

# Электронная структура Ce и Sm в гидридах и 4*f*-коллапс в YbH<sub>x</sub>

© В.А. Шабуров, А.Е. Совестьянов, 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<sub>x</sub> (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<sub>x</sub> 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<sup>+</sup> и анионная (гидридная) с отрицательно заряженным водородом H<sup>−</sup>. 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 CaF<sub>2</sub>. Исключение составляют EuH<sub>2</sub> и YbH<sub>2</sub>, которые кристаллизуются в орторомбическую структуру типа SrH<sub>2</sub>. Магнитные, структурные, ЯМР-данные и др. (см., например, [1]) указывают на трехвалентный характер Ce и Sm в ди- и тригидридах и двухвалентный Yb в YbH<sub>2</sub>. В работе [4] было обнаружено, что YbH<sub>x</sub> 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 Yb<sup>2+</sup> → Yb<sup>3+</sup>. Действительно, фотоэмиссионные исследования YbH<sub>2,6</sub> [5] свидетельствуют о смешанно-валентном состоянии иттербия. В CeH<sub>x</sub> 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<sub>γ</sub>–Ce<sub>α</sub>-переходе в металлическом цери [7]. По магнитным данным, самарий в гидридах находится в состоянии 3+, тогда как данные по

теплоемкости интерпретируются как смесь ионов Sm<sup>2+</sup> и Sm<sup>3+</sup> [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: CeF<sub>3</sub>, SmF<sub>3</sub> и YbS. Схема опыта и процедура измерений подробно описаны в ранних публикациях (см., например, [10,11]).

Исследуемые образцы CeH<sub>x</sub> ( $x = 2.06-2.96$ ), SmH<sub>x</sub> ( $x = 2-2.77$ ), YbH<sub>x</sub> ( $x = 1.908-2.708$ ) 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<sub>2,12</sub>, 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<sub>x</sub>, SmH<sub>x</sub>. Экспериментальные смещения  $K_{\alpha_1}$ -,  $K_{\beta_1}$ -линий Ce и Sm в гидридах и металлах относительно трехвалентных реперов приведены в таблице. Там же даны параметры решетки  $a(x)$ .

Экспериментальные сдвиги  $K_{\alpha_1}$ - и  $K_{\beta_1}$ -линий церия и самария ( $\Delta E$ ) в гидридах  $CeH_x$ ,  $SmH_x$  и металлах (реперы —  $CeF_3$  и  $SmF_3$ ) и параметры решетки гидридов ( $a$ )

| $x$                    | $\Delta E, \text{meV}$ |                     |                    | $a, \text{Å}$ |
|------------------------|------------------------|---------------------|--------------------|---------------|
|                        | $K_{\alpha_1}$         | $K_{\beta_1}$       |                    |               |
|                        | $T = 300 \text{ K}$    | $T = 300 \text{ K}$ | $T = 77 \text{ K}$ |               |
| <b>CeH<sub>x</sub></b> |                        |                     |                    |               |
| 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            |               |
| <b>SmH<sub>x</sub></b> |                        |                     |                    |               |
| 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  $K_{\alpha_1}$ - и  $K_{\beta_1}$ -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  $K_{\beta_1}$ -линии Ce при  $T = 300$  и  $77 \text{ K}$  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

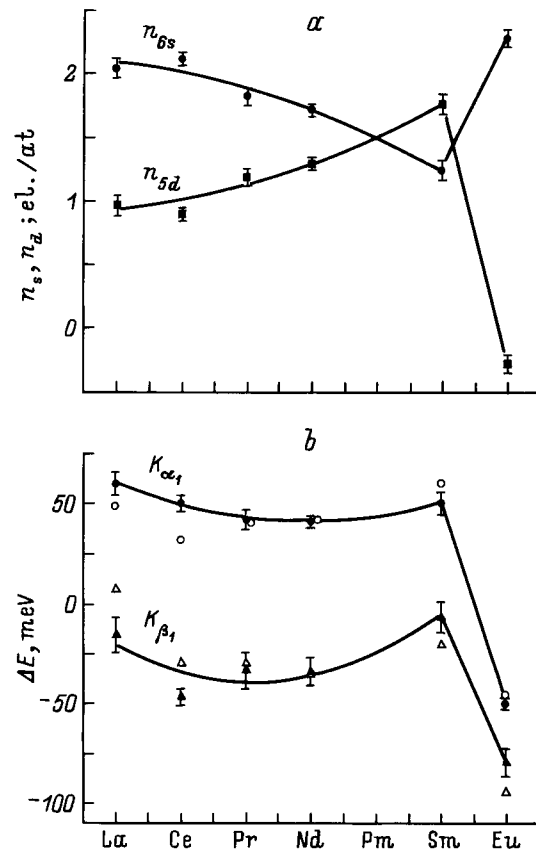
редкоземельных металлов  $R = \text{La} - \text{Eu}$ . Решалась система уравнений

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

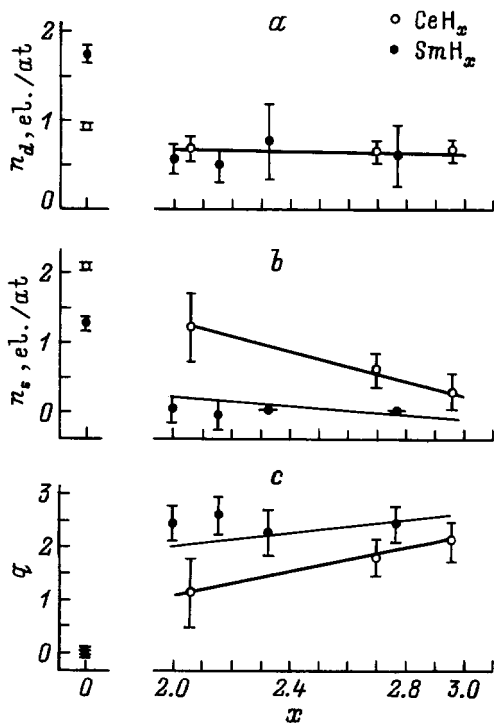
$$n_d + n_s = n,$$

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  $\Delta E$ .

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  $K_{\alpha_1}$ -,  $K_{\beta_1}$ -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.

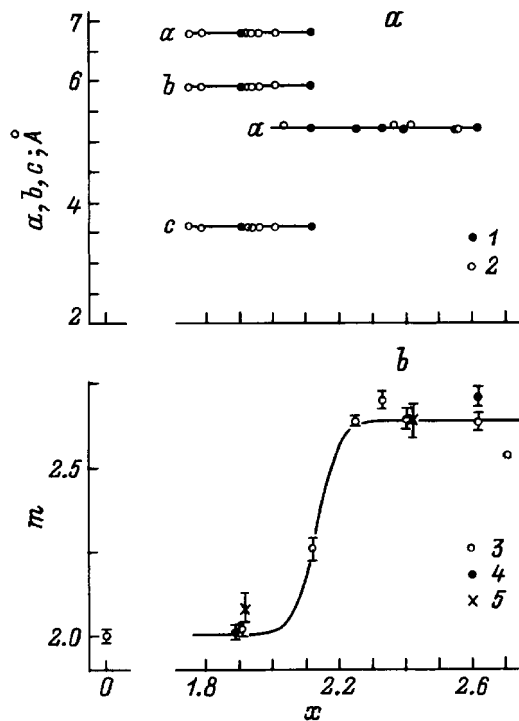
вышеприведенной, но без ограничения на суммарное число электронов *n*. Результаты приведены на рис. 2, из которого следует, что во всем исследованном диапазоне концентраций *x* ≈ 2–3 заселенность 5*d*-состояний Ce и Sm практически постоянна: средневзвешенная величина  $\bar{n}_d = 0.62 \pm 0.06$  5*d*-el./at Ce(Sm), тогда как заселенность 6*s*-состояний Ce плавно уменьшается до нуля, а *n<sub>s</sub>* самария близка к нулю во всей исследованной области *x*. Подобное уменьшение заселенности наблюдается и по фотоэлектронным спектрам LaH<sub>*x*</sub> и CeH<sub>*x*</sub> [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<sub>*x*</sub> и SmH<sub>*x*</sub> 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<sub>*x*</sub>. Рис. 3 иллюстрирует зависимость постоянных кристаллической решетки YbH<sub>*x*</sub> от концентрации водорода. При *x* ≥ 2 наблюдается структурный переход от орторомбической структуры к кубической. Одновременно со структурным переходом происходит резкое измене-

ние энергии *K*<sub>α1</sub>-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*<sub>α1</sub>-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 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–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<sub>*x*</sub> (*x* = 2.25, 2.37, 2.41) при низких температурах. Температурная зависимость *C<sub>p</sub>*/*T* оказалась типичной для тяжелофермионных систем. Величина



**Рис. 3.** *a*) Зависимость параметров решетки YbH<sub>*x*</sub> *a*, *b*, *c* от состава: 1 — наши данные, 2 — данные [4]. *b*) Зависимость валентности Yb в YbH<sub>*x*</sub> 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  $\text{YbN}_x$ ) следует, что формирование тяжелофермионного состояния в  $\text{YbN}_x$  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  $\text{YbN}_x$  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  $\text{SmS}$ ,  $\text{Ce}_{1-x}\text{Th}_x$ ,  $\text{Sm}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$  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).