

© 1993

НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ РАСЧЕТЫ ТЕНЗОРА ГЭП НА ЯДРАХ ^{27}Al В YAlO_3 И HoAlO_3 И УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ HoAlO_3

Л. С. Воротилова, О. Е. Квятковский, А. А. Левин, Б. Ф. Щеголев

Неэмпирическим кластерным методом МО ЛКАО ССП Хартри—Фока—Рутаана проведены расчеты электронной структуры и тензора градиента электрического поля (ГЭП) в позициях ядер ^{27}Al для соединений YAlO_3 и HoAlO_3 . Расчеты показывают высокую чувствительность тензора ГЭП к малым изменениям позиций атомов (при изменении длин связей на 1.5% и углов между связями на 4.5% в AlO_6 -октаэдре максимальная компонента тензора ГЭП V_{zz} изменяется на 76%).

Для известных структурных данных получены хорошее согласие с данными по ЯМР для YAlO_3 и значительное расхождение с экспериментом для HoAlO_3 . Проведено уточнение атомных позиций для HoAlO_3 методом рентгеноструктурного анализа на монокристаллах. Для найденной кристаллической структуры HoAlO_3 получено удовлетворительное согласие рассчитанного и экспериментального тензоров ГЭП.

Оксиалюминаты иттрия и гольмия YAlO_3 и HoAlO_3 имеют ромбически искаженную структуру перовскита (пространственная группа $Pbnm - D_{2h}^{16}$) [1, 2]. Интерес к ним связан с нетривиальными оптическими (YAlO_3) [3–6] и магнитными (HoAlO_3) [2, 7, 8] свойствами. Наличие достаточно больших монокристаллов позволяет определить в экспериментах по ЯМР тензор ГЭП в позициях ^{27}Al , включая и ориентацию осей в этих соединениях, с высокой точностью [9, 10]. В связи с этим представляет интерес неэмпирический кластерный расчет тензора ГЭП для этих соединений. В отличие от ранее проведенного расчета для одноосного тензора ГЭП в корунде [11] здесь имеется возможность проверить применимость кластерного метода в общем случае, т. е. при наличии пяти независимых компонент тензора ГЭП. Таким образом, одной из целей данной работы являлось выполнение неэмпирического кластерного расчета тензора ГЭП и сравнение его с экспериментально определенным (по данным ЯМР, на ядрах ^{27}Al) тензором ГЭП [9, 10]. Такой расчет был выполнен нами для октаэдрического кластера $(\text{AlO}_6)^{9-}$ с геометрией, определенной в работе [1] для YAlO_3 и работе [2] для HoAlO_3 с помощью метода, описанного в [11]. Результаты удовлетворительно согласуются с экспериментом по ЯМР [9] для YAlO_3 , но значительно отличаются от экспериментальных данных по ЯМР для HoAlO_3 [10]. При этом расхождение для главной компоненты V_{zz} составляет ~60%, т. е. выходит далеко за рамки погрешности экспериментального определения тензора ГЭП [10] и неэмпирического расчета V_{zz} для кластера $(\text{AlO}_6)^{9-}$ [11]. В то же время можно ожидать значительного отличия в точности определения структуры YAlO_3 в [1] и HoAlO_3 в [2] ввиду использования в этих работах различных методов (рентгеноструктурный анализ на монокристалле [1] и порошковая нейтронография [2]).

В связи с этим одним из авторов (А. А. Л.) было проведено уточнение структуры HoAlO_3 рентгенографическим методом на монокристаллических монокристаллических образцах.

Для уточненной структуры HoAlO_3 уровень согласия рассчитанного кластерным методом и экспериментального тензоров ГЭП оказывается близок к YAlO_3 . Уточненная структура содержит лишь незначительные отличия в длинах связей $\text{Al}-\text{O}$ ($\leq 1.5\%$) и углах между ними ($\leq 4.5\%$) для октаэдра AlO_6 от данных работы [2], в то время как рассчитанные для этих двух структур значения главной компоненты V_{zz} и параметра асимметрии η отличаются соответственно на 76 и 27% (по отношению к значению для уточненной структуры).

Таким образом, одна из целей данной работы (если опираться на результаты расчетов тензора ГЭП и уточнения кристаллической структуры HoAlO_3) — показать высокую чувствительность тензора ГЭП на ^{27}Al к позиционным параметрам атомов в соединениях, содержащих алюмоокислородный октаэдр.

1. Расчеты тензора ГЭП и сравнение с экспериментом

Нами выполнен кластерный расчет тензора ГЭП на ядрах ^{27}Al неэмпирическим методом МО ЛКАО ССП, описанным в работе [11]. Кластеры $(\text{AlO}_6)^{9-}$ имели геометрию, соответствующую кристаллической структуре YAlO_3 и HoAlO_3 .

В табл. 1 приведены максимальные компоненты тензора ГЭП V_{zz} , параметры асимметрии η , а также углы отклонения Θ_α рассчитанных главных осей тензора от экспериментально определенных. В табл. 1 результаты кластерных расчетов сравниваются с экспериментальными, полученными из спектров ЯМР на ядрах ^{27}Al в YAlO_3 [9] и HoAlO_3 [10], и с расчетами ГЭП в рамках полумпирической модели Штернхеймера [12] (необходимые решеточные суммы вычислялись методом Эвальда по программе из [13]). Видно, что кластерный расчет для YAlO_3 дает вполне удовлетворительное согласие с экспериментом: погрешности определения V_{zz} и η составляют 12 и 3% соответственно. Максимальное отклонение рассчитанных осей тензора ГЭП от экспериментальных не превосходит 18° (с учетом перестановки двух главных осей рассчитанного тензора $Y \leftrightarrow Z$, что при большом параметре асимметрии может быть связано с незначительной погрешностью в определении координат атомов AlO_6 -окта-

Таблица 1

Экспериментальные и рассчитанные значения параметров тензора ГЭП на ядрах ^{27}Al в YAlO_3 и HoAlO_3

	Параметры тензора ГЭП	YAlO_3	HoAlO_3	
	Эксперимент	V_{zz} , а. е. η	0.0408 0.748	0.0408 0.56
Кластер $(\text{AlO}_6)^{9-}$	V_{zz} , а. е. η	0.0357 (87%) 0.772 (103%)	0.0646 (158%) 0.58 (104%)	0.0366 (90%) 0.80 (140%)
	θ_x	12°	36°	13°
	θ_y	15°	15°	10°
	θ_z	18°	37°	10°
	Модель Штернхеймера	V_{zz} , а. е. η	0.0548 (134%) 0.650 (87%)	0.152 (370%) 0.42 (75%)
	θ_x	36°	24°	29°
	θ_y	23°	28°	31°
	θ_z	43°	32°	28°

Примечание. Расчеты в модели Штернхеймера проводились при следующих значениях параметров: $q_\infty(\text{Al}^{3+}) = -4$, $q_Y, \text{Ho} = q_{\text{Al}} = +3e$, $q_O = -2e$. Использовался квадрупольный момент ядра ^{27}Al $Q = 0.149$ барн. В скобках указана величина (в %) от соответствующего экспериментального значения.

эдра). Модель Штернхеймера дает меньшую точность в определении V_{zz} и η для YAlO_3 и неправильную ориентацию тензора относительно кристаллических осей (табл. 1).

Первоначально расчет ГЭП для HoAlO_3 проводился с использованием структурных данных работы [2], полученных методом порошковой нейтронографии. При этом кластерная модель дала значительную погрешность в определении V_{zz} (~60%) и неправильно описывала ориентацию тензора (табл. 1). Расчет по модели Штернхеймера дал еще более неудовлетворительный результат (табл. 1).

Использование уточненных структурных данных для HoAlO_3 (см. раздел 2) заметно улучшило результаты кластерного расчета: по уровню согласия с экспериментом он оказался близким к аналогичному расчету для YAlO_3 (исключение составляет меньшая точность определения η для HoAlO_3 ; табл. 1). Модель Штернхеймера для HoAlO_3 , так же как и для YAlO_3 , не смогла удовлетворительно описать ориентацию осей тензора ГЭП (табл. 1).

2. Определение кристаллической структуры HoAlO_3

Структура алюмината гольмия HoAlO_3 была ранее определена в работе [2] по нейтронографическим порошковым данным (по 16 рефлексам).

В настоящей работе проведено уточнение кристаллической структуры HoAlO_3 по монокристалльным рентгеновским данным.¹ HoAlO_3 имеет структуру ромбически искаженного перовскита: пространственная группа Pbnm , параметры элементарной ячейки: $a = 5.180(2)$, $b = 5.322(1)$, $c = 7.374(1)$ Å. Элементарная ячейка содержит 4 формульные единицы. Интенсивности 956 неэквивалентных рентгеновских отражений измерены при комнатной температуре на автоматическом монокристалльном трехкружном дифрактометре с использованием монохроматического $\text{Ag K}\alpha$ -излучения. Поглощение ($\mu_1 = 209.7 \text{ см}^{-1}$) учтено методом численного интегрирования по форме кристалла. Уточнение позиционных и тепловых параметров структуры проводилось методом наименьших квадратов по модифицированной программе [4]. На этапе уточнения с изотропными температурными параметрами проведена корректировка экспериментальных структурных амплитуд на отклонение формы кристалла от идеальной призматической по программе DIFABS [15]. Окончательный R-фактор после уточнения структуры с анизотропными тепловыми параметрами составил 4.48%. В табл. 2 приведены полученные координаты атомов и их эквивалентные температурные факторы. Межатомные расстояния (Å) следующие:

Al—O1	1.896(1)×2	Ho—O2	2.281(3)×2
Al—O2	1.907(2)×2	Ho—O2'	2.469(3)×2
Al—O2'	1.919(2)×2	Ho—O2''	2.579(3)×2
Ho—O1	2.257(3)	Ho—O1'	2.982(3)
Ho—O1'	2.327(4)	Ho—O1''	3.086(4)
		Ho—O2''	3.256(3)×2

Постоянные решетки HoAlO_3 практически совпадают с определенными в [2], однако уточнение кристаллической структуры показало заметные отличия в координатах атомов Ho, O1 и O2. Например, u -координата атома Ho в настоящей работе отличается от найденной в [2] на 0.038 Å, а атома O1 — на 0.074 Å. Поэтому расхождения между расстояниями Ho—O, приведенными в табл. 3 и рассчитанными по координатам [2],

¹ Работа выполнена на монокристаллических монокристаллических образцах.

Таблица 2

Координаты атомов и их эквивалентные температурные факторы $B_{\text{Экв}} = 4/3 \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$

Атом	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{Экв}}, \text{Å}^2$
Ho	0.98811 (4)	0.05190 (4)	0.25	0.178 (4)
Al	0.5	0.0	0.0	0.11 (4)
O1	0.0827 (7)	0.4793 (8)	0.25	0.26 (7)
O2	0.7057 (5)	0.2935 (5)	0.0442 (6)	0.18 (5)

составляют 5%. Различия в геометрии AlO_6 -октаэдров менее значительны и составляют 1.5% для длин связей Al—O и не более 4.5% ($\sim 4^\circ$) для углов O—Al—O.

3. Обсуждение результатов и выводы

Сравнение результатов неэмпирических кластерных расчетов тензора ГЭП в позициях ^{27}Al для YAlO_3 и HoAlO_3 , выполненных в данной работе, с результатами экспериментов по ЯМР [⁹, ¹⁰] и расчетов в рамках полуэмпирической модели Штернхеймера показывает высокую точность неэмпирических расчетов не только главных компонент тензора V_{zz} [¹¹], но и ориентации осей тензора ГЭП относительно осей кристалла. Значительное отличие параметра асимметрии η для HoAlO_3 от экспериментального значения (табл. 1), полученного при расчете для уточненной структуры (раздел 2), возможно, связано с погрешностью определения координат атомов октаэдра AlO_6 , если учесть высокую чувствительность тензора ГЭП к малым изменениям длин связей l и углов между ними α (при изменении l на 1.5% и α на 4.5% η изменяется на $\sim 30\%$).

В целом результаты неэмпирических кластерных расчетов тензора ГЭП позволяют сделать вывод о высокой чувствительности этого тензора к позиционным параметрам атомов.

Проведенное рентгендифракционное исследование показало, что пространственная группа ($R\bar{3}m$) и постоянные решетки в пределах погрешности совпадают с найденными в [2]. Однако координаты атомов, определенные методом рентгеновской дифракции на монокристалле, заметнее точнее полученных из исследований на порошках [2] за счет существенно большего объема экспериментальных данных. Максимальное отличие в координатах составляет 0.074 Å. Такие отличия могут оказаться существенными при расчетах свойств, чувствительных к положению атомов в элементарной ячейке.

В заключение авторы выражают искреннюю признательность А. Н. Лазареву, Ю. И. Смолину и Ю. Ф. Шепелеву за поддержку и внимание к работе.

Список литературы

- [1] Diehl R., Brandt G. // Mat. Res. Bull. 1975. V. 10. P. 85—90.
- [2] Hamman J., Ocio M. // Acta Cryst. A. 1977. V. 33. N 6. P. 975—978.
- [3] Aminov L. K., Kaminskii A. A., Chertanov M. I. // Phys. Stat. Sol. 1985. V. 130. N 2. P. 757—766.
- [4] Deb K. K. // J. Phys. Chem. Sol. 1982. V. 43. N 9. P. 819—823.
- [5] Дунина Е. Б., Каминский А. А. // ФТТ. 1986. Т. 31. № 9. С. 13—18.
- [6] Erickson L. K., Sharma K. K. // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. N 7. P. 3697—3700.
- [7] Hamman J., Ocio M. // J. Magn. Mater. 1980. V. 15—18. P. 39—41.
- [8] Sivardiere J., Quezel-Ambrunaz S. // Acad. Sci. Paris. 1971. V. 273. P. 619—622.
- [9] Burum D. P., McFarlane R. M., Shelby R. M. // Phys. Lett. 1982. V. 91A. N 9. P. 465—468.

- [10] Воротилова Л. С., Дмитриева Л. В., Касперович В. С., Рахманкулов Р. М. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 3. С. 298—299.
- [11] Воротилова Л. С., Щеголев Б. Ф., Дмитриева Л. В. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 5. С. 1527—1530.
- [12] Sternheimer R. M. // Z. Naturforsch. A. 1986. Bd 41a. N 1/2. P. 24—36.
- [13] Лазарев А. Н., Миргородский А. П., Смирнов М. Б. Колебательные спектры и динамика ионно-ковалентных кристаллов. Л., 1985. 120 с.
- [14] Busing W. R., Martin K. O., Levy H. A. // Oak Ridge Nat. Lab. Rept. ORNL-TM-305. Tennessee, 1962.
- [15] Walker N., Stuart D. // Acta Cryst. A. 1983. V. 39. N 1. P. 158—166.

Институт химии силикатов
им. И. В. Гребенщикова РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
16 мая 1992 г.