

УДК 535.37

© 1990

ЭНЕРГИЯ ПЕРЕКРЫВАНИЯ И РАСЩЕПЛЕНИЕ УРОВНЕЙ d-ИОНОВ В КРИСТАЛЛАХ

Б. Я. Мойжес, С. Г. Супрун

Величина расщепления *d*-уровня в кристаллах (Δ) выражается через энергию перекрытия *d*-электрона с электронами лиганд. Это позволяет качественно объяснить такие экспериментальные факты, как зависимость Δ от заряда и радиуса катиона, от высокоспинового или низкоспинового состояния его *d*-оболочки, а также от размеров и формы лиганд.

В связи с открытием высокотемпературной сверхпроводимости в купратах усилился интерес к теории окислов переходных металлов. Анализ их основных свойств — энергии связи (цикл Борна—Габер), магнетизма, поведения вакансий и примесей, фононного спектра и пр. — показывает, что окислы переходных металлов являются кристаллами с преобладающим ионным типом связи.

1. Энергия перекрытия в ионных кристаллах

Энергия *E* образования кристалла из ионов в основном определяется электростатической энергией Маделунга E_M и энергией E_n , связанной с перекрытием электронных оболочек ионов [1],

$$E = E_M + E_n. \quad (1)$$

С энергией перекрытия электронных оболочек связаны силы отталкивания, которые в положении равновесия (минимума *E*) уравнивают электростатические силы.

Имеются два основных подхода к вычислению E_n : 1) Хартри—Фока (Левдин [2]) с учетом неортогональности электронных орбиталей ионов и 2) на основе теории Томаса—Ферми (Иенсен, Гамбош [2, 3]). Метод Томаса—Ферми проще и в 70-е годы был с успехом применен [5–8] для расчета энергии и постоянных решетки, упругих свойств, фазовых переходов под давлением и других параметров разных ионных кристаллов [5–8]. В методе Томаса—Ферми [3, 4] E_n складывается из изменения кинетической, обменной и корреляционной энергий при перекрытии оболочек ионов

$$E_n = \Delta E_{кин} + \Delta E_{обм} + \Delta E_{кор}. \quad (2)$$

При перекрытии волновых функций электронов с параллельными спинами определяющее значение имеет первое слагаемое в (2), которое учитывается в классическом методе Томаса—Ферми [4].

$$\Delta E_{кин} = c_e \int (n^{5/3} - n_{A0}^{5/3} - n_{K0}^{5/3}) dV, \quad (3)$$

где c_e — константа [3, 4]; n , n_{A0} и n_{K0} — распределение электронной плотности в кристалле и анионах и катионах соответственно. Для дальнейшего удобно положить

$$n = n_A + n_K, \quad (4)$$

где n_A и n_K — электронная плотность аниона и катиона в кристалле. С достаточной точностью можно считать, что

$$(n_A + n_K)^{5/3} \approx n_A^{5/3} + (2^{5/3} - 2) n_A^{2/3} n_K^{2/3} + n_K^{5/3} \quad (5)$$

как в области перекрывания ($n_A \sim n_K$), так и вне ее.¹ Получаем

$$\Delta E_{\text{вн}} = c_e \int [(n_A^{5/3} - n_{A0}^{5/3}) + (n_K^{5/3} - n_{K0}^{5/3}) + (2^{5/3} - 2) n_A^{2/3} n_K^{2/3}] dV. \quad (6)$$

Первые два слагаемых дают изменение кинетической энергии при деформации ионов, третье является собственно энергией перекрывания

$$E_n = c_e (2^{5/3} - 2) \int n_{A0}^{2/3} n_{K0}^{2/3} dV. \quad (7)$$

Поскольку степень $5/6$ очень близка к единице, то вклад отдельных электронов катиона в энергию перекрывания (7) получается почти аддитивным:

$$E_n = \sum_i \nu_i h_i f_i, \quad (8)$$

где ν_i — количество электронов в i -й оболочке катиона, h_i — вклад усредненного сферически-симметричного электрона оболочки с электронной плотностью $\langle n_i \rangle$, f_i — фактор анизотропии.

$$h_i = c_e (2^{5/3} - 2) \int n_{A0}^{2/3} \langle n_i \rangle^{5/3} dV = c_e (2^{5/3} - 2) n_{A0}^{2/3} (R_A) \langle n_i \rangle^{5/3} (R_K) \cdot L \cdot V_0, \quad (9)$$

где L — количество лигандов, V_0 — эффективный объем области перекрывания, получаемый в результате вычисления интеграла. В (9) концентрации n_{A0} и n_i выбраны на расстоянии соответствующих ионных радиусов от центра ионов (R_A и R_K).

2. В ы ч и с л е н и е Δ

При октаэдрическом расположении лигандов пятикратно вырожденный d -уровень расщепляется на трехкратно вырожденный γ -уровень (xy, yz, zx) и двукратно вырожденный ε -уровень ($x^2 - y^2, y^2 - z^2$) [9]. Нас в дальнейшем будет интересовать величина Δ — разность энергии между d_γ - и d_ε -уровнями при фиксированном положении лигандов:

$$\Delta = E_\varepsilon - E_\gamma. \quad (10)$$

Рассмотрим разные механизмы, дающие вклад в Δ . Так как d_ε -орбиталь направлена прямо на анионы, а d_γ — между ними, то определенный вклад в Δ должно давать изменение электростатического потенциала, создаваемого лигандами вблизи катиона. Однако, как показывают расчеты [10], электростатический вклад значительно меньше, чем экспериментальные Δ . Кроме того, известно, что в растворах часто нейтральные лиганды создают большие Δ , чем заряженные.

Имеется [11] и ковалентный вклад в Δ . Он связан с незаполненными d -орбиталями (дырками) в электронной оболочке d -иона, куда могут переходить (виртуально) электроны с аниона. По теории возмущений такой ковалентный вклад от одного электрона составляет

$$E_{\text{ков}} = -H_{12}^2 / (E_2 - E_1), \quad (11)$$

¹ Формула (5) дает точный результат при $n_A = n_K$ и погрешность меньше 2% при $n_A/n_K = 0.2$. Следует учесть, что при малых n метод Томаса—Ферми становится ненадежным, так что рекомендуется [3] даже обрезать функцию $n(r)$.

где H_{12} — матричный элемент перехода, E_1 и E_2 — энергии электрона до и после перехода.

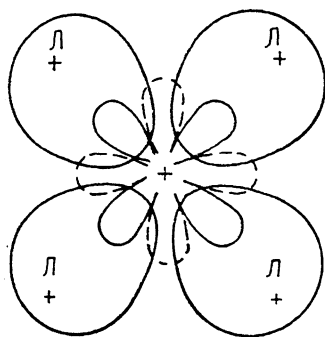
Из рисунка видно, что при переходе p_x -электрона аниона на $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь катиона образуется σ -связь, а при переходе p_y -электрона на d_{xy} -орбиталь образуется более слабая π -связь. При реальном переходе (например, оптическом) электрона катиона с d_{xy} на d_x -орбиталь исчезает дырка для σ -связи и появляется дырка для π -связи. Поэтому расщепление

$$\Delta_{\text{ков}} = - \sum_L \frac{H_{12}^2(p_L \rightarrow d_x) - H_{12}^2(p_L \rightarrow d_y)}{E_2 - E_1}. \quad (12)$$

В (12) суммирование распространяется на все лиганды. Чтобы оценить $\Delta_{\text{ков}}$, вычислим знаменатель в (12)

$$E_2 - E_1 = \frac{\alpha_K Z_{Kq}}{R_K} + \frac{\alpha_A Z_{Aq}}{R_A} - \frac{q^2}{R_0} - I_+ + I_-. \quad (13)$$

В (13) — первые два слагаемых — разность электростатических потенциалов в катионных и анионных узлах (заряды Z_{Kq} и Z_{Aq} и константы Маделунга α_A и α_K); третье слагаемое учитывает, что виртуальный переход совершается на соседний ион; I_+ и I_- — соответственно потенциал ионизации катиона и сродство к электрону аниона. Оценки показывают, что для окислов ($Z_A = 2$) с двухзарядными катионами ($Z_K = 2$) величина



Схематическое изображение d -иона с лигандами (Л) в одной плоскости (xy).

Сплошная линия — d_x -функция ($x^2 - y^2$), пунктир — d_y -функция (xy).

$E_2 - E_1 \approx 15 \div 20$ эВ. В то же время $H_{12} \approx 1 \div 1.5$ эВ, так как H_{12} — это энергия чисто ковалентной связи на один электрон. Таким образом, получаем, что $\Delta_{\text{ков}}$ от 6 лигандов равно $0.2 \div 0.5$ эВ. В то же время экспериментальные значения значительно больше: $\Delta_{\text{экс}} \sim 1 \div 2$ эВ и больше [9]. Ковалентный вклад (11) в энергию притяжения возникает за счет деформации электронных оболочек ионов в (6). Однако в целом при перекрывании электронных оболочек преобладает отталкивание. Поэтому можно ожидать, что и в величине Δ будет преобладать вклад от энергии отталкивания (7).

Поскольку в (7) перекрываются хвосты волновых функций, можно аппроксимировать $n_i(r)$ в (9) простыми экспонентами:

$$n_K(r_K) = \sum_i g_i \alpha_i^3 e^{-\alpha_i r_K} Y_i^2(\theta_K, \varphi_K),$$

$$n_A(r_A) = \sum_j g_j \alpha_j^3 e^{-\alpha_j r_A} Y_j^2(\theta_A, \varphi_A), \quad (14)$$

где $Y_{i,j}$ — нормированные сферические функции ($\int Y^2 d\Omega = 1$), $g_{i,j}$ — весовые множители, зависящие от детального хода волновых функций при малых r .

Можно использовать симметрию задачи, если записать Y_i^2 в кубически симметричной форме

$$Y_i^2 = 5(x^2 y^2 + y^2 z^2 + z^2 x^2), \quad Y_e^2 = \frac{5}{2}(x^4 + y^4 + z^4 - x^2 y^2 - y^2 z^2 - z^2 x^2), \quad (15)$$

подставляя (14) и (15) в (6) и (9), можно найти h_i и f_i . Тогда

$$\Delta = h_d(f_e - f_f). \quad (16)$$

Удобно величину Δ отнести к полной энергии перекрывания, так как энергия перекрывания всегда составляет 10—15 % энергии Маделунга E_M :

$$\frac{\Delta}{E_n} = \frac{h_d (f_\epsilon - f_\gamma)}{h_d (\nu_\epsilon f_\epsilon + \nu_\gamma f_\gamma) + \sum_{i \neq d} \nu_i h_i f_i}.$$

Эта формула удобна для сравнения с экспериментом.

Величины f_ϵ и f_γ вычислялись нами в предположении, что расстояние между ионами $R_0 = 2.4 \text{ \AA}$, электронная плотность ($n_A^{1/3}$ и $n_K^{1/3}$) спадает по закону $n(r) \sim e^{-r/\rho}$ с $\rho = 0.3 \text{ \AA}$ и радиусы ионов примерно равны. Оказалось, что $f_\epsilon = 1.55$ и $f_\gamma = 0.59$. Интегралы по углам вычислялись методом узловых точек [12]. Следует ожидать, что отношение между f_ϵ и f_γ будет не сильно зависеть от R_0 и ρ .

В случае d -ионов с большим количеством d -электронов можно в значительной мере оставить только вклад d -электронов в энергию перекрывания. Получаем совсем простое выражение

$$\Delta/E_n \approx (f_\epsilon - f_\gamma)/(\nu_\epsilon f_\epsilon + \nu_\gamma f_\gamma). \quad (18)$$

Применим (18) к вычислению Δ для иона Mn^{2+} : $\nu_\epsilon = 2$ и $\nu_\gamma = 3$. Получаем $\Delta/E_n = 0.2$. Считая $E_M = 45 \text{ эВ}$, как для MnO , и полагая $E_n \approx 1/8 E_M$, получаем $\Delta \approx 1.1 \text{ эВ}$. Экспериментальные значения получаются в пределах 1.0—1.2 эВ [9]. Так как формула (18) должна давать несколько завышенные значения Δ , то полученное значение не отрицает вклада других механизмов (электростатического, ковалентного) в Δ . Однако нам представляется, что вклад энергии перекрывания (7) в Δ является главным.

3. Сравнение с экспериментом

1. Прежде всего отметим, что экспериментально наблюдается глубокая аналогия между свойствами d -ионов в кристаллах и водных растворах [13, 14]. Роль энергии Маделунга в водных растворах играет электростатическая энергия поляризации вокруг катиона

$$E_s = \frac{Z^2 q^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right), \quad (19)$$

где r — радиус полости в растворителе, занимаемой ионом.

Энергию перекрывания можно по-прежнему написать в виде

$$E_n = A e^{-r/\rho}. \quad (20)$$

Из условия минимума полной энергии имеем

$$E_n = \frac{Z^2 q^2}{2R_0} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \frac{\rho}{R_0}. \quad (21)$$

А полная энергия сольватации

$$E_c = (E_s + E_n)_{r=R_0} = \frac{Z^2 q^2}{2R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right) \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right), \quad (22)$$

где R_0 — радиус иона в растворе, близкий к физическому радиусу катиона в кристалле [15].

При реальных значениях радиусов ионов, величины энергии перекрывания в растворе (21) и в кристалле (9) получаются очень близкими. Отсюда становится понятным, почему экспериментальные величины Δ у d -ионов в кристаллах и растворах получаются близкими при одинаковых лигандах.

2. Величина Δ растет с зарядом z иона. Для двухзарядных $3d$ -ионов Δ составляет приблизительно $10\,000 \text{ см}^{-1}$, а для трехзарядных — $\sim 20\,000 \text{ см}^{-1}$ [9, 12]. Именно такое увеличение Δ и следует из нашего

рассмотрения, так как энергия Маделунга пропорциональна Z^2 , энергия перекрытия составляет 10—15 % от E_M , а Δ , согласно (17), составляет определенную часть энергии перекрытия.

3. Величина Δ зависит от лигандов, окружающих d -ион. Для растворов составлен специальный ряд, в котором лиганды расположены в порядке увеличения Δ , — спектрохимический ряд [9, 13]. В случае лигандов-гомологов, например отрицательных ионов галогенов, Δ растет от I^- до F^- . С нашей точки зрения, это объясняется тем, что чем меньше радиус лигандов, тем меньше перекрытие d_γ -ионов с лигандами (см. рисунок). С точки зрения ковалентной теории Δ этот факт объяснить труднее, так как связи с фтором имеют большую ионность, чем связи с иодом. Имеет значение и форма лиганда. Небольшие лиганды продолговатой формы, например CN^- или CN_3 , создают наибольшие Δ . Этого и следовало ожидать, так как в этом случае энергия перекрытия электронов лигандов и d_γ -электронов получается меньше, чем для ионов сферической формы.

4. Различие в энергии перекрытия d_ϵ - и d_γ -орбиталей с лигандами является причиной того, что эффективный радиус d -иона в кристалле зависит не только от заряда, но и от конфигурации d -оболочки [15]. Ионы, имеющие от 4 до 8 d -электронов включительно, в кристаллах и растворах могут в зависимости от окружения (лигандов) находиться в высокоспиновом или низкоспиновом состоянии. В то же время свободные d -ионы в соответствии с правилом Хунда всегда находятся в высокоспиновом состоянии, так как в нем энергия отталкивания электронов на ортогональных орбиталях минимальна. В кристалле кулоновское отталкивание ослаблено — нефелоакустический эффект [9, 13]. В то же время взаимодействие d -электронов с лигандами делает d_γ -состояние более выгодным, чем d_ϵ , на величину Δ . Поэтому в конденсированной фазе низкоспиновое состояние, при котором максимальное количество электронов находится на γ -орбиталях, может стать более выгодным. Все это хорошо известно. Однако более новые структурные исследования показали, что в низкоспиновом состоянии d -ионы имеют меньший радиус, чем в высокоспиновом состоянии [15]. А так как энергия перекрытия d -орбитали с электронами лиганда очень сильно зависит от расстояния между катионом и лигандом, то и величина Δ , измеряемая из оптических переходов (при фиксированном положении лигандов), в низкоспиновом состоянии иона оказывается значительно большей, чем в высокоспиновом. Приблизительно

$$\Delta_{\text{нс}}/\Delta_{\text{вс}} = \exp[(R_{\text{вс}} - R_{\text{нс}})/\rho], \quad (23)$$

где $R_{\text{вс}}$ и $R_{\text{нс}}$ — радиусы катиона в высокоспиновом и низкоспиновом состоянии.

С другой стороны, из условия равновесия легко получить, что

$$\left(\frac{R_A + R_{\text{вс}}}{R_A + R_{\text{нс}}}\right)^2 \frac{\sum f_i N_i^{\text{вс}}}{\sum f_i N_i^{\text{нс}}} = \exp\left(\frac{R_{\text{вс}} - R_{\text{нс}}}{\rho}\right). \quad (24)$$

Для иона Mn^{2+} из (24) получается $R_{\text{вс}} - R_{\text{нс}} \approx 0.19 \text{ \AA}$ при $\rho = 0.3 \text{ \AA}$, тогда как экспериментальное значение этой величины 0.16 \AA . Это различие можно отчасти объяснить тем, что при расчете по формуле (24) учитывались только d -электроны катиона.

5. Из эксперимента известно, что $4d$ - и $5d$ -ионы имеют большие Δ , чем $3d$ -ионы [9, 12]. С нашей точки зрения, это можно объяснить тем, что для $4d$ - и $5d$ -ионов характерны низкоспиновые состояния, а для $3d$ -ионов — высокоспиновые, так как у $3d$ -ионов вследствие их меньших размеров сильнее кулоновское отталкивание между электронами. Кроме того, при увеличении радиуса d -иона увеличивается расстояние между лигандами и уменьшается перекрытие d_γ -функции с лигандами, тогда как перекрытие d_ϵ -функции с лигандами меняется меньше.

6. Остановимся кратко на одном важном вопросе для физики твердого тела и растворов — скорости таких кинетических процессов, как диффузия в кристаллах [16] и обмен лигандов в растворах [17]. Оба процесса зависят от заряда и радиуса катиона. При увеличении Z скорости уменьшаются, а при увеличении радиуса — растут. Но имеется еще четкая зависимость от конфигурации d -оболочки катиона. Ионы с конфигурацией d^3 и d^8 (нс), а также d^4 (нс) и d^5 (нс) медленно обменивают лиганды в растворах [17] и диффундируют в кристаллах при нормальном октаэдрическом расположении лигандов [16]. Отчасти это можно связать с уменьшением радиуса d -иона при переходе в низкоспиновое состояние, о чем говорилось в п. 4. Однако более важной причиной является «форма» d -иона: d_{xy} -орбитали, располагаясь между лигандами (см. рисунок), препятствуют сдвиговым деформациям октаэдра лигандов, так как при сдвиге увеличивается перекрывание d_{xy} -электронов с электронами лигандов [18]. Чтобы зафиксировать все шесть лигандов от сдвиговых деформаций, необходимо, чтобы все три d_{xy} -орбитали были заняты электронами. В то же время d_{xy} -электроны отодвигают лиганды (п. 4) и ослабляют фиксирующее действие d_{xy} -электронов.

Таким образом, учет энергии перекрывания d -ионов с лигандами позволяет качественно понять основные экспериментальные факты относительно величины Δ в конденсированной фазе.

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по расщеплению термов d - и f -ионов в кристаллическом поле лиганд. Теоретико-групповое рассмотрение вопроса позволяет выявить все параметры, которые необходимы для описания экспериментальных данных. Но для объяснения закономерностей в изменении этих параметров нужна физическая модель.

В настоящей статье используется модель, в которой энергия ионного кристалла представляется как сумма энергии Маделунга и энергии отталкивания, возникающей при перекрытии волновых функций электронов с одинаковым спином катиона и лиганд. Разность энергии перекрытия d -электрона в состояниях d_{xy} и d_e дает основной вклад в Δ для кубического кристалла.

В работе обсуждаются основные эмпирические закономерности, характеризующие величину Δ . А именно: 1) Δ приблизительно пропорциональна квадрату заряда катиона; 2) в высокоспиновом состоянии катиона Δ меньше, чем в низкоспиновом; 3) Δ увеличивается при уменьшении радиуса лиганд или увеличении радиуса катиона; 4) Δ зависит от формы лиганд — небольшие, продолговатые лиганды увеличивают Δ по сравнению с большими, сферическими лигандами.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Борн М., Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. М.: ИЛ, 1958. 488 с.
- [2] Löwdin P. O. // Adv. Phys. 1956. V. 5. N 17. P. 1—172.
- [3] Гамбош П. Статистическая теория атома и ее применения. М.: ИЛ, 1951. 398 с.
- [4] Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. Лундквист, Н. Марч. М.: Мир, 1987. 400 с.
- [5] Kim Y. S., Gordon R. G. // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. N 8. P. 3548—3554.
- [6] Cohen A. J., Gordon R. G. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. N 8. P. 3228—3241.
- [7] Cohen A. J., Gordon R. G. // Phys. Rev. B. 1976. V. 14. N 10. P. 4593—4605.
- [8] Muhlhausen C., Gordon R. G. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. N 2. P. 900—923.
- [9] Берсукер Н. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1976. 350 с.
- [10] Newman D. J., Ng B. // Rep. Progr. Phys. 1989. V. 52. N 6. P. 699—763.
- [11] Hubbard J., Rimmer D., Horgood F. // Proc. Phys. Soc. 1966. V. 88. N 1. P. 13—36.
- [12] Грязнов О. С. Вычисление кинетических коэффициентов для полупроводников. Л.: Наука, 1977. 168 с.
- [13] Басало Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1971. 592 с.

- [14] Круличка С. Физика ферритов. Т. 1. М.: Мир, 1976. 354 с.
[15] Вайнштейн Б. К., Фридкин В. М., Инденбом В. Л. Современная кристаллография. Т. 2. М.: Наука, 1979. 360 с.
[16] Hoshino K., Peterson N. L. // J. Phys. Chem. Soc. 1984. V. 45. N 8/9. P. 963-972.
[17] Химия и периодическая таблица / Под ред. К. М. Сайто. М.: Мир, 1982.
[18] Мойжес Б. Я., Супрун С. Г. // ФТТ. 1986. Т. 26. № 9. С. 2868—2870.

ВНИПКТИ источников тока
Ленинград

Поступило в Редакцию
5 января 1989 г.
В окончательной редакции
19 сентября 1989 г.