

# О периодическом изменении состояния вещества с конфигурацией $4f$ под влиянием сверхвысокого давления

© В.А. Волошин

Донецкий физико-технический институт Национальной академии наук Украины,  
83114 Донецк, Украина

E-mail: Voloshin@mail.fti.ac.donetsk.ua

(Поступила в Редакцию 5 августа 2005 г.)

Обосновывается утверждение, что в рамках экспериментально достижимого давления существующие редкоземельные вещества могут быть охарактеризованы принадлежностью к одному из трех состояний: электронному, вибронному и состоянию электрон-вибронного равновесия. Проведенные расчеты показывают, что при более сильном сжатии электронная  $4f$ -конфигурация последовательно теряет все электроны. Выдвигается гипотеза, что при каждом сокращении числа электронов все три состояния будут последовательно проявлять свои характеристики.

Финансирование настоящей работы осуществлено Донецким физико-техническим институтом Академии наук Украины.

PACS: 70, 72.80.Ga, 74.25.-q, 81.40.Vw

## 1. Три состояния электронной системы редкоземельных соединений

Свойства этой системы можно описывать, пользуясь представлениями о ее возможных трех состояниях.

1.1. Электронное состояние. Выбор термина связан названием „вибронное состояние“, см. далее. Спектры одного и того же редкоземельного иона, входящего в состав различных веществ (или одного и того же вещества), но при различных термодинамических условиях, могут резко отличаться друг от друга. Представителем первой группы спектров являются спектры этилсульфатов редких земель. Эти спектры характеризуются узкими малоинтенсивными линиями. Часть энергетических уровней характеризуется вырождением. Чем объясняются эти особенности? Узость линий соответствует предположению о близости к адиабатическому приближению: быстрые электроны и медленное ядро. Это приводит к единственности электронного состояния, а следовательно, к узости линий. Малая интенсивность этих линий объясняется близостью к представлению об изоляции электронной  $4f^n$ -конфигурации [1]. Переходы между уровнями этой конфигурации запрещены настолько строго, насколько полна изоляция этих электронов от окружения. Наконец, вырождение уровней также связано с изоляцией этой конфигурации. Вот что утверждают авторы эффекта Яна–Телера: „Нужно, однако, исключить из рассмотрения те орбитально вырожденные состояния, занимая которые, электроны не принимают заметного участия в образовании химической связи в молекуле. Действительно, в этом случае смещения ядер не приводят к возмущению названных состояний. Именно так обстоит дело для внутренних электронных оболочек в парамагнитных ионных солях редкоземельных элементов“ [2].

В случае „электронного“ состояния спектр (рис. 1, а) легко интерпретируется [3–6] (табл. 1) и локальный магнитный момент легко рассчитывается [7].

Энергия электростатического взаимодействия между двумя изолированными от окружения  $f$ -электронами может быть описана выражением

$$\langle LS|1/r_{1,2}|LS\rangle = \sum_k f_k(l, L)F^k, \quad k = 0, 2, 4, 6, \quad (1)$$

где угловой коэффициент есть

$$f_k(l, L) = (-1)^L \left[ (2L+1)(-1)^{(2l+k)/2} \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right]^2 \times \begin{Bmatrix} l & l & L \\ l & l & k \end{Bmatrix}$$

и  $F^0, F^2, F^4, F^6$  — радиальные интегралы Слетера.

В случае спин-орбитального взаимодействия матричный элемент равен

$$\langle LSJ|H_{S0}|L'S'J\rangle = \chi(LS, L'S'J)\xi_{4f}, \quad (2)$$

где

$$\chi(LS, L'S'J) = (-1)^{L'+S+J} [l(l+1)(2l+1)]^{1/2} \times \langle LS||V^{11}||L'S'\rangle \begin{Bmatrix} L & S & J \\ S' & L' & 1 \end{Bmatrix}$$

и  $\xi_{4f}$  — подгоночный параметр.

Взаимодействие между  $4f^2$ -электронами и кристаллическим полем описывается [4] следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle SLJM|H_{cf}|S'L'J'M'\rangle &= \sum_k \sum_q B_k^q (-1)^{J-M} \begin{Bmatrix} J & k & L' \\ M & q & M' \end{Bmatrix} \\ &\times (-1)^{S'+L''+J+k} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} J & k & J' \\ L' & S & L \end{Bmatrix} \\ &\times (-1)^k [(-1)^L + (-1)^{L'}] [(2L+1)(2L'+1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} L & k & L' \\ l & l & l \end{Bmatrix} \\ &\times (-1)^l (2l+1) \begin{Bmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix} \delta_{SS''}. \end{aligned}$$

Как следует из свойств  $3j$  и  $6j$  символов,

$$M + q + M' = 0,$$

$$k \geq 2J, \quad k \geq 2L \quad \text{и} \quad k \geq 2l.$$

Параметры кристаллического поля

$$B_k^q = \left( \frac{2k+1}{4\pi} \right)^{1/2} \sum_i \frac{ee_i}{R^{k+1}} Y_{kq}^q(\theta_i, \varphi_i),$$

где индексы  $k$  и  $q$  относятся к полиномам Лежандра.

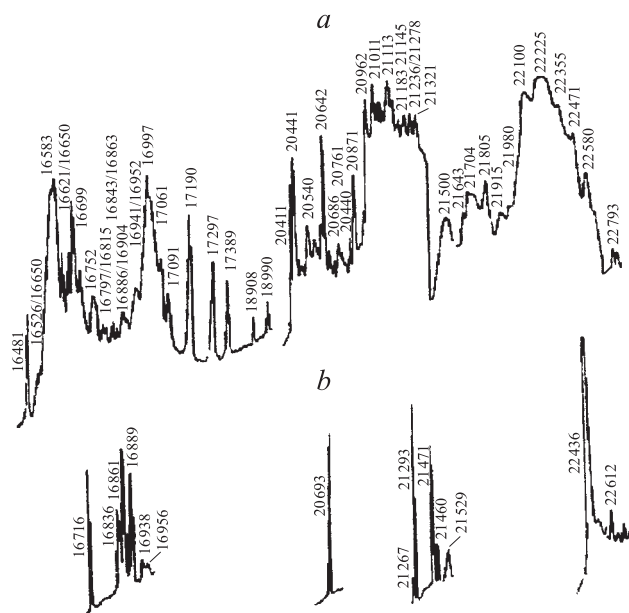
Расчет магнитного момента изолированной  $4f^n$ -конфигурации и сравнение с экспериментальными данными проведен в [7]

$$M = g \sqrt{J(J+1)},$$

где

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}.$$

**1.2. Вибронное состояние.** Название предложили авторы пионерской работы [8]. Представителями этой группы веществ могут являться молибдаты редких земель (рис. 1, *b*). Спектры этих веществ характеризуются интенсивными, широкими полосами. Все вырождения сняты. Исключениями являются крамеровские дублеты в случае нечетного  $n$  в конфигурации  $4f^n$ . Чем объясняются эти особенности? Предполагается, что в этом случае редкоземельный ион настолько близок к окружающим ионам, что связь между ними определяется не длинной связью внешних электронов, но короткой,



**Рис. 1.** *a* — спектр „электронного“ состояния этилсульфат лантана с примесью празеодима (атмосферное давление,  $T = 4.2 \text{ K}$ ; длина связи Pr–O1 —  $2.47 \text{ \AA}$ , Pr–O2 —  $2.65 \text{ \AA}$ ). *b* — спектр „вибронного“ состояния (молибдат цезия и празеодима; атмосферное давление,  $T = 4.2 \text{ K}$ . При комнатной температуре длина связи Pr–O1 —  $2.38 \text{ \AA}$ ; Pr–O2 —  $2.54 \text{ \AA}$ ).

**Таблица 1.** Расчет спектра  $4f^2$ -конфигурации в электронном состоянии

$LSJ \pm \mu$	$E, \text{ cm}^{-1}$
112 ± 1	22450.7
112 ± 2	22447.5
112 ± 0	22416.8
111 ± 0	21295.4
111 ± 1	21280.2
110 ± 0	20690.5
202 ± 1	16934.4
202 ± 2	16862.9
202 ± 0	16754.9

**Таблица 2.** Критическое расстояние,  $\text{ \AA}$  при переходе от электронного к вибронному состоянию для различных редкоземельных ионов и лигандов

RE	RE–O	RE–Cl	RE–F
Ce	2.40	2.81	2.33
Pr	2.38	2.79	2.31
Nd	2.36	2.77	2.29
Pm	2.34	2.75	2.27
Sm	2.33	2.74	2.26
Eu	2.32	2.73	2.25
Gd	2.31	2.72	2.24
Tb	2.30	2.71	2.23
Dy	2.29	2.70	2.22
Ho	2.28	2.69	2.21
Er	2.27	2.68	2.20
Tu	2.26	2.67	2.19
Yb	2.25	2.66	2.18

определяемой участием внутренней конфигурации  $4f^n$ . Смешение различных электронных конфигураций предопределяет высокую интенсивность спектра из-за отсутствия всяких запретов. Участие  $4f^n$ -электронов в кристаллических связях определяет отсутствие каких-либо вырожденных уровней. „При вырожденном электронном состоянии всякое симметричное расположение ядер (за исключением только расположенных на одной прямой) неустойчиво. В результате этой неустойчивости ядра сместятся так, чтобы симметрия их конфигурации нарушилась настолько, чтобы вырождение терма оказалось полностью снятым. В частности, можно утверждать, что нормальным электронным термом симметричной (нелинейной) молекулы может быть только невырожденный терм“ [9,10]. „Тогда малые интервалы в электронном спектре означают медленное движение электронов, сравнимое по скорости с движением ядер. И ядерное движение уже не отделяется от электронного“ [11]. В этом случае каждому непрерывно изменяющемуся в определенных пределах состоянию ядер будет соответствовать все изменяющееся состояние электронов. Следствием этого будет широкополосность спектра. Нами впервые показано [12], что под влиянием высокого

давления можно редкоземельное вещество, находящееся в „электронном“ состоянии, перевести в „вибронное“ состояние (рис. 2) [13]. Эти состояния достаточно четко отделены друг от друга. Границу между ними определяет длина связи между редкоземельным ионами и ионами его окружения (табл. 2 [14]).

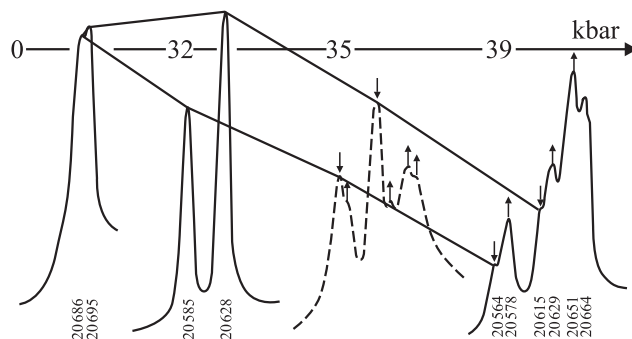
1.3. Состояние динамического электрон-вибронного равновесия. Приведенная выше гипотеза предполагает скачкообразный переход из электронного состояния в вибронное. Для празеодима и кислорода это происходит, когда расстояние между ними становится меньше 2.38 Å. Однако имеются экспериментальные данные, которые требуют некоторого усложнения этого представления [15–17]. Так, в соединении  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  расстояния  $\text{Pr}-\text{O}$ , определяемые разными методами, получаются различными. По методу нейтронной дифракции все они равны приблизительно 2.45 Å [18], а по анализу тонких рентгеновских спектров (метод XAFS) часть по-прежнему равна 2.45 Å, а другая — 2.27 Å [19]. При этом все остальные структурные соотношения в ячейке по обоим методам остаются одинаковыми. Другими словами, различия касаются только положения иона кислорода. Важно отметить, что расстояние 2.45 Å больше критического, а 2.27 Å меньше.

При объяснении различных данных о расстоянии между празеодимом и кислородом в системе  $\text{YPrBaCuO}$  основным является тот факт, что метод XAFS позволяет определять изменения в структуре со временем  $10^{-16}$  с, а дифракционный метод только до  $10^{-13}$  с. Поэтому можно допустить [15,16], что расстояние между празеодимом и кислородом меняется от 2.27 до 2.63 Å. И первый метод определяет два крайних положения кислорода, а второй — одно среднее, 2.45 Å, т.е. время жизни наиболее короткоживущего состояния меньше  $10^{-13}$  с (временное разрешение метода нейтронной дифракции) и больше  $10^{-16}$  с (временное разрешение метода XAFS). Таким образом, появляется промежуточная стадия, стадия динамического электрон-вибронного равновесия, когда вещество обладает попеременно то свойствами электронного состояния, то свойствами вибронного. Например, химическая связь будет либо длинной, то короткой, магнитный момент будет либо локальным, либо распространенным на весь молекулярный комплекс, образец может быть или диэлектриком, или проводником. Ясно, что это короткоживущее, трудно замечаемое состояние должно оказывать решающее влияние на некоторые свойства. Так, например, долгое время оставалось загадкой, почему все вещества  $(\text{RE})\text{BaCuO}$  ( $\text{RE}$  — редкоземельный элемент) с одной и той же структурой обладают высокотемпературной сверхпроводимостью, за исключением соединения с празеодимом. Сначала нужно высказать следующее довольно правдоподобное утверждение: чтобы осуществилась сверхпроводимость, необходимо, чтобы время жизни данного состояния было больше времени жизни куперовской пары. Оказалось, что в этом случае [15] время жизни

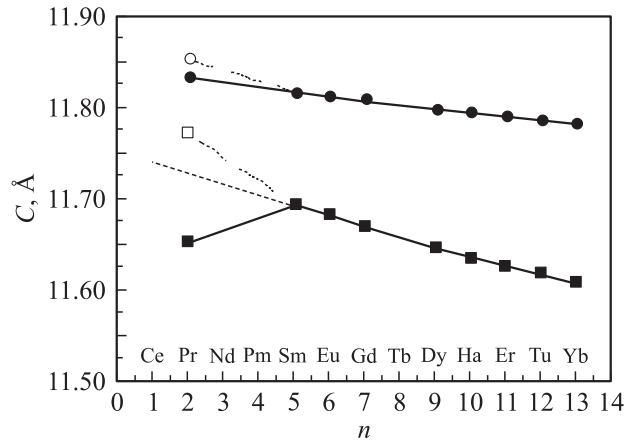
электрон-вибронного состояния меньше, чем время жизни куперовской пары. Из этого, в частности, следует, что для наблюдения сверхпроводимости в подобных веществах необходимо, чтобы они не могли образовать короткое электрон-вибронное состояние, независимо от того, какой вклад, вибронный или электронный, определяет эту краткость. Нужно перевести их в состояние электрон-вибронного равновесия с достаточно большим временем жизни, что возможно при дальнейшем сокращении расстояния между редкоземельным ионом с вырожденным основным состоянием и его соседями, когда время вибронного состояния растет, а электронного уменьшается.

При этом спектр из слабо интенсивного линейчатого должен измениться на интенсивный широкополосный. Рассмотрим в качестве примера этилсульфат празеодима. Его структура подробно исследована [20] и часто является моделью для сравнения. Празеодим окружен девятью нейтральными молекулами воды (в этом одна из причин малого внешнего воздействия на состояние  $4f$ -конфигурации). Каждые три молекулы находятся в одной плоскости и образуют равносторонние треугольники. У двух малых треугольников расстояние  $\text{Pr}-\text{O}$  равно 2.47 Å, а у среднего и большого — 2.65 Å. Уже при 25 kbar [13] расстояния сокращаются соответственно до 2.38 и 2.56 Å. На рис. 2 показано превращение узкополосного „электронного“ спектра этилсульфата празеодима при 77 К в широкополосный, „вибронный“ спектр в процессе повышения давления от атмосферного до 39 kbar. Заметим, что эти изменения под воздействием давления можно ликвидировать нагреванием до 160 К. При этой температуре увеличение расстояния между празеодимом и кислородом приводит к разрушению вибронного состояния, и спектр при давлении 39 kbar практически точно возвращается к виду, который он имел при 77 К и 32 kbar.

Как указывалось выше, причиной подавления сверхпроводимости в системе  $\text{PrBaCuO}$  является образование короткоживущего электрон-вибронного состояния. Это



**Рис. 2.** Переход спектра этилсульфата празеодима при 78 К от „электронного“ вида при атмосферном давлении в „вибронный“ при росте давления до 39 kbar. Вещество при давлении 39 kbar и температуре 78 К, постепенно нагретое до 160 К, характеризуется полным разрушением „вибронного“ состояния и переходом в „электронное“ [13].

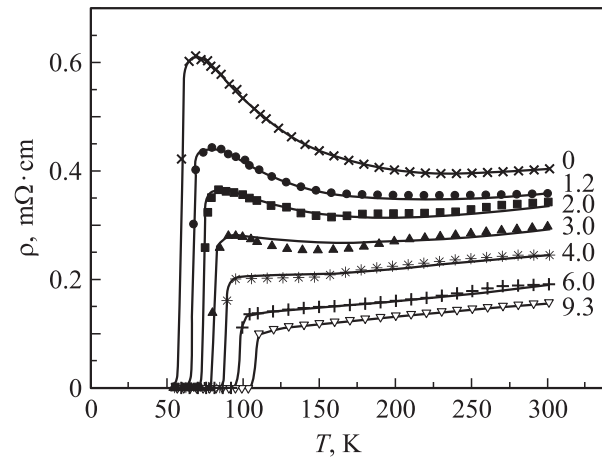


**Рис. 3.** Зависимость величины кристаллической ячейки  $C$  от числа электронов  $n$  на  $f$ -оболочке для  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  (кружки; R — редкоземельные ионы) и для  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (квадраты). Темные кружки и квадраты — данные для традиционного роста кристаллов [18]. Светлые кружки и квадраты — данные для радиационного роста кристаллов с  $\text{R} = \text{Pr}$  [21,22].

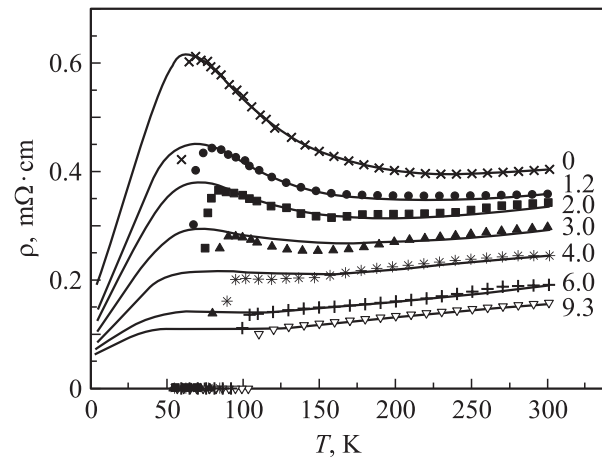
состояние возникает за счет флуктуационного перехода электронного состояния в вибронное, в то время когда преобладающим, долгоживущим состоянием является электронное. Иными словами, короткое время жизни электрон-вибронного состояния определяется временем существования вибронного вклада. Поэтому, если это время будет увеличиваться, а оно будет увеличиваться по мере того, как расстояние  $\text{Pr}-\text{O}$  будет сокращаться по сравнению с критическим, в определенный момент время жизни электрон-вибронного состояния станет больше, чем время жизни куперовской пары, и реализуется сверхпроводящее состояние. Эти соображения находят поддержку в экспериментальных работах [21,22]. Сначала проанализируем зависимость параметра  $C$  кристаллической ячейки сверхпроводящих соединений  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (R — ион редкоземельного элемента), полученных традиционным способом [18] (рис. 3) [23]. Данные для параметра  $C$  всех соединений, кроме соединения с празеодимом, лежат на одной кривой. Параметр  $C$  последнего лежит много ниже. Напрашивается вывод: если у этого соединения увеличить  $C$ , то соединения станет сверхпроводящим. Этого результата достигли авторы работы [21,22], применив новый метод синтеза. При этом  $C$  увеличился, и вещество перешло в сверхпроводящее состояние. Температура перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$  стала равно 56 К, но параметр  $C$  оказался слишком большим [23] и лежит выше своего предполагаемого места на общей кривой. Логично было бы применить высокие давления, чтобы уменьшить величину этого параметра. Это и сделано в работах [21,22]. При повышении давления до 93 кбар  $T_c$  выросла до 105 К. Весьма вероятно, что при дальнейшем росте давления  $C$  станет меньше оптимального, и  $T_c$  начнет уменьшаться. В этих рассуждениях не анализируется какой-либо предполага-

емый механизм. Поэтому вернемся к гипотезе о существовании электрон-вибронного равновесия со временем жизни меньше времени жизни куперовской пары из-за короткого времени существования вибронного состояния. С увеличением давления время существования электронного состояния будет уменьшаться, а вибронного расти, и время существования того и другого состояния окажется больше времени жизни куперовской пары. Произойдет переход в сверхпроводящее состояние. При росте давления соотношение времен будет непрерывно приближаться к оптимальному. При этом  $T_c$  будет расти. Однако должен наступить момент, когда за счет уменьшения времени существования электронного состояния, эта температура начнет уменьшаться, и при дальнейшем росте давления сверхпроводимость исчезнет.

Можно предложить еще один подход к анализу [21,22]. Температурные зависимости электросопротивления  $\rho$ , полученные экспериментально в этих работах (рис. 4, 5),



**Рис. 4.** Температурные зависимости электросопротивления  $\text{Pr}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$  при различном давлении (GPa). Сплошная кривая — расчет [23]. Точки — эксперимент [21,22].



**Рис. 5.** Температурные зависимости электросопротивления  $\text{Pr}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$  при различном давлении (GPa). Сплошная кривая — расчет в предположении подавления сверхпроводимости [23]. Точки — эксперимент [21,22].

описываются эмпирической формулой, предложенной нами в [24]

$$\rho = \frac{\rho_0 + \alpha T}{1 - n(1 - \exp(-\Delta E/2kT))} - \frac{\beta T_c}{T - T_c}.$$

Первое слагаемое можно представить как сумму полупроводниковой и металлической проводимостей. При этом при высокой температуре преобладает металлический вклад, а при низкой — полупроводниковый.

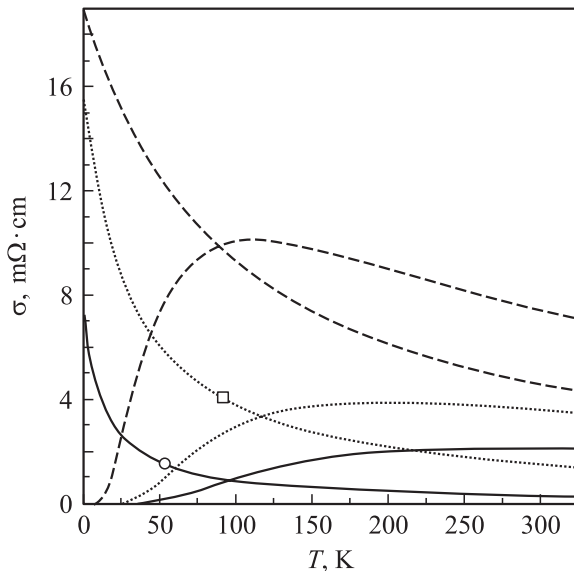
$$\sigma_1 = \frac{1 - n}{\rho_0 + \alpha T}, \quad (3)$$

$$\sigma_2 = \frac{n}{(\rho_0 + \alpha T) \exp(\Delta E/2kT)}, \quad (4)$$

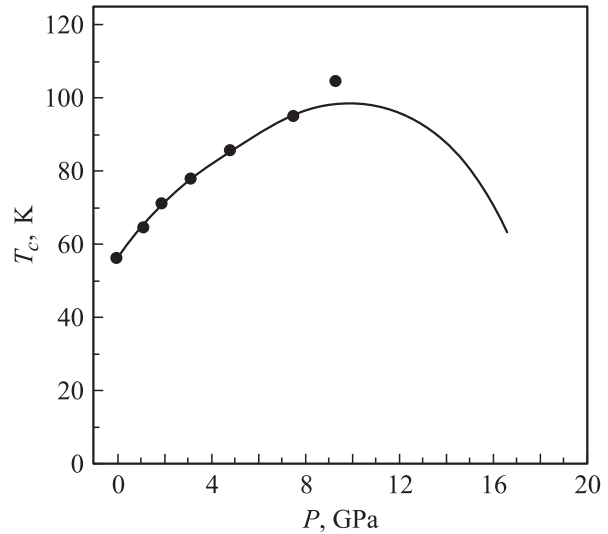
где  $\rho_0$  — остаточное сопротивление,  $\alpha$  — коэффициент,  $n$  — отношение числа ловушек к числу носителей (дырок),  $\Delta E$  — энергия, характеризующая глубину ловушек.

Второе слагаемое, предложенное в работе [25], учитывает возникновение локальных сверхпроводящих областей, флуктуационно образующихся при температуре выше  $T_c$ .

Анализ этих данных показывает, что переход в сверхпроводящее состояние происходит только тогда, когда металлическая проводимость превалирует над полупроводниковой (рис. 6) [23]. Уже при 150 kbar  $T_c$  начнет понижаться (рис. 7), а при более высоком давлении кривые разойдутся. Можно предполагать, что при этом связь празеодима с окружением станет ковалентной, вещество потеряет металлические свойства и станет диэлектриком.



**Рис. 6.** Температурные зависимости полупроводниковой и металлической составляющих проводимости  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$  при различном давлении  $P$ , ГПа: сплошные кривые — 0; пунктирные — 7.3; штриховые — 15. Точками на кривых отмечена величина металлической проводимости при переходе в сверхпроводящее состояние.



**Рис. 7.** Зависимость  $T_c$  от давления  $P$  для  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ . Кривая — расчет [23].

Но ни эксперимент, ни расчет в приведенных выше работах не дают ответа на вопрос о том, что произойдет с веществом в вибронном состоянии при дальнейшем увеличении давления и дальнейшем укорочении химической связи.

Для ответа на этот вопрос были проведены расчеты модифицированным статистическим методом [26–29] изменения распределения электронной плотности (ЭП) в кристаллах редкоземельных окислов под влиянием давления, превосходящего экспериментально достижимое.

## 2. Расчет распределения электронной плотности при изотропном сжатии кристаллов $\text{PrO}_2$ , $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , $\text{EuO}$

В качестве объекта выбраны соединения, состоящие всего из двух компонентов: редкоземельного элемента и кислорода. За пределами остаются не только сложные соединения, но и двухкомпонентные соединения со вторым компонентом, отличным от кислорода. Расчет изотропного сжатия производился до уменьшения постоянной решетки в 2–3 раза, что определялось пределом корректности расчета. Этот метод позволяет находить распределение ЭП, вводя в расчет максимально возможное в настоящее время число внешних электронов: для редкоземельного атома  $10 + n$ , где  $n$  — число электронов  $4f$ -конфигурации, а 10 — число электронов на оболочках  $5s^2$ ,  $5p^6$ ,  $6s^2$ , а для кислорода —  $6(2s^2 2p^4)$ . „В случае экстремально медленно меняющихся потенциалов теория превращается в обычную теорию Томаса–Ферми, а для малых потенциалов она вырождается в теорию возмущений. В промежуточных случаях ее можно рассматривать как комбинацию этих принципиально разных теорий“ [28]. Нужно отметить, что во всех случаях использовался нормосохраняющий псевдопотенциал



Башелета–Хаманна–Шлютера (BHS) [30], рассчитанный для всех элементов от H до Pu ( $Z = 94$ ). Это позволяет анализировать любую структуру, как реальную, так и виртуальную. В результате расчета можно получить электронную плотность в каждой точке элементарной ячейки, а затем — карту распределения этой величины на любом срезе. В некоторых случаях достаточно корректно разделить все количество электронов между ионами, входящими в элементарную ячейку, получив, таким образом, ионные ячейки. В этом случае весь объем делится на объемы, достаточно малые для того, чтобы считать, что электронная плотность одинакова по всему этому микрообъему, и каждый этот микрообъем приписывается тому иону, расстояние от которого до центра этого микрообъема короче, чем соответствующее расстояние от какого-либо другого иона. Ясно, что сумма электронов, заключенная в ионных ячейках, даст общее число электронов, участвующих в расчете, а разность числа электронов данного атома и числа электронов в соответствующей ячейке даст заряд ячейки, т. е. компоненту ионной связи в общей химической. Однако часть электронов, определяющая ковалентный вклад, будет по-прежнему входить в ионную ячейку. Границы этих ячеек на линиях между одинаковыми ионами определяются строго, а на линиях между разнородными ионами с тем большей некорректностью, чем больше электронная плотность вблизи середины рассматриваемого расстояния. При сокращении длины химической связи происходит последовательное увеличение перекрытия волновых функций электронов связанных атомов и все большее число электронов определяет химическую связь.

2.1. Расчет соединения  $\text{PrO}_2$  [31] со структурой флюорита (табл. 3) [32]. Из табл. 4 видно, что при сокращении длины связи  $\text{Pr}-\text{O}$  от 2.8 до 1.27 Å ион празеодима теряет восемь электронов, которые соответственно распределяются на двух атомах кислорода, а общая (ковалентная) для двух ионов электронная плотность возрастает до трех. Таково оценочное увеличение ионного и ковалентного вкладов в химическую

Таблица 3.  $\text{PrO}_2$  — структура типа флюорита

Атом	X	Y	Z
Pr	0	0	0
Pr	0.5	0.5	0
Pr	0.5	0	0.5
Pr	0	0.5	0.5
O	0.25	0.25	0.25
O	0.25	0.25	0.75
O	0.25	0.75	0.25
O	0.75	0.25	0.25
O	0.75	0.75	0.75
O	0.75	0.75	0.25
O	0.75	0.25	0.75
O	0.25	0.75	0.75

Примечание. Постоянная решетки  $a$  меняется от 6.466 до 2.414 Å.

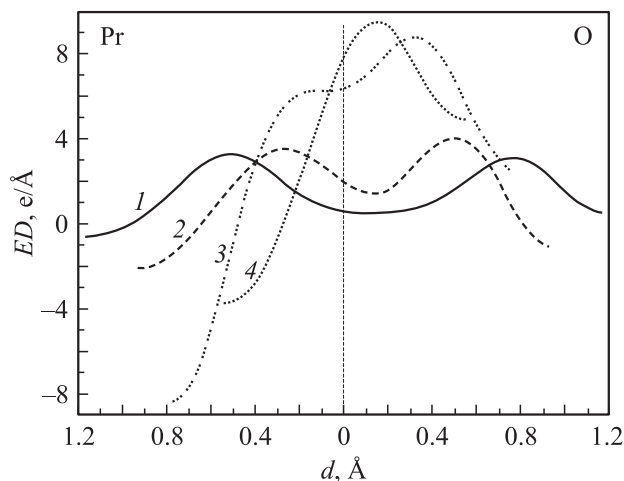


Рис. 8. Распределение электронной плотности (ED) на линии празеодим–кислород в кристаллических ячейках  $\text{PrO}_2$  с параметром  $a$ , Å: 1 — 5.37, 2 — 4.157, 3 — 3.464, 4 — 2.945.

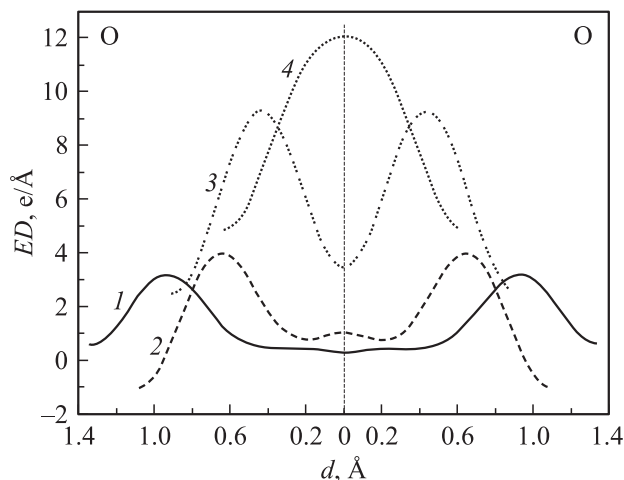
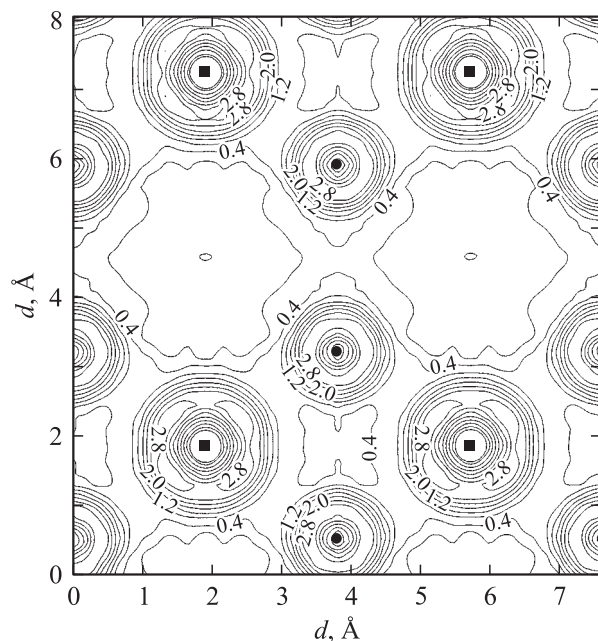


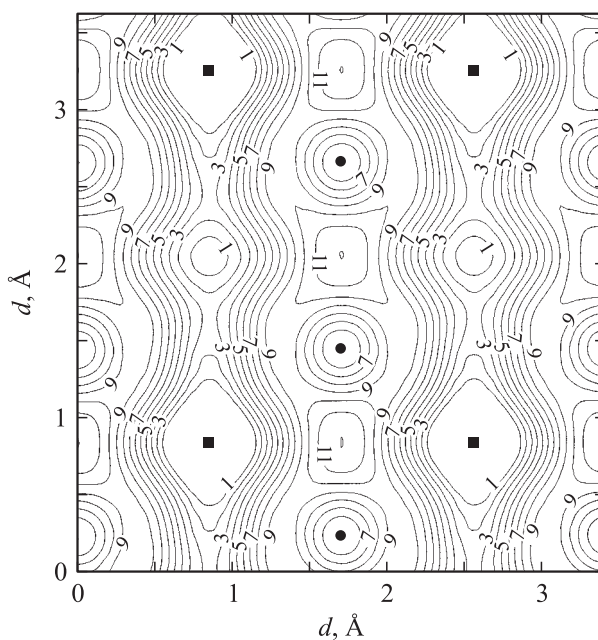
Рис. 9. Распределение электронной плотности (ED) на линии кислород–кислород в кристаллических ячейках  $\text{PrO}_2$  с параметром  $a$ , Å: 1 — 5.37, 2 — 4.157, 3 — 3.464, 4 — 2.945.

связь. Некоторое представление о том, что происходит с веществом при таком сжатии, дают рис. 8 и 9. Видно, что по мере сокращения расстояния между атомами ионная связь превращается в ковалентную. На рис. 10, 11 видно, что при неизменной структуре произошло кардинальное перераспределение электронной плотности. Максимальная плотность стала находиться между ионами кислорода. Еще более необычным является то, что ионы празеодима в том же направлении образуют почти пустой коридор. Эта необычная концентрация электронной плотности в одном месте и аномальное снижение ее в другом обусловлены самим методом расчета, при котором сохраняется одна и та же структура при любой степени сжатия. В действительности, конечно, происходят более или менее кардинальные процессы выравнивания электронной плотности по объему ячейки. Один из таких процессов разобран в работе [33].

Чтобы определить валентность, нужно попытаться определить ковалентный вклад в химическую связь. Для этого прежде всего нужно определить порядок перехода электронов соответствующих конфигураций от празеодима к кислороду. Эта последовательность приведена в табл. 4 (второй столбик) на основе данных табл. 5 [34].



**Рис. 10.** Распределение электронной плотности (ED) в кристаллической ячейке  $\text{PrO}_2$  с параметром  $a = 5.37 \text{ \AA}$  на плоскости (110). Темные кружки — кислород, темные квадраты — празеодим.



**Рис. 11.** Распределение электронной плотности (ED) в кристаллической ячейке  $\text{PrO}_2$  с параметром  $a = 2.945 \text{ \AA}$  на плоскости (110). Темные кружки — кислород, темные квадраты — празеодим.

**Таблица 4.** Сопоставление электронной структуры иона Pr с рассчитанными ионными и ковалентным вкладами в химическую связь

Валентность	Электронная конфигурация	Длина связи Pr–O, Å	Заряд	Ковалентный вклад
0	$4f^3 5s^2 5p^6 6s^2$	—	—	—
1	$4f^3 5s^2 5p^6 6s^1$	2.80	0.15	0.85
2	$4f^3 5s^2 5p^6 6s^0$	2.60	0.56	1.44
3	$4f^2 5s^2 5p^6 6s^0$	2.50	0.82	2.18
4	$4f^1 5s^2 5p^6 6s^0$	2.32	1.36	2.64
5	$4f^0 5s^2 5p^6 6s^0$	2.08	2.32	2.68
11	$4f^0 5s^2 5p^6 6s^0$	1.27	8.00	3.00

**Таблица 5.** Орбитальная энергия  $E_{nl}$  внешних электронных оболочек Pr ( $f^3$ )

Электронное состояние	$E_{nl}$ (hartrees)
6s	−0.162945
4f	−0.497705
5p	−0.968437
5s	−1.637458

2.2. Сопоставление электронной структуры ионов с длинами химической связи, зарядами ионных ячеек и определение возможной валентности. Основой такого сопоставления являются данные для двух-, трех- и четырехвалентных состояний, поскольку в них заложены экспериментальные данные для реальных соединений (длина связи, валентность и электронная структура). Это не означает, что определение хотя бы одного из этих состояний полностью обосновано. Так, для двухвалентных соединений оптические спектры многократно регистрировались, но полностью не расшифрованы [35]. Поэтому то, что химическая связь определяется только внешними электронами  $6s^2$ , строго не доказывает, что  $4f^n$ -конфигурация соответствует конфигурации свободного атома. Также не доказано, что оба электрона  $6s$  участвуют в образовании химической связи. Такое их участие принимается только на основании данных табл. 5 и сопоставления с соответствующим ионом в газообразном состоянии. Это замечание относится и к трех- и четырехвалентным ионам. Правда, в этих случаях достаточно определенно можно говорить о числе электронов  $4f$ -конфигураций. Что же касается соотношения валентных состояний от 5 до 11 с длинами химических связей, то этот выбор еще менее однозначен. Для большей определенности принято, что в процессе сжатия ковалентная связь не разрушается. Ее вклад либо растет, либо остается постоянным. Выводы представлены в табл. 4. В третьем столбце приводится длина связи Pr–O в Å, при которой проводился расчет. В четвертом столбце — заряд, т.е. разница между числом 13 (число электронов атома празеодима, входящих в

расчет) и числом электронов в соответствующей ионной ячейке при данной длине связи. Заряд, т. е. ионный вклад в валентность, изменяется от 0 до 8. Для оценки ковалентного вклада учитывается, что реально существуют редкоземельные ионы в двух-, трех- и четырехвалентном состоянии. Этому же соответствуют и реальные области длины связи Pr–O. В области 2.25–2.35 Å празеодим четырехвалентен, в области 2.35–2.55 Å трехвалентен, а в области 2.55–2.65 Å двухвалентен. Расчет показывает, что при длине связи 2.6 Å, когда празеодим должен быть двухвалентным, его заряд равен 0.56. Отсюда ковалентный вклад равен  $2 - 0.56 = 1.44$ . Аналогично для трехвалентного празеодима ковалентный вклад равен  $3 - 0.82 = 2.18$ , а для четырехвалентного  $4 - 1.36 = 2.64$ . Дальнейшее сопоставление более произвольно. Оно, во-первых, определяется зарядом, во-вторых, утверждением, что при сближении атомов ковалентный вклад не может уменьшаться и, в третьих, ограничивается величиной электронов, входящих в расчет, т. е. 13. При величине заряда, равной 8, ковалентный вклад ограничен 3, что и выдерживается в последнем столбике табл. 4.

2.3. Расчет соединения  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  [36] (табл. 6 [34] и табл. 7). Как  $\text{PrO}_2$ , так и  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  характеризуются кубической сингонией, но если первое соединение имеет простую кристаллическую ячейку типа флюорита, то кристаллическая ячейка  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  содержит 80 ионов и описывается следующим образом [32]: „Это структура, которая отличается от флюоритной тем, что из каждых четырех мест для ионов кислорода заняты только три“ (рис. 12).

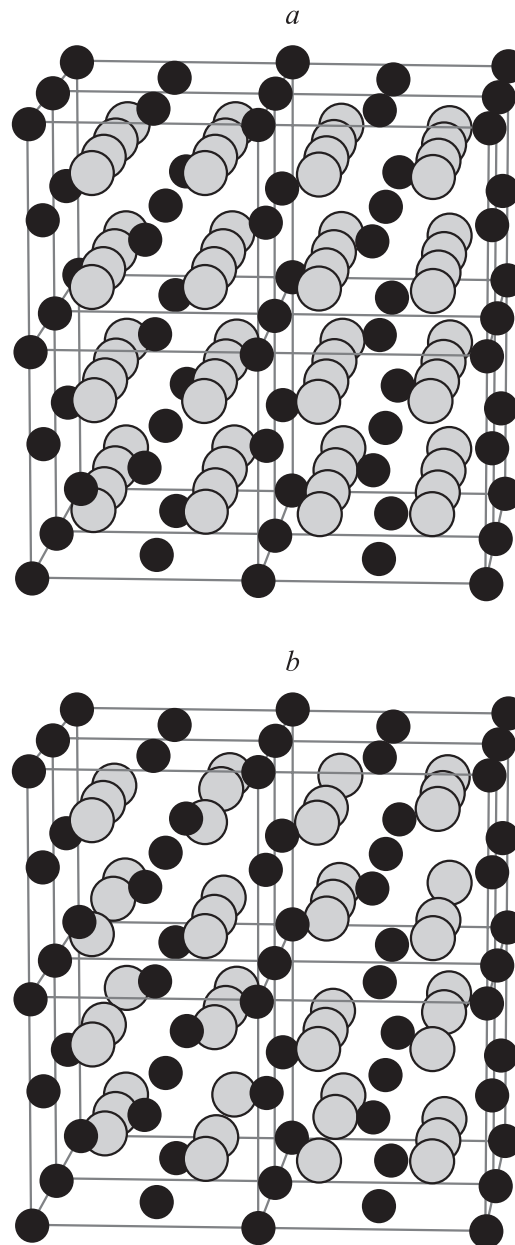
В предыдущем расчете была прослежена судьба одиннадцати электронов, из которых только три принад-

**Таблица 6.** Орбитальная энергия  $E_{nl}$  внешних электронных оболочек Sm ( $f^5$ )

Электронное состояние	$E_{nl}$ (hartrees)
6s	-0.168028
4f	-0.582449
5p	-1.020888
5s	-1.746022

**Таблица 7.** Сопоставление электронной структуры иона Sm с рассчитанными ионными и ковалентным вкладами в химическую связь

Валентность	Электронная конфигурация	Длина связи Sm–O, Å	Заряд, $e$	Ковалентный вклад
3	$4f^3 5s^2 5p^6 6s^0$	2.352	0.9	2.1
4	$4f^4 5s^2 5p^6 6s^0$	2.068	1.9	2.1
5	$4f^3 5s^2 5p^6 6s^0$	1.862	2.9	2.1
6	$4f^2 5s^2 5p^6 6s^0$	1.693	3.9	2.1
7	$4f^1 5s^2 5p^6 6s^0$	1.545	4.9	2.1
8	$4f^0 5s^2 5p^6 6s^0$	1.413	5.9	2.1



**Рис. 12.** Сравнение структур  $\text{PrO}_2$  (a) и  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (b).

лежали  $4f$ -конфигурации. Для проверки выявленной тенденции — переноса электронов от редкоземельного иона к иону кислорода — в качестве объекта был выбран  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , у которого уже пять электронов образуют  $4f$ -конфигурацию. При этом возник вопрос о пределе сближения ионов и корректности расчета. При построении неэмпирических, нормосохраняющих псевдопотенциалов в [30] ионные радиусы вычислялись отдельно для каждого значения углового момента по формуле  $R_l = r_{\max}/c_l$ , где  $r_{\max}$  определяет положение максимума первой внешней по отношению к остову валентной оболочки иона в полноэлектронном расчете, а коэффициенты  $c_l$  (обычные их значения находятся в границах 1.5–2.5) представлены в [30]. Выполненные



оценки для самария и кислорода приводят к следующим величинам:  $R_{Sm} = 0.92$  а.е.,  $R_O = 0.37$  а.е. Таким образом, минимально допустимое расстояние между атомом самария и кислородом в данном расчете (максимальная степень сжатия)  $\sim 0.7 \text{ \AA}$  (1.3 а.е.). При давлении, достигаемом в лабораториях, расстояние между ионами, связанными химической связью, можно сократить не более чем на 10–15% (табл. 8–12). В данном расчете это расстояние изменяется от 2.352 (при атмосферном давлении) до 1.408  $\text{ \AA}$ . Таким образом, термин „сверхвысокие давления“ получает свое оправдание. В следующем разделе (расчет EuO) будет сделана попытка оценить эти давления численно.

В расчете учитываются электронные конфигурации  $6s, 4f, 5p, 5s$  для самария и  $2p, 2s$  для кислорода. Аналогично  $PtO_2$  при сокращении расстояния между самарием и кислородом происходит перенос электронов от редкоземельного иона к кислороду. Порядок этого переноса также определяется величиной орбитальной энергии внешних электронных оболочек иона металла. Из табл. 6 следует, что и для иона самария он таков:  $6s \rightarrow 4f \rightarrow 5p \rightarrow 5s$ .

Величина ковалентности принимается из условия, что в соединении  $Sm_2O_3$  общепринято считать металл трехвалентным. В данном расчете заряд самария равен 0.9. Поэтому ковалентный вклад должен составлять 2.1. Это число и сохраняется в дальнейших расчетах.

Проведенные расчеты оперируют с величиной длины связи между редкоземельным ионом и кислородом. Однако не ясно, при каком давлении должно наступить соответствующее сжатие. Для такой оценки был проведен расчет окисла европия, поскольку для этого соединения экспериментально наблюдалось изменение валентности под давлением в 392 kbar.

2.4. Расчет соединения EuO [33]. Из рис. 13 [37] видно, что при давлении около 400 kbar с этим соединением происходит фазовый переход, который автор работы [37] связывает, во-первых, с изменением симметрии от структуры типа NaCl к структуре типа CsCl и, во-

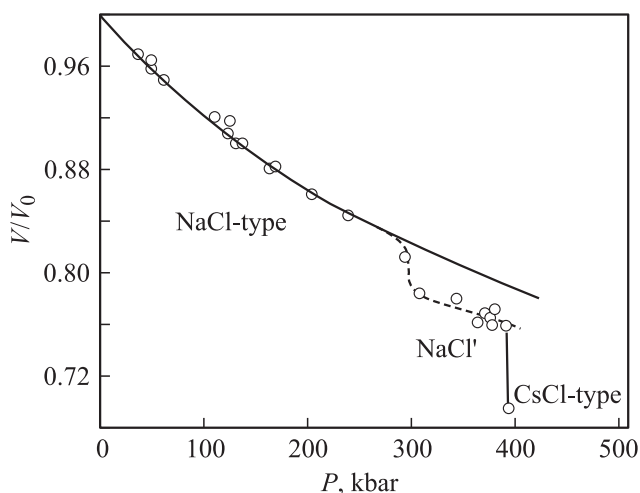


Рис. 13. Зависимость давление  $P$ –объем  $V$  для EuO [11].

Таблица 8 [32]. Структура EuO типа NaCl

Атом	X	Y	Z
Eu	0.5	0.5	0.5
Eu	0.5	0	0
Pr	0	0.5	0.5
Eu	0	0.5	0
Eu	0	0	0.5
O	0	0	0
O	0.5	0.5	0
O	0.5	0	0.5
O	0	0.5	0.5

Примечание. Постоянная решетки меняется от 5.14 до 2.57  $\text{ \AA}$ .

Таблица 9. Влияние сжатия EuO со структурой типа NaCl на его параметры

$V (\text{ \AA})^3, V/V_0$	$P, \text{ kbar}$	$R(\text{Eu-O}), \text{ \AA}$	$R(\text{Eu-Eu}), \text{ \AA}$	$e (\text{Eu})$
135.8 (1.00)	0	2.57	3.63	-0.005
115.2 (0.85)	220	2.43	3.44	+0.374
106.5 (0.78)	300	2.37	3.35	+0.573
99.6 (0.73)	392 (for 0.76)	2.32	3.28	+0.737
72.6 (0.53)	–	2.09	2.95	+1.394
40.3 (0.30)	–	1.71	2.42	+3.137

Таблица 10 [32]. Структура EuO типа CsCl

Атом	X	Y	Z
Eu	0.5	0.5	0.5
O	0	0	0

Примечание. Постоянная решетки меняется от 3.24 до 2.16  $\text{ \AA}$ .

Таблица 11 [34]. Орбитальная энергия  $E_{nl}$  внешних электронных оболочек Eu ( $f^7$ )

Электронное состояние	$E_{nl} (\text{hartrees})$
6s	-0.169576
4f	-0.617597
5p	-1.036025
5s	-1.779215

Таблица 12. Влияние сжатия EuO (со структурой типа CsCl) на его параметры

$V (\text{ \AA})^3, V/V_0$	$P, \text{ kbar}$	$R(\text{Eu-O}), \text{ \AA}$	$R(\text{Eu-Eu}), \text{ \AA}$	$e (\text{Eu})$
135.8 (1.00)	–	2.80	3.23	-0.115
115.2 (0.85)	–	2.65	3.07	+0.309
106.5 (0.78)	–	2.59	2.99	+0.511
104.5 (0.77)	–	2.57	2.97	+0.545
99.6 (0.73)	392 (for 0.69)	2.52	2.92	+0.620
72.6 (0.53)	–	2.28	2.63	+1.094

вторых, с изменением валентности от 2 до 3. Далее приведены результаты сопоставления эксперимента и расчета (табл. 8–12 и рис. 14).

Учитывая, что при атмосферном давлении  $\text{EuO}$  двухвалентен, а по расчету в этих условиях его заряд равен нулю (табл. 9), принимается, что ковалентный вклад равен 2. Согласно экспериментальным данным (рис. 13), переход от валентности 2 к валентности 3 завершается при величине  $V/V_0$ , равной  $\sim 0.70$ , при этом учитывается также переход от структуры типа  $\text{NaCl}$  к типа  $\text{CsCl}$ . По расчету такой величине  $V/V_0$  (табл. 12) соответствует заряд 0.7, т.е. с учетом ковалентного вклада валентность и по расчету близка к 3.

Ясно, что в момент скачка — отрыва электрона от редкоземельного иона и перехода его к лиганду — взаимодействие „прежней“  $4f$ -конфигурации с окружением максимально, а с „новой“  $4f^{n-1}$ -конфигурацией минимально. Логично допустить, что это минимальное взаимодействие соответствует новой „электронной“ фазе, а последующее максимальное — новой „вибронной“. Но так или иначе в случае, например  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , при переходе от состояния с  $4f^5$ -конфигурацией к состоянию с  $4f^0$ -конфигурацией периодически сменяются состояния с минимальным и максимальным взаимодействием с окружением, т.е. происходит смена состояния со слабоинтенсивным, линейчатым спектром на состояние со спектром интенсивным, полосчатым. Если учесть, что увеличение заряда у иона европия происходит при 392 kbar [37], то можно предположить, что и дальнейшая утрата электронов будет происходить с периодом приблизительно 400 kbar. Число состояний при этом будет последовательно сокращаться в соответствии с табл. 13 и модифицированной табл. 22 из монографии [3]. Учитывая предположение о существовании „электронной“ фазы в момент скачка (отрыва от электронной конфигурации очередного электрона), следует

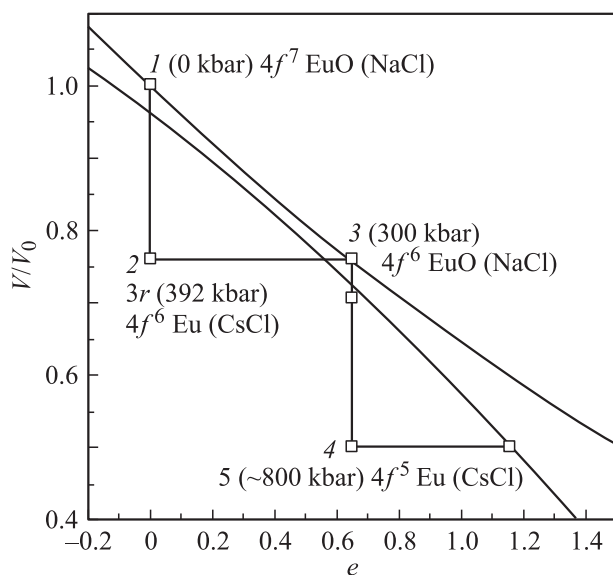


Рис. 14. Сопоставление сжимаемости и величины заряда иона  $e$  для кристалла  $\text{EuO}$ .

Таблица 13. Состояния ионов самария

Конфигурация	Число термов	Число уровней	Число состояний
$\text{Sm } (4f^5)$	73	198	2002
$\text{Sm } (4f^4)$	47	107	1001
$\text{Sm } (4f^3)$	17	41	364
$\text{Sm } (4f^2)$	7	13	91
$\text{Sm } (4f^1)$	1	2	14

также допустить, что, несмотря на очень высокие давления, магнитные моменты периодически будут близки к рассчитанным Ван Флеком [7]:  $0.84 (4f^5)$ ,  $2.68 (4f^4)$ ,  $3.62 (4f^3)$ ,  $3.58 (4f^2)$ ,  $2.54 (4f^1)$ ,  $0.00 (4f^0)$ .

Ясно, что так же периодически будет появляться и исчезать крамеровское вырождение.

### 3. Заключение

Итак, показано, что при росте давления редкоземельное вещество из электронного состояния переходит в электрон-вибронное. При этом с ним происходят заметные изменения. Например, спектр его из малоинтенсивного и узколинейчатого становится широкополосным и интенсивным. По мере роста давления эти изменения усиливаются. Вещество переходит в состояние, максимально приближенное к вибронному. Затем, согласно расчетам, электронная  $f$ -конфигурация теряет один электрон, и, согласно предлагаемой гипотезе, спектр опять становится узколинейчатым и малоинтенсивным. Иными словами, редкоземельное вещество возвращается в электронное состояние, но с электронной  $f$ -конфигурацией, содержащей на один электрон меньше, что выражается в резком обеднении спектра. Такие изменения будут периодически повторяться до полного опустошения  $f$ -конфигурации. Этот процесс будет сопровождаться периодическим проявлением крамеровского вырождения, а также для определенных веществ периодическим появлением и исчезновением сверхпроводящего состояния.

### Список литературы

- [1] H.A. Bethe, F.H. Spedding. Phys. Rev. **52**, 454 (1937).
- [2] H.A. Jahn, E. Teller. Proc. Roy. Soc. London A **161**, 220 (1937).
- [3] М.А. Ельяшевич. Спектры редких земель. Технико-теоретическая литература, М. (1953).
- [4] B.G. Wybourne. Spectroscopic Properties of Rare Earths. John Wiley & Sons Inc., N.Y. (1965).
- [5] А.П. Юцис, А.Ю. Савукина. Математические основы теории атома. Минтис, Вильнюс (1973).
- [6] В.А. Волошин. Влияние давления на спектры редких земель. Наукова думка, Киев (1979).
- [7] J. Van Vleck. The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities. Oxford University Press, London (1932).

- [8] W. Maffit, W. Torson. *Phys. Rev.* **108**, 1251 (1957).
- [9] E. Teller. *Physica* **114**, 14 (1982).
- [10] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Квантовая механика. Теоретическая физика*. Наука, М. (1974). Т. 3. С. 466.
- [11] И.Б. Берсукер, В.З. Полингер. *Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах*. Наука, М. (1983).
- [12] В.А. Волошин. *ЖЭТФ* **90**, 1336 (1986).
- [13] В.А. Волошин, Л.А. Ивченко, В.П. Кондратенко. *Препринт ДонФТИ-82-42, Донецк* (1982).
- [14] V.A. Voloshin. *Physica C* **168**, 506 (1990).
- [15] В.А. Волошин, А.А. Гусев, А.Ш. Дьяченко, И.М. Резник. *ЖЭТФ* **110**, 2135 (1996).
- [16] V.A. Voloshin, P.N. Mikheenko, A.A. Gusev. *Supercond. Sci. Technol.* **11**, 1146 (1998).
- [17] V.A. Voloshin, A.A. Gusev, I.A. Danilenko, L.I. Medvedeva, A.D. Prokhorov, S.I. Khartsev. *Phys. Lett. A* **271**, 121 (2000).
- [18] M. Guillaume, P. Allenspach, W. Henggeler, J. Mesot, B. Roessli, U. Staub, P. Fischer, A. Furrer, V. Trouno. *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 7963 (1994).
- [19] S.N. Booth, F. Bridges, J.B. Boyce. *Phys. Rev. B* **49**, 3432 (1994).
- [20] D.R. Fitzwater, R.E. Rundle. *Z. Kristallog* **112**, 362 (1959).
- [21] Z. Zou, J. Ye, K. Oka, Y. Nashihara. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1074 (1998).
- [22] J. Ye, Z. Zou, A. Matsushita, K. Oka, Y. Nashihara. *Phys. Rev. B* **58**, R620 (1998).
- [23] Ф.А. Бойко, Г.В. Букин, В.А. Волошин, А.А. Гусев. *ФНТ* **28**, 138 (2002).
- [24] В.А. Волошин, И.С. Абалешева, Г.Ю. Бочковая, Ф.А. Бойко, Н.А. Дорошенко, Я.И. Южелевский. *ФТГ* **38**, 1553 (1996).
- [25] L.G. Aslamasov, A.I. Larkin. *Phys. Lett.* **26A**, 238 (1968).
- [26] М. Резник. *Электронная плотность в теории свойств основного состояния кристалла*. Наукова думка, Киев (1992).
- [27] И.М. Резник. *ФНТ* **22**, 524 (1996).
- [28] И.М. Резник. *ФТВД* **6**, 45 (1996).
- [29] И.М. Резник, Ф.Г. Вагизов, Р. Троц. *ФТГ* **36**, 1025 (1994).
- [30] G.V. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schluter. *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- [31] В.Г. Бутько, В.А. Волошин, А.А. Гусев. *ФТВД* **13**, 19 (2003).
- [32] Т. Пенкаля. *Очерки кристаллографии*. Химия, Л. (1974).
- [33] В.Г. Бутько, В.А. Волошин, А.А. Гусев. *ФТВД*, в печати.
- [34] A.D. McLean, R.S. McLean. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **26**, 197 (1981).
- [35] П.П. Феофилов. В сб.: *Спектроскопия кристаллов*. Наука, М. (1966). С. 87.
- [36] В.Г. Бутько, В.А. Волошин, А.А. Гусев, Т.Н. Шевцова. *ФТВД* **14**, 7 (2004).
- [37] A. Jayaraman. *Phys. Rev. Lett.* **29**, 1674 (1972).