

ЭФФЕКТ ОБРАТИМОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭНЕРГИИ РЕНТГЕНОВСКИХ K -ЛИНИЙ САМАРИЯ В SmS ОТ ДАВЛЕНИЯ

В. А. Шабуров, А. Е. Совестьянов, О. И. Сумбаев

Обнаружено уменьшение энергии рентгеновских $K_{\alpha 1}$, $K_{\beta 1}$, $K_{\beta 2,4}$ -линий самария на величины до одного электронвольта при сжатии SmS в области давлений 6 - 9 кбар, исчезающее после снятия давления.

В работах [1] обнаружено обратимое изменение размеров кристаллической решетки SmS ($\Delta v/v \approx 14\%$) при сжатии в области давлений 6 - 8 кбар. При этом не происходит изменения симметрии решетки (тип NaCl до и после превращения), поэтому явление классифицировано как изоморфный фазовый переход, аналогичный известному в металлическом церию.

Предполагается [2], что $4f$ -электрон (электроны) первоначально двухвалентного самария, с конфигурацией $[\text{Xe}]4f^6 6s^2$, под давлением частично переходит на валентный, вероятно $5d$, уровень. Конфигурация становится $[\text{Xe}]4f^{6-\eta} 5d^\eta 6s^2$, валентность приближается к трем ($2 + \eta \approx 2,7$). Появившиеся $5d$ -электроны осуществляют в решетке SmS связи металл - металл. Такая модель объясняет наблюдаемое изменение объема и появление металлической проводимости, а также, по-видимому, практически полное исчезновение локализованных на атомах самария магнитных моментов [2].

В работах [3 - 5] было показано, что уменьшение числа $4f$ -электронов при химических превращениях у редкоземельных элементов приводит к аномально большим, характерным смещениям (уменьшениям энергии) рентгеновских K -линий¹⁾. Поэтому, если реализуется предполагаемая для SmS модель, то следовало ожидать наличие эффекта сильной, обратимой зависимости энергии основных рентгеновских K -линий самария ($z = 62$) в SmS от давления.

Схема нашего опыта аналогична использованной в работе [6]. Установка представляет собою специальный рентгеновский спектрометр по Кошуа, в поле зрения которого по очереди вводятся сравниваемые образцы. Отличие заключается в том, что в данном случае образцы из смеси порошкообразного SmS (способ приготовления описан в работе [7]) с полиэтиленом помещаются в полости двух идентичных камер с бериллиевыми окнами, допускающих приложение давлений до ≈ 10 кбар.

На рис. 1 представлены результаты опыта. Одна из камер находилась при атмосферном давлении, давление во второй менялось ступенями и при каждом значении давления измерялось смещение $K_{\beta 1}$ -линии. Наблюдается обратимый эффект (энергия $K_{\beta 1}$ -линии сжатого образца уменьшается), достигающий в насыщении примерно одного электронвольта и исчезающий с гистерезисом при снятии давления. Пунктиром

¹⁾ В работе [6] это явление использовано при исследовании механизма низкотемпературного изоморфного фазового перехода в церию.

нанесена зависимость от давления магнитной восприимчивости χ , обнаруженная в работе [2]. (Масштабы выбраны так, чтобы эффекты в насыщении совпадали). Подобие кривых достаточно для заключения об общей природе эффектов.

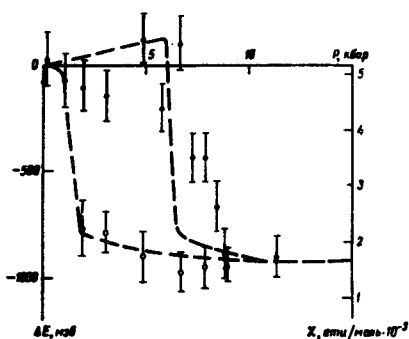


Рис. 1. Зависимость смещения K_{β_1} -линии самария в SmS от давления. Черные и светлые точки – прямой и обратный ход по давлению, соответственно; пунктиром нанесена аналогичная зависимость для магнитной восприимчивости χ [2]

Для выяснения механизма явления были измерены зависимости смещение – тип линии [4] (K_{α_1} , K_{β_1} , $K_{\beta_{2,4}}$). Треугольниками на рис. 2

представлены результаты для "эталонной" пары $\text{SmF}_3 - \text{SmCl}_2$ рассматриваемой как ионные соединения трех- и двухвалентного самария с конфигурациями $\text{Sm}^{3+}, 4f^5$ и $\text{Sm}^{2+}, 4f^6$, отличающимися $4f$ -электроном.

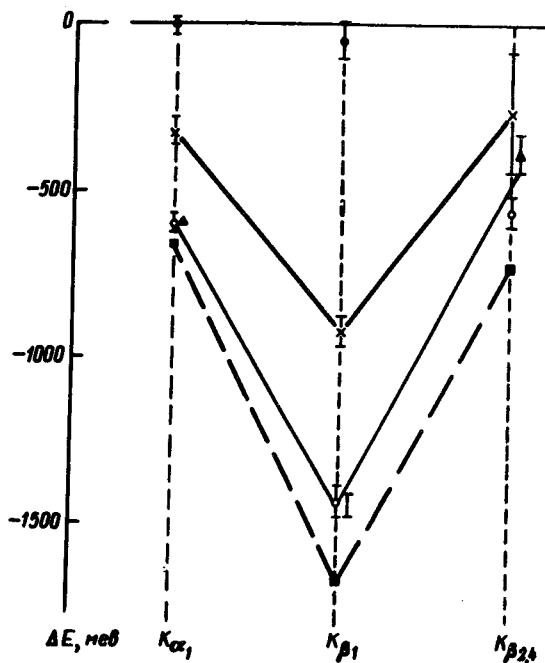


Рис. 2. Зависимости смещение–тип линии: $\text{SmF}_3 - \text{SmCl}_2$ квадраты – расчет для $\text{Sm}^{3+}, 4f^5 - \text{Sm}^{2+}4f^6$, треугольники – эксперимент; $\text{SmF}_3 - \text{SmS}$ эксперимент, круглые светлые точки; $\text{SmS}_I - \text{SmS}_{II}$ эксперимент, крестики $P_I > 9$ кбар, $P_{II} = 1$ атм, темные круглые точки – контрольный опыт $P_I = P_{II} = 1$ атм

Зависимость имеет ожидаемую V-образную форму [4 – 6], близкую к предсказываемой при расчете по Хартри – Фоку – Слетеру (пунктирная кривая на рис. 2; детали использованной программы расчета изложены в работе [8]). Зависимость для $\text{SmF}_3 - \text{SmS}$ (круглые светлые точки) идентична; это доказывает, что в несжатом SmS самарий двух-

валентен, как и в SmCl_2 . Крестами и жирной линией показаны результаты сравнения образцов из SmS , один из которых находился при атмосферном давлении, второй же — при давлении выше 9 кбар. Наблюдается V-образная зависимость, указывающая на увеличение под давлением валентности самария за счет убыли числа 4f-электронов.

A	B	$\Delta E \equiv E_A - E_B, \text{ мэВ}$			Примечание
		K_{α_1}	K_{β_1}	$K_{\beta_{2,4}}$	
SmS $P \leq 5 \text{ кбар}$	SmS $P = 0$	-6 ± 25	-12 ± 46	—	—
SmS $P > 9 \text{ кбар}$	SmS $P = 0$	-319 ± 43	-926 ± 41	-258 ± 180	—
SmF_3	SmCl_2	-578 ± 22 -606 ± 19	-1438 ± 56 -1455 ± 50	-293 ± 85 -415 ± 50	Наши данные Данные из [4]
SmF_3	SmS	-595 ± 20	-1430 ± 40	-556 ± 50	—
$\text{Sm}^{3+}, 4f^5$	$\text{Sm}^{2+}, 4f^5 5d^1$	~ 62	65	60	Расчет по ХФС
η		$0,60 \pm 0,08$	$0,62 \pm 0,03$	$0,42 \pm 0,30$	—

В таблице приведены численные результаты опытов. В последней строке — экспериментальные значения η . Они найдены делением смещений при фазовом переходе (вторая строчка) на разности энергий K-линий $\text{SmF}_3 - \text{SmS}$ (или $\text{SmF}_3 - \text{SmCl}_2$). В знаменателях вычтена поправка (вторая снизу строчка таблицы), полученная расчетом по Хартри — Фоку — Слетеру и учитывающая, что "выдавленный" 4f-электрон не удаляется к лиганду, а переходит на 5d-оболочку самария. Поправка невелика и практически не меняет средневзвешенное значение $\eta = 0,62 \pm 0,03$ электрона на атом, удовлетворительно согласующееся с ранее найденным $\eta = 0,77 \pm 0,06$ [2] из изменений параметров решетки SmS .

Авторы благодарны А.В.Голубкову, В.М.Сергеевой и Е.И.Деминой, приготовившим образцы из SmS , И.М.Банд и М.Б.Тржасковской, рассчитавшим смещения по Хартри — Фоку — Слетеру, и Ю.И.Васильеву, помогавшему при измерениях.

Институт ядерной физики
им. Б.П.Константинова
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
3 августа 1973 г.

Литература

- [1] A.Iyagaman, V.Narayanamurti, E.Bucher, R.G.Maines. Phys. Rev. Lett., 25, 368, 1970; 25, 1430, 1970.
[2] M.B.Maple, D.Wohlleben. Phys. Rev. Lett., 27, 511, 1971.

- [3] О.И.Сумбаев, Ю.П.Смирнов, Е.В.Петрович, В.С.Зыков. Письма в ЖЭТФ, 10, 209, 1969.
- [4] Е.В.Петрович, Ю.П.Смирнов, В.С.Зыков, А.И.Грушко, О.И.Сумбаев, И.М.Банд, М.Б.Тржасковская. ЖЭТФ, 61, 1756, 1971.
- [5] P. L. Lee, E. S. Seltzer, F. Boehm. Phys. Lett., 38A, 29, 1972.
- [6] В.А.Шабуров, И.М.Банд, А.И.Грушко, Т.Б.Мезенцева, Е.В.Петрович, Ю.П.Смирнов, А.Е.Совестнов, О.И.Сумбаев, М.Б.Тржасковская, И.А.Маркова. ЖЭТФ, 65, вып. 3, 1973.
- [7] В.П.Жузе, А.В.Голубков, Е.В.Гончарова, Т.И.Комарова, В.М.Сергеева. ФТТ, 6, 268, 1964.
- [8] И.М.Банд, М.Б.Тржасковская. Таблицы собственных значений энергий атомов и ионов, $37 < z < 64$. Препринт ФТИ, Ленинград, 1971.
-