1,7].

Минимизация функционала (1) относительно радиальных частей (радиальных орбиталей) одноэлектронных волновых функций центрального иона или лигандов позволяет получить следующую систему

уравнений:

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

определяющую радиальные орбитали центрального иона $P(nlr)$ и лигандов $P(n'l'r)$. Система уравнений (2) подобна системе Хартри-Фока [21], но ее решения зависят от волновых функций всех ионов кластера. Кулоновский и обменный потенциалы $Y'(nlr)$ и $X'(nlr)$ отличаются от стандартных выражений следующими дополнительными потенциалами (самосогласованные потенциалы кластера или кристалла):

$$\Delta Y(nlr) = r/2 \sum_{k, k_1, l, l'} \left[a_{ll'}^{kk_1} Y_{kk_1}(nl, n'l'r) + b_{ll'}^{kk_1} Y_{kk_1}(nl, n'l'r) \right], \quad (3)$$

$$\Delta X(nlr) = - \sum_{k, k_1, l, l'} \left[\alpha_{ll'}^{kk_1} Y(nl, n'l'r) + \beta_{ll'}^k \right] P(n'l'r), \quad (4)$$

а тензорная функция $Y_{ll'}^{kk_1}(nl, n'l'r)$ определена как

$$Y_{kk_1}(nl, n'l'r) = \delta(k, k+k_2) r^{k_1} / R^{k+1} \int_0^\infty P(nl r') P(n'l' r') r'^{k_2} dr'. \quad (5)$$

Коэффициенты $a_{ll'}^{kk_1}$, $b_{ll'}^{kk_1}$, $\alpha_{ll'}^{kk_1}$ и $\beta_{ll'}^k$ записаны в [7] и для конфигураций заполненных оболочек имеют достаточно простой вид. ε_{nl} — одноэлектронная энергия nl -электрона.

Полученная система уравнений удобна тем, что допускает сравнительно легкую трансформацию программ численного решения уравнений Хартри-Фока [21, 22] включением дополнительных потенциалов (3), (4).

Система уравнений (2) может быть решена как для единичного кластера (при использовании граничных условий для свободного атома) так и для кристалла (путем введения условий Вигнера-Зейтца [7]).

При получении выражений для добавочных потенциалов $\Delta Y(nlr)$ и $\Delta X(nlr)$ мы использовали процедуру фурье-переноса волновых функций лигандов, которые выбраны в виде функций Рутаана [22]

$$\Psi_{nlm}(\sigma, r\theta\varphi) = P(nl\sigma; r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (6)$$

на центральный ион.

Расчет дополнительных потенциалов и энергетических параметров ионов кластера проводился при использовании программы, описанной в [7].

Отметим, что влияние релятивистских эффектов для ионов группы железа часто сравнимо с влиянием окружения. Поэтому мы использовали приближение Хартри-Фока-Паули, в котором учитываются основные релятивистские эффекты: зависимость массы электрона

от скорости, контактное и спин-контактное взаимодействия [18]. Учет релятивистских эффектов приводит к следующей перенормировке радиальных интегралов $F^k(nl, n'l')$ и $G^k(nl, n'l')$:

$$F^k(nl, n'l') = F^k(nl, n'l') + \alpha^2/4 \int_0^\infty P(nl r)P(n'l' r)r^k dr,$$

$$F^k(nl, n'l') = \int_0^\infty \int_0^\infty P^2(nl r)r_{<}^k/r_{>}^{k+1} P^2(n'l' r')dr dr', \quad (7)$$

где α — постоянная тонкой структуры ($\alpha \simeq 1/137$).

Такой подход, как показали результаты многочисленных расчетов, в полной мере соответствует экспериментальным данным оптических и рентгеновских измерений [1,7].

2. Влияние давления на энергию $d-p$ -взаимодействия

Изменение энергии $d-p$ -взаимодействия при переходе иона из свободного состояния в кристалл и при воздействии гидростатического давления, равномерно изменяющего межионные расстояния кластера, рассмотрим на примере ионов хрома в состояниях $+2-+4$ в единичном кластере $\text{Cr}^{+n} : [\text{O}^{-2}]_k$ при следующих значениях радиуса координационной сферы: $R = 2.1, 1.96, 1.9, 1.8, 1.7$ и 1.5 \AA . В табл. 1 приведены значения радиальных интегралов Слэтера $F^k(3d, 3d)$ и константы спин-орбитальной связи $\eta(3d)$, определяющие схему уровней $3d^N$ -конфигурации, а также соответствующие интегралы $3d-4p$ -взаимодействия ($F^k(3d, 4p)$ и $G^k(3d, 4p)$) иона Cr^{+3} в свободном состоянии и в кластере. Приведены средние значения радиуса $3d$ - и $4p$ -оболочек $(r)_{nl} = (nl r nl)$ и относительная энергия $3d^{N-1}4p$ -конфигураций.

Как видно, данные для $3d^N$ -конфигурации достаточно хорошо соответствуют схеме уровней иона Cr^{+n} , а также зависимости оптических линий ионов хрома в рубине от давления [16].

При переходе из свободного состояния в кристалл значения энергетических параметров уменьшаются от 25 до 700%. Все параметры, определяющие $d-p$ -взаимодействие, уменьшаются в большей степени, чем параметры $3d$ -оболочки. Как и следовало ожидать, большое отличие наблюдается в изменении среднего радиуса $3d$ - и $4p$ -оболочек. Значение $(3d r 3d)$, увеличиваясь на 5% при $R = 2.1 \text{ \AA}$, при $R = 1.6 \text{ \AA}$ увеличивается на 46%. Значение $(4p r 4p)$, увеличиваясь на 14% при $R = 2.1 \text{ \AA}$, при уменьшении R уменьшается. Такой же характер изменений наблюдается у константы спин-орбитального взаимодействия $\eta(4p)$ и других параметров. С действием гидростатического давления (уменьшением R) происходит существенное изменение относительной энергии $3d^2 4p$ -конфигурации, которая вначале увеличивается с 17.8 до 21.8 eV, а при $R = 1.9 \text{ \AA}$ уменьшается до 9.9 eV. При дальнейшем уменьшении

Теоретические значения радиальных интегралов для иона хрома в конфигурации $3d^3$ и $3d^2 4p$ при различных значениях межионного расстояния R в кластере $Cr^{+3} : [O^{-2}]_6$

Интеграл	Свободный ион	$R, \text{Å}$					Единица измерения
		2.1	1.96	1.9	1.8	1.5	
1	2	3	4	5	6	7	8
Конфигурация $3d^3$							
$F^2(3d, 3d)$	87080	72010	58448	50932	45863	44795	} cm^{-1}
$F^4(3d, 3d)$	54582	42380	35644	30881	27796	29599	
$\eta(3d)$	290.9	245.1	220.2	194.8	167.5	74.9	} a.u.
$(3d r 3d)$	1.093	1.351	1.561	1.721	1.839	2.100	
Конфигурация $3d^2 4p$							
$F^0(3d, 4p)$	91284	65490	69606	71629	74294	—	} cm^{-1}
$F^2(3d, 4p)$	22295	9455	12485	14705	21010	—	
$G^1(3d, 4p)$	7778	2513	4924	7046	14430	—	
$G^3(3d, 4p)$	7193	2001	3838	5471	11135	—	
$\eta(3d)$	331.9	322.1	303.8	288.7	238.1	—	
$\eta(4p)$	642.0	97.6	129.6	153.3	198.8	—	} a.u.
$(3d r 3d)$	1.018	1.064	1.1477	1.219	1.474	—	
$(4p r 4p)$	2.734	3.538	3.314	3.210	3.045	—	} eV
$\Delta E(3d^2 \rightarrow 3d^2 4p)$	17.8	21.8	16.1	9.9	11.6	—	

R значение ΔE увеличивается. Отметим, что межионное расстояние $R = 1.9 \text{Å}$ соответствует рубину ($\alpha = Al_2O_3 : Cr^{+3}$).

Оценивая изменение $d-p$ -взаимодействия как отношение квадрата радиального интеграла $F^k(3d, 4p)$ к относительной энергии возбужденной конфигурации, мы констатируем нелинейное изменение энергии взаимодействия: при переходе свободного иона в кристалл ($R = 2.1 \text{Å}$) происходит уменьшение энергии $\Delta E(3d-4p)$ взаимодействия. Но при $R = 1.96 \text{Å}$ значение $\Delta E(3d-4p)$ больше, чем у свободного иона, и оно увеличивается вплоть до $R = 1.9 \text{Å}$ (табл. 1). Но с ростом давления должно наблюдаться уменьшение энергии $d-p$ -взаимодействия на 10–15%.

Поведение двух- и четырехвалентных ионов хрома подобно рассмотренному выше с соответствующей поправкой на валентность: для Cr^{+4} изменения на 3–5% больше, чем для трехвалентных ионов, а для Cr^{+2} меньше. Кроме того, для иона Cr^{+2} наблюдается существенное уменьшение относительной энергии $3d^3 4p$ -конфигурации, что приводит к резкому увеличению энергии $d-p$ -взаимодействия.

Изменение межионного расстояния в примесных кристаллах с давлением можно оценить по смещению характерных линий (например, R -линий иона Cr^{+3}) или по изменению полуэмпирических значений па-

раметров кристаллического поля $10 Dq$. В первом случае в качестве эталона используется известная зависимость длины волны R -линий в рубине от давления [16] с последующим учетом различий твердости кристаллов. Во втором по изменению межионного расстояния определяется отношение знаменателей в параметрах $10 Dq$. Оценка изменений R колеблется от 0.001 до 0.007 Å/kbar. Естественно, такая оценка эффективна при отсутствии данных о структуре примесных кристаллов под давлением.

При давлении 10 kbar (что соответствует уменьшению R на 0.01 Å) как следует из табл. 1, энергия d - p -взаимодействия и интенсивность линий рубина должны увеличиваться в пределах 1-2% на 1 kbar, что имеет место в действительности.

Для других ионов группы железа, в частности Fe^{+n} , Ni^{+n} и Cu^{+n} , наблюдается подобная зависимость энергии d - p -взаимодействия от межионного расстояния.

Отметим практически линейное изменение всех параметров кластера от координационного числа k при заданном значении R . Важно подчеркнуть, что речь идет о линейном изменении радиальных интегралов, зависящих от сферически-симметричного потенциала окружения. Угловые параметры, их значения и даже их число зависят от симметрии окружения и претерпевают скачок при изменении числа лигандов.

3. Изменение энергии d - s -взаимодействия от типа, числа лигандов и межионного расстояния

Проблема d - s -взаимодействия актуальна при исследовании интенсивности оптических линий (при косвенном влиянии сильного s - p -взаимодействия) и при объяснении высокотемпературной сверхпроводимости.

В рамках выбранного подхода мы рассмотрели изменение энергии d - s -взаимодействия ионов Cu^{+2} и Cu^{+3} в кластерах $Cu^{+n} : [L]_k$, где $L = O^{-2}$, F^{-} и Cl^{-} , $k = 4, 5, 6$ для ионов Fe, Ni, Zn и ряда других при значениях радиуса координационной сферы $R = 1.6-2.1$ Å с шагом 0.05 Å. Наиболее интересные, на наш взгляд, результаты представлены в табл. 2-5.

Таблица 2

Значения радиальных интегралов иона Cu^{+2} в кластере $Cu^{+2} : [O^{-2}]_4$ при различных значениях R . Конфигурация $3d^8 4s$

Интеграл	$R, \text{Å}$					Единица измерения
	2.01	1.89	1.8	1.7	1.6	
ϵ_{3d}	1.7045	1.6715	1.6378	1.5895	1.5269	} a.u.
ϵ_{4s}	0.9977	0.9939	0.9912	0.9884	0.9861	
$(3d r 3d)$	0.8297	0.8345	0.8484	0.8507	0.8556	
$(4s r 4s)$	2.3414	2.3516	2.3592	2.3678	2.3758	
$F^0(3d, 4s)$	0.48521	0.48363	0.48117	0.47894	0.47667	
$G^3(3d, 4s)$	0.04387	0.04341	0.04312	0.04302	0.04341	
$\Delta E(3d^9 \rightarrow 3d^8 4s)$	1.892	1.713	1.428	1.632	1.784	eV

Значения радиальных интегралов иона Cu^{+n} в кластере $\text{Cu}^{+n} : [\text{Cl}^-]_6$ при различных значениях R

Интеграл	$R, \text{Å}$				Единица измерения
	2.0	1.9	1.8	1.7	
1	2	3	4	5	6

Конфигурация $3d^9 4s$

ϵ_{3d}	2.5471	2.6097	2.6756	2.7442	} a.u.
ϵ_{4s}	2.0267	2.0623	2.1021	2.1272	
$(3d r 3d)$	0.9080	0.9058	0.9025	0.8978	
$(4s r 4s)$	2.1432	2.0797	2.0120	1.9409	
$F^0(3d, 4s)$	0.51246	0.52619	0.54202	0.56091	
$G^3(3d, 4s)$	0.06068	0.06449	0.06689	0.07389	

Конфигурация $3d^8 4s$

ϵ_{3d}	3.2874	3.3559	3.4291	3.5070	} a.u.
ϵ_{4s}	2.4984	2.5494	2.5964	2.6355	
$(3d r 3d)$	0.8506	0.8498	0.8485	0.8463	
$(4s r 4s)$	2.0454	1.9956	1.9402	1.8796	
$F^0(3d, 4s)$	0.54052	0.55198	0.56572	0.58192	
$G^3(3d, 4s)$	0.05847	0.06155	0.06530	0.06975	
$\Delta E(3d^9 \rightarrow 3d^8 4s)$	8.509	8.810	9.227	9.814	eV

Рассмотрение начнем с анализа зависимости параметров электронной структуры ионов меди в кислородном окружении с различным числом лигандов: кластеры $\text{Cu}^{+2} : [\text{O}^{-2}]_k$ и $\text{Cu}^{+3} : [\text{O}^{-2}]_k$ при $k = 4, 5, 6$, т.е. с координацией перовскита и $R = 1.6\text{--}2.1 \text{Å}$. В табл. 2 приведены достаточно важные для дальнейшего понимания результаты. Наблюдается нелинейная зависимость энергии основной конфигурации, усредненной по всем термам [1], от значений координационного числа k , а также R . Наряду с этим почти линейно изменяются интегралы Слэтера $F^k(3d, 3d)$ и спин-орбитальной связи $\eta(3d)$ и т.д. В результате получаем минимум энергии для двух- и трехвалентных ионов меди при соответствующих межионных расстояниях ($R = 1.85 \text{Å}$ для Cu^{+3} при $k = 6$ и 1.95Å для Cu^{+2} при $k = 4$). Отметим, что в последнем случае получено 40% уменьшение энергии возбуждения $3d$ -электрона на $4s$ -оболочку. Резкое уменьшение относительной энергии $3d^8 4s$ -конфигурации иона Cu^{+2} наряду с ростом значений радиальных интегралов $F^0(3d, 4s)$ и $G^2(3d, 4s)$ приводит к увеличению энергии d - s -взаимодействия практически в 2 раза. Наличие абсолютного максимума d - s -взаимодействия в ионах Cu^{+2} в окружении четырех ионов O^{-2} при $R = 1.95 \text{Å}$, надо полагать, имеет непосредственное отношение к высокотемпературной сверхпроводимости, так как для других изученных нами кластеров с ионами Fe, Co, Ni и Zn такой резкий экстремум не проявляется. Забегая вперед отметим, что

Значения радиальных интегралов для Cu в кластере $\text{Cu}^{+n} : [\text{F}^-]_6$ при различных значениях R

Интеграл	$R, \text{Å}$				Единица измерения
	2.0	1.9	1.8	1.7	
1	2	3	4	5	6

Конфигурация $3d^9 4s$

ϵ_{3d}	1.0142	0.9921	0.9619	0.9023	} a.u.
ϵ_{4s}	0.5746	0.5713	0.5683	0.5621	
$(3d r 3d)$	0.9048	0.9044	0.9045	0.9073	
$(4s r 4s)$	2.7134	2.7292	2.7449	2.7686	
$F^0(3d, 4s)$	0.42448	0.42184	0.41911	0.41482	
$G^3(3d, 4s)$	0.03752	0.03676	0.03610	0.03502	

Конфигурация $3d^8 4s$

ϵ_{3d}	1.7362	1.7278	1.6924	1.6569	} a.u.
ϵ_{4s}	1.0026	1.0012	0.9959	0.9924	
$(3d r 3d)$	0.8474	0.8471	0.8465	0.8467	
$(4s r 4s)$	2.3290	2.3326	2.3459	2.3556	
$F^0(3d, 4s)$	0.48827	0.48746	0.48443	0.48211	
$G^3(3d, 4s)$	0.04484	0.04457	0.04362	0.04306	
$\Delta E(3d^9 \rightarrow 3d^8 4s)$	7.848	7.849	7.906	7.927	eV

Таблица 5

Теоретические значения радиальных интегралов для кластера $\text{Ni}^{+2} : [\text{F}^-]_6$ при различных значениях R (в а.е.)

Интеграл	$R, \text{Å}$				
	2.1	2.0	1.9	1.8	1.7
ϵ_{3d}	0.9768	0.9602	0.9376	0.9072	0.8668
ϵ_{4s}	0.5624	0.5586	0.5557	0.5528	0.5503
$(3d r 3d)$	0.9519	0.9512	0.9509	0.0518	0.9548
$(4s r 4s)$	2.7774	2.7914	2.8069	2.8229	2.8384
$F^0(3d, 4s)$	0.41360	0.41141	0.40894	0.40630	0.40356
$G^3(3d, 4s)$	0.03831	0.03760	0.03691	0.03632	0.03603

для кластеров меди в ином окружении резкий экстремум также не проявляется.

Можно предположить, что резкое усиление $d-s$ -гибридизации в кластерах $\text{Cu}^{+2} : [\text{O}^{2-}]_4$ может привести к искажению дна зоны проводимости перовскита, сформированной в основном s -функциями ионов Cu^{+3} в октаэдрическом окружении.

В табл. 3 и 4 приведены значения радиальных интегралов для ионов меди с конфигурациями $3d^8 4s$ и $3d^9 4s$ в кластерах $\text{Cu}^{+n} : [\text{Cl}^-]_6$ и

$\text{Cu}^{+n} : [\text{F}^-]_6$. Характерной особенностью данных таблиц является увеличение энергии $3d \rightarrow 4s$ -перехода при уменьшении R (роста давления) (наряду с увеличением значений радиальных интегралов $F^0(3d, 4s)$) и при практически неизменном значении энергии $d-s$ -взаимодействия (увеличение в пределах 1–3%).

Совместный анализ зависимостей радиальных интегралов от меж-ионного расстояния для ионов Me в окружении ионов кислорода, фтора и хлора выявил их существенные различия. Для оксидного окружения характерно увеличение среднего радиуса $3d$ -оболочки при переходе свободного иона в кластер с последующим увеличением значений ($3d r 3d$) по мере уменьшения R до некоторого критического значения. В нашем случае $R_{\text{cr}} = 1.6 \text{ \AA}$. Для фторидного окружения изменения параметров электронной структуры при переходе иона в кристалл не так велики, как для оксидов, что определяется различной степенью локализации $2p$ -функций фтора и кислорода. Увеличение «размеров» $4s(p)$ -оболочек для рассмотренных ионов группы железа в окружении фтора происходит вплоть до значений $R = 1.5 \text{ \AA}$, оболочка $3d$, также как и $4s(p)$, расплывается с уменьшением межионного расстояния Me-F . Однако увеличение «размеров» $3d$ -слоя наблюдается только до значений $R = 1.9 \text{ \AA}$. При меньших R $3d$ -оболочка начинает коллапсировать.

Для оксидов при $R = 1.6 \text{ \AA}$ также начинается процесс «сжимания» $3d$ -оболочки, вызванный значительным перекрыванием $2p$ -функций кислорода и $3d(4s, 4p)$ -орбиталей иона металла и началом сильного отталкивания электронов ближайших ионов в силу принципа Паули [23]. По этой же причине при уменьшении R с 2.0 \AA в хлоридах происходит уменьшение значений ($3d r 3d$) и ($4s r 4s$). В качестве подтверждения в табл. 5 приведены данные расчета кластера $\text{Fe}^{+2} : [\text{Cl}^-]_6$ при $R = 2.2-1.8 \text{ \AA}$.

Важная особенность фторидных кластеров — уменьшение энергии $d-s$ -взаимодействия с уменьшением значений R . Для оксидов значения $F^0(3d, 4s)$ слабо зависят от R . Для хлоридов они резко увеличиваются при уменьшении R .

Зависимость радиальных интегралов и энергии $d-s$ -взаимодействия от числа лигандов является практически линейной для всех рассмотренных нами типов окружения.

Кратко резюмируя результаты работы, отметим, что проведенные расчеты кластеров $\text{Me}^{+n}[L]_k$ при различных значениях R и типах лигандов позволяют сделать ряд выводов и заключений.

Прежде всего наш подход полностью адекватен существующим экспериментальным результатам при расчетах как оптических спектров примесных ионов группы железа, так и рентгеновских спектров [1]. Корректность этих расчетов позволяет надеяться на высокую точность при рассмотрении $d-p$ - и $d-s$ -взаимодействия.

В кислородсодержащих кластерах при изменении R от 2.0 до 1.9–1.8 \AA происходит уменьшение относительной энергии возбужденных $3d^{N-1}4s$ - или $3d^{N-1}4p$ -конфигураций. Уменьшение ΔE ($3d \rightarrow 4s$) сопровождается уменьшением значений $F^0(3d, 4s)$ и увеличением $F^2(3d, 4p)$. Дальнейшее уменьшение R приводит к увеличению энергии возбуждения на $4s$ -оболочку. Подобный характер изменения $F^k(3d, nl)$

и ΔE может привести к появлению экстремума на кривой зависимости энергии $d-s$ - и $d-p$ -взаимодействия от межионного расстояния и давления. Наиболее сильно этот эффект наблюдается в начале серии ионов группы железа (например, в Sr^{+3}). Но наиболее важные результаты получены для ионов меди, с резким уменьшением энергии возбуждения и увеличением энергии $d-s$ -взаимодействия для Cu^{+2} в кислородном тетраэдре при R , полностью соответствующем структуре сверхпроводящей керамики. Отметим, что такой результат получен только для ионов Cu^{+2} и не наблюдается у ионов Cu^{+3} . Сильное $d-s$ -взаимодействие ионов Cu^{+2} должно привести к искажению зоны проводимости и, возможно, к образованию зоны, построенной на волновых функциях этих ионов. Нечто похожее, по-видимому, наблюдается в кристаллах перовскита SrTiO_3 , в которых ионы Ti^{+4} при определенных условиях частично переходят в состояние Ti^{+3} [24]. Подчеркнем, что для ближайших соседей меди по таблице Менделеева — ионов Ni и Zn — подобного явления также не наблюдается. Для этих ионов в кислородном окружении, как и для меди с лигандами фтора и хлора, наблюдается симбатное изменение энергии $3d \rightarrow 4s$ -возбуждения и энергии $d-s$ -взаимодействия. Для фторидов с уменьшением R энергия $d-s$ -взаимодействия несколько уменьшается (на несколько процентов), а для хлоридов — увеличивается на 1–2%.

Список литературы

- [1] Н.А. Кулагин, Д.Т. Свиридов. Методы расчета электронных структур свободных и примесных ионов. Наука. М. (1986).
- [2] J. Morrison. Many-Body Calculation. Springer Verlag. N.Y. (1987).
- [3] R.D. Cowan. The Theory of Atom Structure and Spectra. Univ. California Press. Berkely (1981).
- [4] Н.А. Кулагин, Д.Т. Свиридов. В кн.: Проблемы кристаллографии. Наука. М. (1987).
- [5] Ф. Бассани, Дж. Паравечини. Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах. Наука. М. (1982).
- [6] Дж. Слэтер. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. Мир. М. (1972).
- [7] Н.А. Кулагин, Д.Т. Свиридов. Введение в физику активированных кристаллов. Выща школа. Харьков. (1990).
- [8] N.A. Kulagin. J. Phys. B (London) **16**, 1695 (1983).
- [9] Н.А. Кулагин. Хим. физика **1**, 1478 (1984).
- [10] Н.А. Кулагин, В.Ф. Сандуленко. ФТТ **31**, 1, 133 (1989).
- [11] N.A. Kulagin, Sh. Kuliev. J. Mol. Struc. **266**, 357 (1992).
- [12] Н.А. Кулагин, Ш.И. Кулиев. ФТТ **31**, 11, 3382 (1991).
- [13] J. Jorgensen, H. Schuttler, D. Hinks, D. Capone et al. Phys. Rev. Lett. **58**, 1028 (1987).
- [14] L. Matheiss. Phys. Rev. Lett. **58**, 1032 (1987).
- [15] Я.О. Дювгий, Л.Т. Кадильюк, И.В. Китык. ФТТ **32**, 10, 3099 (1990).
- [16] Н.А. Кулагин, Д.Т. Свиридов. ДАН СССР **266**, 616 (1982).
- [17] Н.А. Кулагин. ФТТ **27**, 7, 2038 (1987).
- [18] Н.А. Кулагин. Опт. и спектр. **63**, 964 (1987).
- [19] N.A. Kulagin, D.T. Sviridov. J. Phys. C (London) **17**, 4539 (1984).
- [20] N.A. Kulagin. J. Mol. Struc. **210**, 13 (1990).
- [21] Д. Хартри. Расчеты атомных структур. ИИЛ. М. (1960).
- [22] E. Clementi, C. Roetti. Atom Data & Nucl. Data Table. **14**, 177 (1974).
- [23] P. Gombas. Theorie und Losungsmethoden des Mehrteilchenproblems der Wellenmechanik. Basel (1950).
- [24] Н.А. Кулагин. ФТТ **25**, 11, 3392 (1983).