

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ КВАЗИАТОМОВ В
ХАЛЬКО(ОКСИ-) ГАЛОГЕНИДАХ A^{III} , A^V - ЭЛЕМЕНТОВ

С.М.ГАДЖИЕВ, А.Л.МУСТАФАЕВА, Н.А.РЗАЕВА,
Е.Ф.ХАЛИЛОВА, С.Р.МУТАЛЛИМ-ЗАДЕ
Бакинский Государственный Университет
ekerimov2003@yahoo.com

В данной работе полученные результаты позволяют, исходя из атомных значений коэффициентов Чебышева, прогнозировать электронные диаграммы тройных халько(окси)-галогенидов. На основании полученных диаграмм определены решающие правила: физико-химические свойства - электронные строения соединений, т.е. получить математические функциональные зависимости.

В данной работе методом моделирования построена диаграмма распределения валентных электронов квазиатомов, составляющих нестехиометрические соединения $Ga_8S_9Cl_{11}$ и $Sb_8O_{11}Br_2$ в зависимости от их энергии и квазиимпульса (E-K).

Волновая функция системы электронов атома выражается в самосогласованном поле в виде [1]:

$$\left\{ \frac{\hbar}{2m} \Delta + V(k, r) \right\} \psi_n(k, r) = E_n(k) \varphi_n(k, r), \quad (1)$$

где $V(k, r)$ - потенциальное поле, действующее на электрон; $E_n(k)$ -собственное значение энергии, соответствующее состоянию n , k , n ; - индекс соответствующей совокупности квантовых чисел уровня для несжатого атома; k - волновой вектор, где зависимость значения от самосогласованного потенциала $V(k, r)$ равна:

$$V(k, r) = \begin{cases} -\frac{z \cdot r^2}{z \cdot r_s^3}, & r \leq r_s \\ \frac{z}{r}, & r > r_s \end{cases}, \quad (2)$$

где r_s - радиус Вигнера- Зейтца [2,3,4]. Для глубоколежащих уровней атомов в качестве потенциальной функции $V(k, r)$ можно ограничиться в уравнении Шредингера потенциалом Томаса-Ферми, но для положений электронных полос вблизи поверхности Ферми [2, 3] следует учитывать потенциал квазикулоновского типа:

$$W = -\frac{z}{r} + \left(A_e + \frac{z}{r} \right) \exp(-z/Re), \quad (3)$$

который входит в качестве дополнительного члена в потенциал W радиального уравнения Шредингера, причем A_e, R_e (1-орбитальное квантовое число, принимающее значения 0,1,2) подбирались таким образом, чтобы соответствующие первые потенциалы ионизации для глуболежащих уровней были близки экспериментально наблюдаемым величинам.

Потенциальную функцию $\Phi'(r_0) = \Phi(r_0)/r_0$ в уравнении Шредингера выбирали в виде потенциала Томаса-Ферми, удовлетворяющего условию:

$$k_{\max} = 2\pi(k/4\pi)^{2/3}; s'; X_0 \cdot \Phi' \cdot X_0 = \Phi(X_0), \quad (4)$$

где x - безразмерный радиус ячейки; $r = Z^{-1/2} \cdot a_0 x$; $a_0 = 0,523A^0$ - Борковский радиус.

Решение сформулированной выше задачи осуществлялось на ЭЦВМ. Функция $\Phi(X)$ в интервале $x=0 \div 0,4$ представлялась степенным рядом $r = X^{1/2}$. Учитывались одиннадцать членов ряда. От точки 0,4 и до точки r_0 , определяемой из условия $\Phi'(r_0) = \Phi(r_0)/r_0$, интегрирование выполнялось методом Рунге-Кутты [4] с шагом 0,1.

Детальный расчет структуры соединений представляет определенные трудности и требует большой вычислительной работы. Поэтому для массового расчета были использованы упрощенные методы расчета элементов зонной структуры [4] в виде зависимости изменения энергии E_n от квазиимпульса k для распределения электронов по значениям главного ($n=1,2,3 \dots$), побочного (l (s, p, d, f) и магнитного ($m=0, 1, 2, 3, \dots$) квантовых чисел.

Результаты вычислений энергетических спектров электронов квазиатомов, составляющих $Ga_8S_9Cl_{11}$ и $Sb_8O_{11}Br_2$, приведены в табл.1. Как видно из данных таблиц зависимости $E(k)$, поскольку каждый атом считается сферически симметричным, то в точке $k=0$ ветви, соответствующие различным значениям m при одинаковых E , вырождаются.

Как видно из анализа вследствие m - расщепления p -полоса разделяется на две подполосы p_0 и p_1 , d - полоса на три подполосы d_0, d_1, d_2 , и т.д. На s -, p_0 -, d_0 - и f_0 - подполосах возможно существование двух, а на всех других- четырех и более электронов. Соответственно, кривые $E(k)$ были рассчитаны на ЭВМ вплоть до значений $k_{\max} = 2\pi(k/4\pi)^{2/3}$ в интервале энергий E_n от -2,0 до 1,0 а.е. (1 а.е.= 27,23 эВ).

Подготовку исходных данных для вычисления энергетических полос атомов элементов проводили с определения параметров r_s, x_0, p_s, s', t_s .

Радиус ячейки r_s вычисляли из условия равенства объема сферы ячейки Вигнера- Зейтца, приходящегося на один атом рассчитываемого реального кристалла:

$$\frac{4}{3}\pi r_s^3 = V/(ab), \quad (5)$$

где V -объем ячейки, a - число формульных единиц, b - число атомов в соединении.

Безразмерный радиус x_0 из элементарной ячейки определялся из уравнения

$$X_0 = r_s \cdot z^{1/3} (a_0, a'), \quad (6)$$

где $a' = 1/2 (3/4\pi)^{2/3} = 0,8853$, a_0 – Боровский радиус, равный 0,0528 нм.

Первую производную r_s для потенциала Томаса- Ферми определяли по x_0 из справочных данных, а безразмерные коэффициенты s' и t_s из соотношений:

$$s' = 2a_0^2 \cdot z^{-2/3} \quad (7)$$

$$t_s = 2a_0 \cdot z^{2/3} \quad (8)$$

Тип кристаллической решетки, ее параметры и число формульных единиц брали из справочных руководств по кристаллохимии [3,5,6,7,9], которые приведены в табл.1.

Таблица1

Тип кристаллической решетки, ее параметры и число формульных единиц

Соединение (лит)	Симметрия	Постоянные решетки	Число формульных единиц	Плотность ($D, \text{кг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot 10^3$)	
				Рентгеновская	Пикнометрическая
$\text{Ga}_9\text{S}_8\text{Cl}_{11}$	Моноклинная P 2/m	$a=17,74-18,1 \text{ \AA}^0$ $b=58,9-59,6 \text{ \AA}^0$ $c=18,9-19,8 \text{ \AA}^0$ $\beta=122, 20^0$	Z=20	-	2,52
$\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Br}_2$	Моноклинная	$a=19,10 (2)$ $b=4,07 (3)$ $c=10,47(1)$ $\beta=110^0 10'(6)$	Z=2	5,68	5,63
$\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$	Моноклинная	$a=18,57$ $b=5,640$ $c=5,691$ $\beta=91^0 30'(3)$	Z=4	8,15	8,14

Анализ диаграмм (карт) распределения электронной плотности для квазиатомов элементов Ga, S, Cl, O, Br, Bi показывает, что все валентные электроны у квазиатомов Ga и Sb, Bi находятся на s- и p₀- (d₀-), p₁-(d₁-) полосах. Причем отчетливо видно, что переход p-электронов в d-полосы сопровождается хотя и освобождением соответствующих p-полос от электронов, но и сам характер распределения электронов в d-полосах свидетельствует о существенной примеси р-состояний (галлий, сурьма, висмут, а также и сера, кислород). С увеличением атомного номера s-, d- полосы квазиатомов кислорода, серы, галлия, висмута вышеуказанных элементов занимают более низкоэнергетическую часть спектра относительно нулевой энергии. Это явление наблюдается и у квазиатомов галогена (Cl). Скачкообразное изменение энергии Ферми у квазиатомов элементов вызвано, по-видимому, тем что заполнение полос до уровня Ферми осуществляется по формуле:

$$\frac{8\pi \cdot 4\pi/3}{(2\pi)^3} \cdot \sum_n \alpha_n \int_{E_n(k) \leq E_f} k^2 dk = z \quad \alpha_n = \begin{cases} M = 0 \\ M > 0 \end{cases} \quad (9)$$

уже не для отдельных свободных атомов, а для их совокупности, каждая из которых характеризуется безразмерным радиусом X_0 ячейки Вигнера-Зейтца, который в свою очередь, является функцией не только заряда ядра элемента, но и межатомных расстояний z_0 . z_0 зависит в основном от энергии межатомных связей, но слабо влияет на кинетические свойства электронов.

Наибольшую плотность состояний в d- полосе имеют электроны с магнитным квантовым числом $m=2$, что соответствует расщеплению d- орбиталей в октаэдрическом поле $d_{x^2-y^2}$, состояний d-электронов с $m=0$ соответствует расщеплению d- орбиталей в октаэдрическом поле d_{z^2} .

В силу ортогональности волновых функций, ответственных за энергетическое описание s-, p-, d- полос электронов квазиатомов, представляется достаточным аппроксимация $E(k)$ на диаграммах энергии валентных электронов ортогональными полиномами Чебышева вида:

$$E(k) = \beta_1 \rho_0(k) + \beta_2 \rho_1(k) + \beta_3 \rho_2(k) \quad (10)$$

В уравнении (10) $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ – инвариантное, линейное и квадратичное изменения коэффициентов Чебышева для величин k , соответственно, равны:

$$\rho_0(k)=1; \rho_1(k)=k-7; \rho_2(k)=k^2-14k+35 \quad (11)$$

Таким образом, зная коэффициенты Чебышева для соответствующих значений подуровня из (10) можно рассчитать энергии валентных электронов всех полос квазиатомов $Ga_9S_8Cl_{11}$ и $Sb_8O_{11}Br_2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Самсонов Г.В. Конфигурационные представления электронного строения в физическом материаловедении. Киев: Науково Думка, 1977, с.5-14.
2. Герзанич Е.И. Получение и некоторые оптические свойства сульфобромида галлия в стеклообразном и кристаллическом состояниях. // Изв. ВУЗ-ов, сер. Физика, 1971, №2, с.114-116.
3. Gadjiev S.M., Koutolin S.A.- Prevision par ordinateur de la composition et des proprietes physico- chimiques des $A^{III}B^{VI}C^{VII}$ et $A^{IV}B^{VI}C^{VII}$. //Paris. France. Comptes Rendus Acad. Sci. 1985, t. 301, s.11. №5, p.255-257.
4. Eyvazov E.Ə. Bərk cisimlərin fizikası. Bakı, «Çinar- çap», 2007, s.185-240.
5. Fenner J., Rabenau A. and Trageser G. Solid state chem of thio-, seleno- and tellurhalides representative and transition elements. // Advan.in inorg. and radiochem. 1980, v.23, p.329-426.
6. Kniep R., Wilms A., Beister H. Phase relations in $GaXY$ (X-Se,Te; Y-Cl, Br). // Mater., Res., Bull., 1983, v.18, №5, p.615-620.
7. Hardy A., Cottton D. Chemic minerale thio halogenures de gallium $Ga_9S_8Cl_{11}$ et $Ga_9S_8Br_{11}$. // Comptes Rendus Acad. Sci. Ser. 1966, pp.739-742.
8. Hajiyev S.M., Mirzayeva A.M., Musayeva N.C., Rugi Gunel-Computer forecast of the composition and physical-chemical properties of the chalcogenide halides by elements of the A^{III} group. / XXIII, Ulusal Kongres, Kars, 2004, p.681.
9. Gadjiev S.M., Rzayeva N.A. Diagrammes de la contribution des zones d'electroniques des $A^{III}B^{VI}C^{VII}$. Revue. Az. Rep. L.Zadeh Intern. Acad. of Modern Sci. Baxou (2002), №1, pp.54-56.

**A^{III}, A^V-ELEMENTLƏRİ XALKO(OKSİ)-HALOGENİDLƏRİNDƏ
KVAZİATOMLARIN ELEKTRONLARININ PAYLANMASININ TƏDQIQI**

**S.M.HACIYEVA, A.L.MUSTAFAYEVA, N.A.RZAYEVA,
E.F.XƏLİLOVA, S.R.MÜTƏLLİMZADƏ**

XÜLASƏ

İşdə alınmış nəticələr Çebışev əmsallarının atom üçün qiymətlərinə əsasən üçlü xalko(oxy)- halogenidlərin elektron diaqramlarının öncədən qurulmasına imkan verir. Alınmış diaqramlar birləşmələrin elektron quruluşu ilə fiziki-kimyəvi xassələri arasındakı əlaqənin riyazi funksional asılılığının yaradılmasına imkan verir.

**DISTRIBUTION OF ELECTRONS OF QUASIATOMS IN
CHALCO (OXY)- HALOGENIDES OF A^{III}, A^V-ELEMENTS**

**S.M.HAJIEV, A.L.MUSTAFAEVA, N.A.RZAEVA,
E.F.HALILOVA, S.R.MUTALLIMZADE**

SUMMARY

The conclusion of the article allows to predict electron diagrams of ternary chalcogen (oxy)- halogenides basing on the atomic value of of Jebishev coefficient. On the basis of the received diagrams conclusive rules are defined: physical-chemical properties – electronic structure of connections i.e. mathematical functional dependences.