

МЕТОД ВЫЧИСЛЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА
ВНУТРИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ В ИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

© 2000 г. И. С. Никифоров, Д. А. Филиппов

Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого

Предложен простой метод расчета потенциала внутрикристаллического поля в ионных соединениях. Установлено, что при суммировании не по сфере, а по элементарной ячейке потенциал кристаллического поля сходится к конечному значению уже после нескольких трансляций. Показано, что результаты расчета для оксида хрома совпадают с результатами, полученными методом “суммирования по комплексам”, но предложенный метод более прост, нагляден и правильно отражает симметрию структуры.

В настоящее время при расчете многих эффектов широкое распространение получил метод, в котором часть системы описывается квантово-механически, а часть классически. Например, при расчете многих эффектов движение электрона в атоме, входящем в соединение, описывается квантово-механическими уравнениями, а влияние окружения можно описать классически, с помощью некоторого эффективного поля. В физике твердого тела такой метод получил название метод кристаллического поля или поля лигандов.

Симметрия и величина потенциала внутрикристаллического поля определяет не только оптические, но в том числе и магнитные свойства кристаллов, а также существование некоторых, так называемых кросс-эффектов. К числу таких эффектов относится и магнитоэлектрический эффект – возникновение поляризации под действием магнитного поля и возникновение намагниченности под действием электрического поля. В СВЧ-области спектра наблюдается так называемый резонансный магнитоэлектрический эффект, который заключается в сдвиге линии магнитного резонанса под действием электрического поля.

В оптической области спектра в магнитоэлектрических кристаллах наблюдаются взаимные оптические явления. Микроскопическая теория данных эффектов представлена в работах [1–3]. В этих работах показано, что величина этих эффектов зависит от нечетной части потенциала внутрикристаллического поля. Для точных квантово-механических расчетов необходимо знать не только симметрию, но и величину этого потенциала. В данной работе предложена довольно простая и хорошая методика расчета потенциала внутрикристаллического поля в ионных соединениях.

При расчете в первом приближении ионы, находящиеся в узлах кристаллической решетки, можно считать точечными зарядами. В следующих приближениях следует учитывать дипольный, квадрупольный и т.д. моменты ионов. Однако уже в модели точечных зарядов можно получить довольно хорошие результаты. Это объясняется тем, что дипольный и квадрупольный вклады в потенциал кристаллического поля в ионных соединениях будут величинами следующего порядка малости. В модели точечных зарядов потенциал кристаллического поля для электрона в ионе, центр которого находится в начале координат, можно представить в виде

$$V(r, \theta, \varphi) = \sum_j \frac{q_j}{|R_j - r|}, \quad (1)$$

где суммирование ведется по всем окружающим ионам. Здесь q_j – заряд j -го иона, R_j – его радиус-вектор. Для качественной оценки достаточно учесть только ближайшее окружение, что и делается в ряде работ, например, в [4]. Однако для количественной оценки необходимо учитывать ионы всего кристалла, так как кулоновский потенциал является дальнедействующим.

Для дальнейших расчетов выражение (1), следуя [5], удобно представить в виде ряда по сферическим гармоникам

$$V(r, \theta, \varphi) = \sum_j \sum_n \frac{q_j r^n}{R_j^{(n+1)} (2n+1)} \times \sum_{m=-n}^{m=n} (-1)^m Y_n^m(\theta_j, \varphi_j) Y_n^m(\theta, \varphi), \quad (2)$$

где

$$Y_n^m(\theta, \varphi) = (-1)^{\frac{(m+|m|)}{2}} \left[\frac{(2n+1)(n-|m|)!}{2(n+|m|)!} \right]^{1/2} \times \quad (3)$$

$$\times \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} P_n^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi}.$$

Если ввести обозначения

$$C_n^0 = Y_n^0, \quad (4)$$

$$C_n^m = \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_n^{-m} + (-1)^m Y_n^m],$$

$$S_n^m = \frac{i}{\sqrt{2}} [Y_n^{-m} - (-1)^m Y_n^m],$$

то выражение для потенциальной энергии можно записать в виде

$$W(r, \theta, \varphi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n \left[\left(\sum_j \frac{4\pi q q_j}{(2n+1)R_j^{(n+1)}} \times \right. \right. \quad (5)$$

$$\left. \left. \times C_n^m(\theta_j, \varphi_j) \right) r^n C_n^m(\theta, \varphi) + \right.$$

$$\left. + \left(\sum_j \frac{4\pi q q_j}{(2n+1)R_j^{(n+1)}} S_n^m(\theta_j, \varphi_j) \right) r^n S_n^m(\theta, \varphi) \right].$$

В ионных кристаллах для атомов переходных металлов могут быть недостроены только d -оболочки, поэтому при вычислении матричных элементов шаровые функции у которых $n > 4$ дадут равные нулю матричные элементы, и при суммировании достаточно ограничиться $n = 4$.

Входящие в уравнение (5) члены $C_n^m(\theta, \varphi)$, $S_n^m(\theta, \varphi)$ при вычислении матричных элементов более удобно выразить через эквивалентные операторы Стивенсона O_n^m и Ω_n^m . С учетом этого выражение для энергии примет вид

$$W(r, \theta, \varphi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n [B_n^m O_n^m + D_n^m \Omega_n^m], \quad (6)$$

где O_n^m и Ω_n^m выражены через безразмерные величины $x/\langle r \rangle$, $y/\langle r \rangle$, $z/\langle r \rangle$, $\langle r \rangle$ – средний радиус иона.

Отличные от нуля компоненты B_n^m , D_n^m и определяют симметрию кристаллического поля. При суммировании по окружающим ионам большинство авторов либо ограничивалось ближайшим окружением, либо суммировали по сфере определенного радиуса [5–7]. Это приводило к тому, что четные гармоники ряда, как правило, об-

наруживали хорошую сходимость (но не всегда), а нечетные не только не сходились, но даже иногда меняли знаки. Это связано с тем, что при выделении сферы определенного радиуса разрываются связи и тем самым число положительно и отрицательно заряженных ионов в сфере оказывается различным. Это приводит к тому, что суммирование проводится не по электронейтральной, а по заряженной сфере, причем величина и знак заряда зависят от ее радиуса. Именно с этим и связан тот факт, что члены ряда расходятся.

Другой метод суммирования был предложен Вудом [8]. Он предложил проводить суммирование не по сфере, а по “комплексам” или “молекулам”. Ионы группировались в нейтральные “молекулы”, и затем суммирование проводилось по этим “молекулам”. Например, для оксида хрома простейшим очевидным выбором такой “молекулы” является композиция “Cr₂O₃”. Каждая композиция состоит из неискаженного треугольника, составленного из ионов кислорода, и ионов хрома, расположенных над и под этим треугольником. В решетке имеется два типа таких бипирамид. При суммировании последовательно учитываются вклады от бипирамид, центры которых лежат на сфере или внутри сферы радиуса 1, 2, 3 и 4a, где a – постоянная решетки.

Вместо того, чтобы суммировать по искусственно вырезанным комплексам, естественнее производить суммирование по элементарной ячейке. Но для этого вначале необходимо путем трансляций элементарную ячейку сделать симметричной. С этой целью ионы, которые располагаются в узлах, на ребрах и гранях дополнительно отображаются в противоположные стороны. При этом, естественно, ионам, располагающимся в узлах, на ребрах и гранях, приписываются заряды $q/8$, $q/4$ и $q/2$. При суммировании по объему, полученному транслированием элементарной ячейки вдоль кристаллографических осей, условие электронейтральности выполняется автоматически. Кроме того, такой объем более точно отражает симметрию кристаллической структуры, чем искусственно вырезанная сфера. Это приводит к тому, что члены ряда сходятся и их величина перестает зависеть от числа суммируемых ионов уже после 5–6 трансляций.

В качестве примера рассмотрим кристалл оксида хрома Cr₂O₃. Результаты расчета коэффициентов в зависимости от числа трансляций приведены в таблице. Остальные коэффициенты расположения равны нулю (за исключением B_0^0). Как видно из таблицы, наблюдается хорошее схождение коэффициентов к конечным значениям уже при небольшом числе трансляций, однако, если при расчетах использовать только ближайшее окружение, то величина некоторых коэффициентов будет отличаться более, чем в два раза.

Коэффициенты кристаллического поля (10^3 см^{-1})

q	p	B_1^0	B_2^0	B_3^0	B_3^3	D_3^3	B_4^0	B_4^3	D_4^3
0	6	-26.4	-0.426	-1.137	-1.008	-0.501	-0.117	-3.668	-0.427
1	239	4.795	-1.038	-0.409	-0.877	0.206	-0.134	-3.498	-0.572
2	1919	6.165	-0.948	-0.426	-0.874	0.233	-0.134	-3.505	-0.565
3	6479	6.240	-0.943	-0.427	-0.874	0.233	-0.134	-3.505	-0.565
4	15359	6.254	-0.942	-0.427	-0.874	0.233	-0.134	-3.505	-0.565
5	29999	6.261	-0.941	-0.427	-0.874	0.233	-0.134	-3.505	-0.565

Обозначения: q – число трансляций, p – число окружающих ионов.

Метод расчета кристаллического поля, рассмотренный в данной работе, с одной стороны довольно прост, но с другой стороны дает довольно точные результаты. В методе, предложенном Вудом, приходится в каждом конкретном случае находить “молекулу” или несколько “молекул”, которые удовлетворяют двум требованиям: во-первых, они должны быть электронейтральны, во-вторых, при их трансляции должны получаться все возможные ионы. По этим причинам метод является весьма сложным с точки зрения визуального рассмотрения пространственной структуры вещества. В нашем методе визуальное рассмотрение структуры максимально упрощается, суммирование по элементарным ячейкам хорошо поддается алгоритмизации. Кроме того, предложенный в данной работе метод, более точно отражает симметрию кристаллической структуры вещества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rado G.T.* // Phys. Rev. Letters. 1961. V. 6. № 11. P. 609.
2. *Кричевцев Б.Б., Павлов В.В., Писарев П.В.* // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. № 2. С. 284.
3. *Bichurin M.I., Filippov D.A.* // Ferroelectrics. 1997. V. 204. № 1-4. P. 225.
4. *McClure D.S.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 2757.
5. *Hutchings M.T.* Solid State Physics / Ed. by F. Seitz, D. Turnbull. N.Y.: Acad. Press, 1964. P. 227.
6. *Захаров В.Д.* Электрические эффекты в парамагнитном резонансе. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Томск: ТИАСУР, 1975. 131 с.
7. *Artman J.O., Murphy J.C.* // Phys. Rev. 1964. V. 135. № 6A. P. 1622.
8. *Wood R.H.* // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. P. 1960.