

УДК 537.6

АНАЛИЗ ФОРМИРОВАНИЯ СВЕРХТОНКИХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ЯДРАХ ХРОМА С ПОМОЩЬЮ ПРОГРАММНОГО ПАКЕТА ADF

Бержанский В. Н., Сорокин Ю. В.

*Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: roton@crimea.edu*

Методом квантово-химического расчета с использованием программы ADF изучены механизмы влияния ковалентных примесей в 3d и 4s оболочках на эффективное магнитное поле на ядре иона хрома.

Ключевые слова: эффективное магнитное поле на ядре, обменные взаимодействия, эффекты ковалентности, хром

ВВЕДЕНИЕ

Измерение магнитных полей на ядрах H_n и изучение механизмов их формирования важны для понимания природы возникновения ферромагнитного, антиферромагнитного и ферримагнитного состояний. В последние годы сверхтонкие поля H_n были измерены для большого числа ядер в различных системах, но во многих случаях полученные данные не могут быть объяснены на основе существующих представлений об источниках этих полей.

Возникновение эффективного магнитного поля на ядрах атомов различных элементов связано с рядом факторов, зависящих как от магнитной природы самого атома, так и от вещества, в котором он находится. Теоретическое рассмотрение многоэлектронной задачи достаточно сложно, выполнено в работах [1, 2] при определенных допущениях. Однако качественно картину возникновения поля на ядре можно понять, рассматривая поле H_e от одного электрона. Среди различных механизмов определяющих величину эффективного магнитного поля, основную роль играет s-механизм, в котором наведенное контактное поле Ферми одним неспаренным s-электроном имеет вид

$$H_c = -\frac{8\pi}{3} \mu_B |\psi_s^\uparrow(0)|^2 \quad (1)$$

Спаренные s-электроны с противоположно направленными спинами взаимно компенсируют друг друга и должны давать нулевой вклад в H_c . Однако, как показали Ватсон и Фримен [1], γ -резонансные эксперименты, в которых обнаружилось большое отрицательное поле на ядре Fe^{57} , можно понять, учитывая поляризацию внутренних s-электронов ионного остова, вызванную результирующим спином 3d-электронов.

Возникновение результирующей плотности неспаренных спинов вызвано тем, что в системах с отличным от нуля спином радиальные волновые функции

электронов одного и того же слоя, но с различными значениями m_s немного отличаются друг от друга, так как они испытывают различные обменные взаимодействия. Если учесть обменное взаимодействие между s- и 3d-электронами, то при параллельных спинах электронов возникает притяжение, а при антипараллельных — отталкивание. Распределение спиновой плотности для них получается различным и создается отличная от нуля плотность неспаренных спинов, $|\psi_s^\uparrow(0)^2 - \psi_s^\downarrow(0)^2|$, для замкнутых оболочек s-электронов. Возникающая разность спиновых плотностей для различных s-оболочек имеет различную величину, и результирующее контактное поле представляет собой сумму по всем этим оболочкам

$$H_c = -\frac{8\pi}{3} \mu_B \sum_i |\psi_s^\uparrow(0)^2 - \psi_s^\downarrow(0)^2|_i \quad (2)$$

В литературе механизм формирования сверхтонкого поля обусловленным поляризацией s-электронов 3d неспаренными электронами называют d-механизмом [3].

Вычисления по методу Хартри — Фока (с учетом спиновой поляризации) для изолированных двухвалентных ионов Mn^{2+} , Fe^{2+} и Ni^{2+} [1] показывают, что распределение электронной плотности 1s \uparrow и 2s \uparrow -оболочек, лежащих внутри 3d-оболочки, смещается наружу, а электроны этих оболочек с антипараллельным спином \downarrow , смещаются к ядру. Вследствие этого создается (в случае положительного g-фактора ядра) отрицательное поле на ядре, т. е. антипараллельное спину иона. Электроны 3s-оболочки дают, наоборот, положительный вклад в поле H_c , но результирующее поле оказывается отрицательным (несколько сот кЭ).

Еще одним вкладом в эффективное поле является поле от контактного взаимодействия с внешними валентными 4s неспаренными электронами, которые также поляризуются результирующим спином 3d-электронов. Оценка поля, создаваемого 4s-электронами, является наиболее неопределенной. Для этого поля Ватсон и Фримен [1] дают положительную величину порядка 100 кЭ.

Здесь положительный знак поля на ядре должен возникнуть, если считать, что обменное взаимодействие смещает внешние 4s-электроны к 3d-электронам в случае параллельных спинов и немного отталкивает их, если спины противоположны.

Таким образом, величина сверхтонкого поля на ядрах конкретных 3d-элементов зависит от заполнения валентных 3d- и 4s-оболочек. Электронная плотность на этих оболочках определяется механизмами формирования химической связи. Чем выше степень ковалентности химической связи, тем больше может быть электронная плотность на этих оболочках.

На протяжении последних лет внимание исследователей привлекает семейство халькогенидных шпинелей хрома, среди которых встречаются практически все виды магнитного упорядочения (ферро-, ферри- и антиферромагнитное), сверхпроводники полуметаллы и полупроводники. Магнитные и электрические свойства этих соединений существенно зависят от валентности иона хрома, которая

может меняться как при диамагнитном легировании, так и при изменении различных физических факторов (температуры или давления).

Целью данной работы является оценка возможностей квантово-химических методов расчетов при определении вкладов s- и d-механизмов в формирование величины сверхтонкого поля на ядрах хрома разной валентности $\text{Cr}^{2+}(3d^4)$, $\text{Cr}^{3+}(3d^3)$ и $\text{Cr}^{4+}(3d^2)$.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ВЛИЯНИЯ КОВАЛЕНТНЫХ ПРИМЕСЕЙ В 3D И 4S ОБОЛОЧКАХ НА ЭФФЕКТИВНОЕ МАГНИТНОЕ ПОЛЕ НА ЯДРЕ ИОНА ХРОМА.

Программный пакет ADF (Amsterdam Density Functional) предназначен для вычислений характеристик атомов и молекул (в газовой фазе или растворе). Этот пакет может использоваться для изучения разнообразных областей, таких как молекулярная спектроскопия, органическая и неорганическая химия, кристаллография и фармакохимия. Отдельная программа в пакете ADF (BAND) доступна для изучения периодических систем: кристаллы, поверхности, и полимеры.¹

Программный пакет ADF позволяет проводить оптимизацию геометрии молекулы, производить вычисление переходных состояний, термодинамических свойств, любой электронной конфигурации, ЭПР g- и A- тензоров, энергии возбуждения, силы осциллятора, дипольных моментов, Ван дер Ваальсовских дисперсионных коэффициентов, ЯМР химических сдвигов и постоянных спин-спинового взаимодействия.

В основу программы заложено одноэлектронное приближение многоэлектронной системы к теории плотности функционала (DFT). Такое приближение дает достаточно точные значения электронной плотности, других связанных свойств и полной энергии.

В программе могут использоваться все элементы периодической таблицы. Для каждого из элементов, база данных содержит базисные наборы различных размеров, предназначенные для простых и высококачественных расчетов. Специальные базисные наборы предназначены для релятивистских вычислений и для вычислений частотных характеристик, которые требуют дополнительных диффузных базисных функций.

В данной работе с помощью программы ADF, были произведены квантово-химические расчеты эффективных магнитных полей на ядрах хрома в зависимости от различных заселенностей валентных 3d и 4s оболочек. Достоверность результатов расчета программой ADF подтверждается их сходством с экспериментальными значениями эффективных полей на ядре иона хрома в различных соединениях.

На рис.1 приведены результаты расчета эффективных магнитных полей на ядре иона хрома с $1s^2 2s^2 3s^2 2p^6 3d^x$ электронными конфигурациями. Здесь x –

¹ <http://www.scm.com>

ковалентная примесь электронов в 3d-оболочке со спином \uparrow , пробегающая значения от 0 до 4.

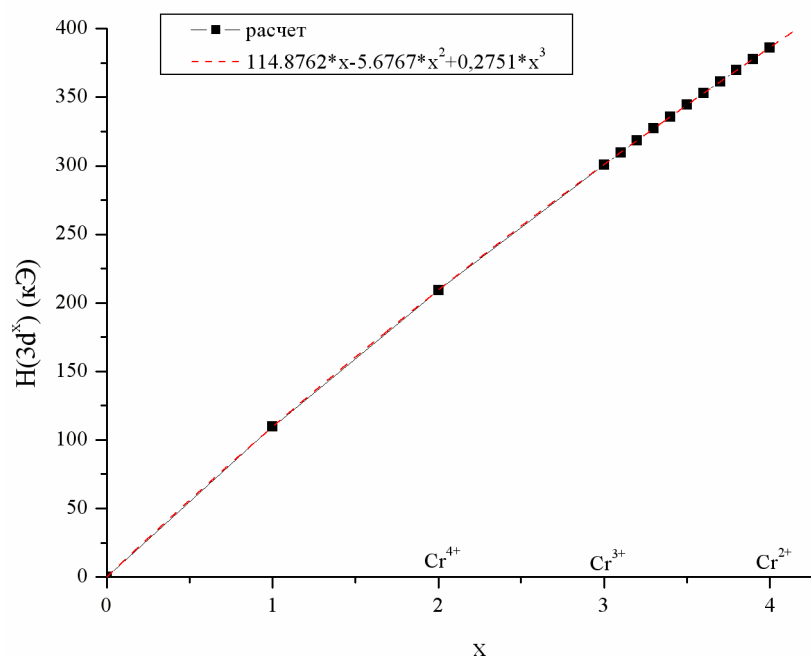


Рис.1 Расчетные значения эффективных магнитных полей на ядре иона хрома с $1s^2 2s^2 3s^2 2p^6 3d^x$ электронной конфигурацией.

Расчеты показали, что в результате спиновой поляризации внутренних оболочек неспаренными спинами 3d-оболочки это поле имеет положительный знак, поскольку ядерный g-фактор хрома отрицателен. Эта зависимость может быть аппроксимирована следующим полиномом

$$H(3d^{x\uparrow}) = 114.876 \cdot x - 5.677 \cdot x^2 + 0.275 \cdot x^3, \quad (3)$$

где x – примесь электронов в 3d-оболочке со спином \uparrow . При $x = 4$ это поле достигает значения

$$H(3d^{4\uparrow}) = 386.2 \text{ кЭ}. \quad (4)$$

На рис.2 приведены результаты расчета эффективных магнитных полей на ядре иона хрома с $1s^2 2s^2 3s^2 2p^6 3d^0 4s^y$ электронной конфигурацией. На рисунке y – ковалентная примесь электронов в 4s-оболочке со спином \uparrow , пробегающая значения от 0 до 1.

Расчеты показали, что вклад контактного взаимодействия от 4s неспаренных электронов имеет отрицательный знак.

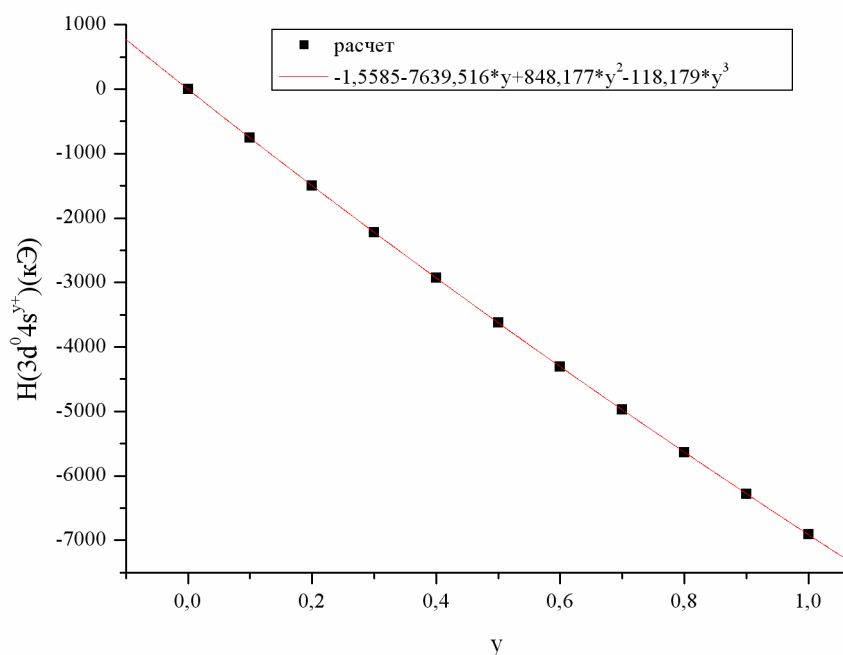


Рис.2 Расчетные значения эффективных магнитных полей на ядре иона хрома с $1s^2 2s^2 3s^2 2p^6 3d^0 4s^y$ электронной конфигурацией.

Эта зависимость может быть аппроксимирована следующим полиномом

$$H(3d^0 4s^{y\uparrow}) = -1.559 - 7639.516 \cdot y + 848.177 \cdot y^2 - 118.179 \cdot y^3, \quad (5)$$

где y – примесь электронов в 3s-оболочке со спином \uparrow . При $x = 1$ это поле достигает значения

$$H(3d^0 4s^{1\uparrow}) = -6910.2 \text{ кЭ}. \quad (6)$$

В первом приближении считается [4], что дополнительные вклады в эффективное магнитное поле, обусловленные d- и s-механизмами, являются аддитивными. Однако расчет эффективных магнитных полей на ядре иона хрома с $1s^2 2s^2 3s^2 2p^6 3d^x 4s^1$ электронными конфигурациями, приведенный на рис.3, опровергает это утверждение. На рисунке $x+$ или $x-$ означают ковалентные примеси электронов в 3d-оболочке со спином \uparrow или \downarrow , пробегающие значения от 0 до 4, а в 4s-оболочке один электрон со спином \uparrow .

Если считать вклады аддитивными, то согласно равенствам (4) и (6) эффективные поля при $x=4$ поля для спинов \uparrow и \downarrow должны отличаться от значения -6910.2 кЭ на $+$ или -386.2 кЭ. При этом разность этих полей должна равняться 772.4 кЭ.

Однако расчет показывает, что эти значения равны

$$\begin{aligned} H(3d^{x\uparrow} 4s1^{\uparrow}) &= -2346.2 \text{ кЭ}, \\ H(3d^{x\downarrow} 4s1^{\uparrow}) &= -2715.5 \text{ кЭ}, \\ \Delta H &= 369.3 \text{ кЭ}. \end{aligned} \quad (7)$$

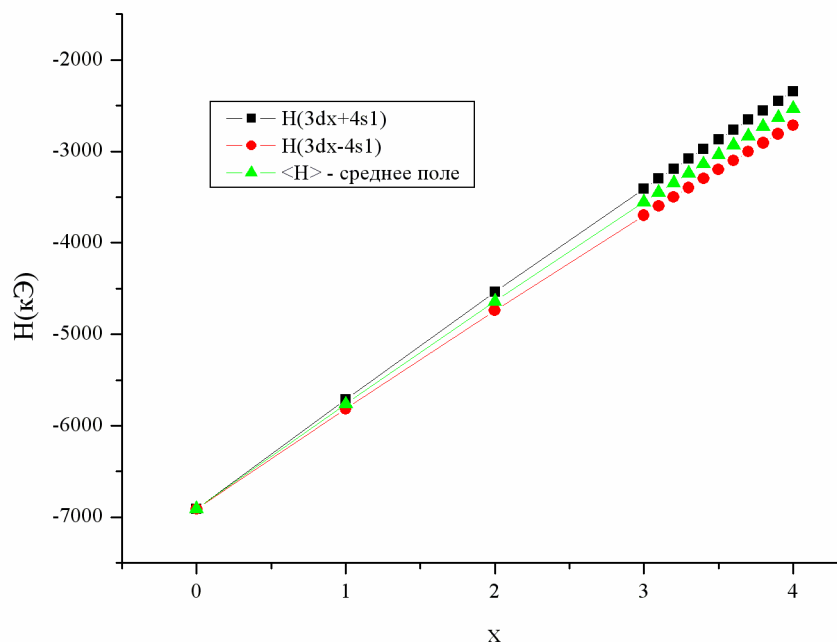


Рис.3 Расчетные значения эффективных магнитных полей на ядре иона хрома с $1s^2 2s^2 3s^2 2p^6 3d^x 4s^1$ электронной конфигурацией.

Отличие расчетного значения ΔH от предполагаемого в меньшую сторону более чем в два раза объясняется эффектом поляризации $4s$ -оболочек $3d$ -электронами. Поскольку эта поляризация имеет обратный знак по отношению к внутренним s -оболочкам, то сумма вкладов от всех поляризованных s -оболочек должна быть меньше суммы вкладов от внутренних поляризованных s -оболочек. Согласно расчету сумма вкладов от всех поляризованных s -оболочек может быть описана следующей формулой:

$$H_{пол}^{сум} = 55.2 \cdot x - 2.18 \cdot x^2. \quad (8)$$

Тогда вклад в общее поле вызванный поляризацией $4s$ -оболочки может быть найден как

$$H_{пол}^{4s} = H_{пол}^{сум} - H(3d^{x\uparrow}) = -59.674 \cdot x + 3.5 \cdot x^2 - 0.29 \cdot x^3 \quad (9)$$

На рис.3 треугольные точки отражают среднее поле как поле на ядре без учета механизма поляризации s-оболочек. Среднее поле с $1s^2 2s^2 3s^2 2p^6 3d^x 4s^1$ электронными конфигурациями иона хрома может быть аппроксимировано следующим полиномом

$$H_{cp} = -6910.1 + 1150.51 \cdot x - 1.22 \cdot x^2 - 3.17 \cdot x^3 \quad (10)$$

Тот факт, что значения среднего поля при $x=4$ по абсолютной величине более чем в два раза меньше от предполагаемого 6910.2 ± 386.2 кЭ говорит о том, что 3d-электроны в результате кулоновского взаимодействия отталкивают от себя 4s-электроны. Это взаимодействие можно трактовать как механизм экранирования 4s-оболочки, приводящий к уменьшению вклада в магнитное поле от 4s-электрона.

В первом приближении можно предположить, что среднее поле с $1s^2 2s^2 3s^2 2p^6 3d^x 4s^y$ электронными конфигурациями иона хрома H_{cp} и $H_{пол}^{4s}$ пропорциональны ковалентной примеси y электронов в 4s-оболочке. В этом случае поля на ядрах ионов хрома могут быть рассчитаны по следующим эмпирическим формулам:

$$\begin{aligned} H &= (H_{cp} + H_{пол}^{4s}) \cdot y + H(3d^{x\uparrow}) \quad \text{для } 3d^{x\uparrow} 4s^{y\uparrow} \\ H &= (H_{cp} - H_{пол}^{4s}) \cdot y - H(3d^{x\uparrow}) \quad \text{для } 3d^{x\downarrow} 4s^{y\uparrow}, \end{aligned} \quad (11)$$

где $H(3d^{x\uparrow})$, $H_{пол}^{4s}$ и H_{cp} определяются соответственно равенствами (3), (9) и (10). Эти формулы с точностью до 10 процентов дают совпадения результатов с расчетом программой ADF.

ВЫВОДЫ

В работе предложено использовать квантово-химические методы расчета для оценки вкладов различных механизмов формирования сверхтонкого поля на ядрах 3d-элементов на примере ядер хрома. Найдены эмпирические зависимости вкладов s- и d-механизмов в сверхтонкое поле на ядрах хрома и показана необходимость учета эффекта экранирования 3d-электронами внешних 4s-электронов при анализе внутриатомных сверхтонких взаимодействий.

Список литературы

1. Watson R.E., Freeman A.J. Phys. Rev. 123, p. 2027, 1961.
 2. Abraham A., Horovitz J., M. H. L. Pryce, Proc. Roy. Soc. London A230, p. 169, 1955.
 3. Николаев В. И., Русаков В. С. Мёссбауэровские исследования ферритов. М. И-во МГУ 1985.
Бержанський В.Н., Сорокін Ю.В. Аналіз формування надтонких магнітних полів на ядрах хрому за допомогою програмного пакета ADF // Учені записки Таврійського національного університету ім. В. І. Вернадського. – 2007. – Серія «Фізика». - Т. 20 (59). - № 1. - С. 56 – 63.
Методом квантово-хімічного розрахунку з використанням програми ADF вивчені механізми впливу ковалентних домішок в 3d і 4s оболонках на ефективне магнітне поле на ядрі іона хрому.
Ключові слова: ефективне магнітне поле на ядрі, обмінні взаємодії, ефекти ковалентності, хром.
- Berzhansky V.N. and Sorokin Yu.V. The analysis formation hyperfine magnetic fields on nucleus of chrome by means of software package ADF // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V.I. Vernadskogo. – 2007. – Series «Fizika». – V. 20 (59). - № 1. – P. 56 – 63.**
The method quantum chemical calculation with use of program ADF studies mechanisms influence of the covalent impurities in 3d and 4s shells on an effective magnetic field on nucleus of an ion of chrome.
Keywords: effective magnetic field on nucleus, exchange interactions, covalence effects, chromium.

Поступила в редакцію 7.02.2007 г.