

12. *Ljaptsev A. V.* Simmetrija reguljarnyh i haoticheskikh dvizhenij v zadachah nelinejnoj dinamiki. Rotor v periodicheskom pole // *Izvestija RGPU im. A. I. Gertsena: Estestvennye i tochnye nauki.* 2014. № 165.

13. *Petrashen' M. I., Trifonov E. D.* Primenenie teorii grupp v kvantovoj mehanike. M.: Knizhnyj dom «LIBROKOM», 2010. 280 s.

*К. У. Бобохужаев, А. В. Марченко,
Н. П. Серегин, А. В. Шалденкова*

АТОМНЫЕ ЗАРЯДЫ В РЕШЕТКАХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ $YBa_2Cu_3O_7$ И $YBa_2Cu_4O_8$

Заряды атомов во всех узлах решеток $YBa_2Cu_3O_7$ и $YBa_2Cu_4O_8$ найдены с использованием мессбауэровских данных на изотопах $^{67}Cu(^{67}Zn)$ и $^{67}Ga(^{67}Zn)$, расчетов решеточного градиента электрического поля (ГЭП) в узлах и литературных данных по ЯМР/ЯКР на изотопе ^{17}O . Эти заряды соответствуют дырке, находящейся преимущественно в подрешетке цепочечного кислорода.

Ключевые слова: мессбауэровская спектроскопия, ЯКР, градиент электрического поля.

К. Bobokhujayev, A. Marchenko, N. Seregin, A. Shaldenkova

Atomic Charges in $YBa_2Cu_3O_7$ and $YBa_2Cu_4O_8$ Superconductor Lattices

The atomic charges for all sites of the $YBa_2Cu_3O_7$ and $YBa_2Cu_4O_8$ lattices have been found using Mössbauer data with the $^{67}Cu(^{67}Zn)$ and $^{67}Ga(^{67}Zn)$ isotopes, calculations of the lattice electric field gradient (EFG) at the lattice sites, as well as the ^{17}O NMR/NQR data which are available in literature. The charges show holes placed in the chain oxygen sublattice mainly.

Keywords: Mössbauer spectroscopy, atomic charges.

Эффективные заряды атомов, их электронная структура и пространственное распределение электронных дефектов (электронов и дырок) в кристаллических решетках определяют явление высокотемпературной сверхпроводимости металлоксидов меди типа $YBa_2Cu_3O_7$ и $YBa_2Cu_4O_8$. Эта информация может быть получена в результате анализа тензора энергии квадрупольного взаимодействия, описывающего взаимодействие электрического квадрупольного момента ядра-зонда с градиентом электрического поля (ГЭП) на ядре. Наиболее наглядно это делается путем сравнения экспериментально определенных параметров тензора ГЭП с результатами их теоретического расчета.

Имеются два источника ГЭП на ядрах атомов-зондов: ионы кристаллической решетки (кристаллический (решеточный) ГЭП) и несферические валентные электроны (валентный ГЭП) атома-зонда. Теоретический расчет тензора ГЭП может быть проведен методом плоских волн в приближении локальной плотности (рассчитываются параметры тензора суммарного ГЭП) [9; 7], а также в рамках модели точечных зарядов (рассчитываются параметры тензора кристаллического ГЭП [2; 3]. Однако лишь расчет кристаллического ГЭП достаточно надежен, поскольку для таких расчетов необходимы только рентгеноструктурные данные и не требуется введения априорных допущений об электронной структуре материала.

Экспериментальная информация о параметрах тензора ГЭП может быть получена методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР), ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР), возмущенных угловых корреляций (ВУК) и мессбауэровской спектроскопии (МС). В случае соединений $YBa_2Cu_3O_7$ и $YBa_2Cu_4O_8$ эти данные относятся либо к центрам кислорода, меди и бария (ЯМР/ЯКР на изотопах ^{17}O , ^{63}Cu , ^{137}Ba), либо к центрам РЗМ (МС на изотопе ^{170}Yb), либо к примесным атомам в узлах меди (ВУК на изотопе ^{111}Cd , МС на изотопах ^{57}Co (^{57m}Fe) и ^{119}Sn) [2].

Однако все перечисленные методы имеют недостатки принципиального плана. С одной стороны, интерпретация данных по примесным атомам наталкивается как на проблему идентификации их положения в решетке, так и на проблему компенсации избыточного заряда аливалентной примеси. С другой стороны, получаемые из спектров ЯМР/ЯКР и мессбауэровских спектров экспериментальные значения параметров тензора ГЭП не могут быть сопоставлены с результатами теоретического расчета этих параметров в рамках апробированного метода точечных зарядов, поскольку считается, что центры меди в решетках $YBa_2Cu_3O_7$ и $YBa_2Cu_4O_8$ имеют незаполненные валентные оболочки и ГЭП на их ядрах создается как ионами кристаллической решетки, так и несферическими валентными электронами атома-зонда.

Очевидно, что для получения надежной экспериментальной информации о параметрах тензора кристаллического ГЭП (которые только и могут быть сравнены с результатами теоретического расчета) необходимо выполнение следующих условий: используемый зонд заведомо должен находиться в определенном узле кристаллической решетки; введение зонда в решетку не должно приводить к образованию заряженных центров, компенсирующих избыточный заряд зонда; зонд должен иметь заполненную (или полузаполненную) валентную оболочку.

Для случая соединений $YBa_2Cu_3O_7$ и $YBa_2Cu_4O_8$ такими зондами являются: $^{17}O^{2-}$ (они используются в ЯМР/ЯКР на изотопе ^{17}O , для него $Q = -0,06$ барн [10]) и $^{67}Zn^{2+}$ (они используются в эмиссионной мессбауэровской спектроскопии (ЭМС) на изотопах ^{67}Cu (^{67}Zn), ^{67}Ga (^{67}Zn), для него $Q = 0,17$ барн [3]). Экспериментальными параметрами мессбауэровских и ЯМР/ЯКР спектров являются постоянная квадрупольного взаимодействия $C = [eQV_{zz}]_{\text{exp}}$ и параметр асимметрии тензора ГЭП $[\eta]_{\text{exp}}$, которые входят в соотношения

$$[eQV_{zz}]_{\text{exp}} = (1 - \gamma)eQV_{zz}, \quad [\eta]_{\text{exp}} = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}, \quad (1)$$

где eQ — квадрупольный момент ядра-зонда (^{17}O , ^{67}Zn или ^{137}Ba); γ — коэффициент Штернхеймера ионов-зондов (O^{2-} , Zn^{2+} или Ba^{2+}); V_{zz} , V_{yy} , V_{xx} — компоненты тензора кристаллического ГЭП, рассчитываемые в рамках модели точечных зарядов по соотношениям

$$V_{pp} = \sum_k e_k^* \sum_i \frac{1}{r_{ki}^3} \left[\frac{3p_{ki}^2}{r_{ki}^2} - 1 \right] = \sum_k e_k^* G_{ppk}, \quad V_{pq} = \sum_k e_k^* \sum_i \frac{3p_{ki}q_{ki}}{r_{ki}^5} = \sum_k e_k^* G_{pqk}, \quad (2)$$

где k — индекс суммирования по подрешеткам; i — индекс суммирования по узлам подрешетки, q , p — декартовы координаты; e_k^* — эффективные заряды атомов k -подрешетки; r_{ki} — расстояние от ki -иона до рассматриваемого узла. Выбор главных осей x , y , z производится после подстановки зарядов в формулы (2).

Как следует из выражений (1), сравнение расчетных и экспериментальных величин возможно, если известны величины квадрупольного момента ядра и коэффициента Штернхеймера атома-зонда. Авторы [3] для соединений $YBa_2Cu_3O_7$ и $YBa_2Cu_4O_8$ провели сравне-

ние отношений постоянных квадрупольного взаимодействия и главных компонент тензоров ГЭП, составленных для пар узлов меди и кислорода, поскольку эти отношения не зависят от коэффициента Штернхеймера и квадрупольного момента ядра-зонда, находящегося в данных узлах. Однако эффективные заряды атомов были определены лишь в единицах заряда иттрия, что, естественно, снижало ценность информации.

В настоящей работе реализован метод экспериментального определения эффективных зарядов атомов в решетках $YBa_2Cu_3O_7$ и $YBa_2Cu_4O_8$ с использованием величины $eQ(1 - \gamma)$ для кристаллического зонда $^{67}Zn^{2+}$, определенный нами путем сравнения экспериментальных и расчетных параметров тензора ГЭП для решетки Cu_2O .

Закаись меди Cu_2O получали путем прокалики CuO в вакууме при постоянной откачке при $1000\text{ }^\circ C$. Окись меди CuO получали осаждением гидроксида меди из водного раствора медного купороса, затем следовала промывка осадка и его прокаливание на воздухе при $450\text{--}500\text{ }^\circ C$ в платиновом тигле. Радиоактивный изотоп ^{67}Cu вводился в водный раствор медного купороса в виде соответствующего слабокислого раствора хлорида. Однофазность образцов контролировалась рентгенофазовым анализом.

Для приготовления мессбауэровских источников $YBa_2Cu_3O_7$ и $YBa_2Cu_4O_8$ был выбран метод диффузионного легирования готовой керамики радиоактивными изотопами ^{67}Cu и ^{67}Ga : диффузия проводилась при температуре $650\text{ }^\circ C$ в течение двух часов в атмосфере кислорода. Для контрольных образцов отжиг в аналогичных условиях не привел к изменению величин температур перехода в сверхпроводящее состояние ($\sim 91\text{ K}$ для $YBa_2Cu_3O_7$ и $\sim 80\text{ K}$ для $YBa_2Cu_4O_8$).

Мессбауэровские спектры снимались при $4,2\text{ K}$ с поглотителем ZnS (поверхностная плотность по изотопу ^{67}Zn составляла 1000 мг/см^2). Обработка экспериментальных спектров проводилась по следующей методике: расчетный спектр подгонялся к экспериментальному методом наименьших квадратов, а подгоночными параметрами служили параметры гамильтониана сверхтонкого взаимодействия, а также интенсивности и положения центров тяжести мультиплетов (причем последние не являются изомерными сдвигами). Число мультиплетов выбиралось по числу неэквивалентных позиций меди. Результаты обработки спектров $YBa_2Cu_3O_7$ и $YBa_2Cu_4O_8$ сведены в табл. 1.

Таблица 1

Экспериментальные параметры тензоров градиента электрического поля (ТГЭП) в узлах решеток $YBa_2Cu_3O_7$ и $YBa_2Cu_4O_8$ при 4.2 K

Узел	Зонд и метод определения	Соединение						Ссылка
		$YBa_2Cu_3O_7$			$YBa_2Cu_4O_8$			
		$[eQV_{zz}]_{\text{exp}}$, МГц	η	z-ось ТГЭП	$[eQV_{zz}]_{\text{exp}}$, МГц	η	z-ось ТГЭП	
Y	ЭМС $^{67}Ga(^{67}Zn)$	-2,0(2)	0,70(3)		-3,2(2)	0,30(2)		[*]
Cu(1)	ЭМС $^{67}Cu(^{67}Zn)$	20,1(3)	0,95(3)		17,7(2)	0,71(3)		[*]
Cu(2)	ЭМС $^{67}Cu(^{67}Zn)$	11,8(3)	$\leq 0,2$		11,3(2)	$\leq 0,2$		[*]
O(1)	ЯМР/ЯКР ^{17}O	7,31	0,32	c	6,52	0,25	c	[10]
O(2,3)	ЯМР/ЯКР ^{17}O	6,44-6,57	0,24	b	6,06	0,23	b	[10]
O(4)	ЯМР/ЯКР ^{17}O	10,86	0,41	b	6,03	0,86	b	[10]

Примечание: [*] — результаты настоящего исследования.

Локальная структура центров O(2) и O(3) настолько близка, что методика ЯМР/ЯКР на изотопе ^{17}O не позволяет отличить их друг от друга.

Решетка Cu_2O состоит из двух подрешеток, и структурная формула для расчета тензора ГЭП записывалась в виде Cu_4O_2 . Положения атомов в элементарной ячейке и параметр элементарной ячейки задавались согласно литературе [5]. ГЭП на узлах меди создается только ионами кислорода, в кристаллографических осях тензор кристаллического ГЭП для узлов меди был недиагональным и его диагонализация дает: $V_{zz} = -0,546 \cdot |e^*| (e/\text{Å}^3)$, $\eta = 0$, e^* — эффективный заряд атомов кислорода, главная ось тензора ГЭП направлена вдоль кристаллографической оси [11].

В структуре Cu_2O атомы меди занимают единственную позицию, локальная симметрия которой ниже кубической. Поэтому ожидалось, что мессбауэровский спектр $^{67}Zn^{2+}$ в Cu_2O будет представлять собой квадрупольный триплет. Именно это и наблюдается на рисунке. Параметры спектра: $[eQV_{zz}]_{\text{exp}} = -22,0(5)$ МГц, $\eta < 2$. Если принять $e^* = -2$, то для согласования расчетных и экспериментальных величин постоянной квадрупольного взаимодействия, согласно формулам (1), необходимо для центров $^{67}Zn^{2+}$ принять $eQ(1 - \gamma) = -0,58(8)$ барн.

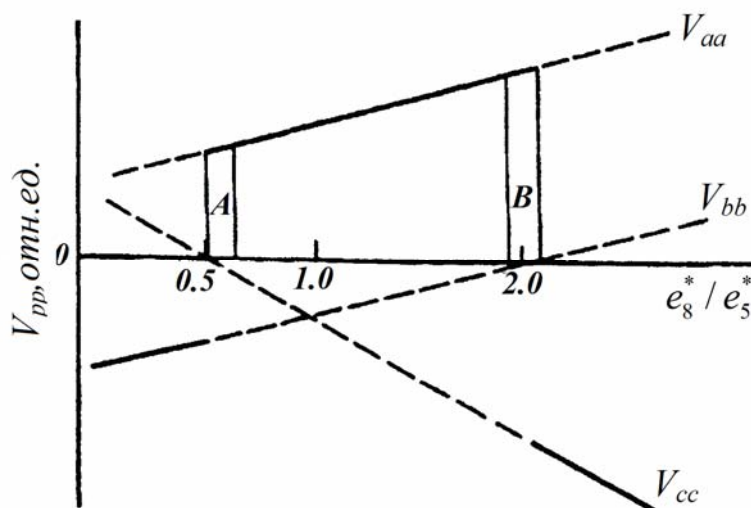


Рис. 1. Качественный ход зависимостей компонент тензора кристаллического ГЭП в узлах Cu(1) (штриховая линия) от соотношения зарядов ионов кислорода e_8^*/e_5^* .

Сплошная линия — главная компонента тензора кристаллического ГЭП

При расчетах кристаллического ГЭП решетки $YBa_2Cu_3O_7$ и $YBa_2Cu_4O_8$ представлялись в виде $YBa_2Cu(1)Cu(2)_2O(1)_2O(2)_2O(3)_2O(4)$ и $YBa_2Cu(1)_2Cu(2)_2O(1)_2O(2)_2O(3)_2O(4)_2$, а индекс суммирования в (2) по подрешеткам принимал следующие значения:

k =	1	2	3	4	5	6	7	8
атом	Y	Ba	Cu(1)	Cu(2)	O(1)	O(2)	O(3)	O(4).

Для расчета тензора ГЭП в решетках $YBa_2Cu_3O_7$ и $YBa_2Cu_4O_8$ структурные параметры взяты из литературы [6; 4].

При сравнении расчетных и экспериментальных параметров тензора ГЭП в решетках $YBa_2Cu_3O_7$ и $YBa_2Cu_4O_8$ следует иметь в виду, что для узлов Cu(2) z-ось тензора кристал-

лического ГЭП по соображениям симметрии должна совпадать с кристаллической осью c . Для узлов Cu(1), как видно из рисунка, есть две области, в которых выполняется экспериментальное условие $eQU_{zz3} > 0$: область A вблизи $e_8^*/e_5^* \approx 0.5$ и область B вблизи $e_8^*/e_5^* \approx 2$. Это означает, что экспериментальное условие $\eta_3 \approx 1$ выполняется, если заряд цепочечного O(4) или мостикового O(1) кислорода вдвое меньше другого. Такое соотношение зарядов можно интерпретировать как дырку, находящуюся в одной из этих кислородных подрешеток; согласно модели A , дырка находится в подрешетке O(4), а согласно модели B — в подрешетке O(1). Следовательно, использование пары O(1) и O(2,3) соответствует локализации дырки в подрешетке O(4), а использование пары O(4) и O(2,3) соответствует локализации дырки в подрешетке O(1). Отметим, что локализация дырки на центре кислорода делает его некристаллическим.

Для определения эффективных зарядов восьми атомов решеток $YBa_2Cu_3O_7$ и $YBa_2Cu_4O_8$ с использованием данных ЭМС на изотопах $^{67}Cu(^{67}Zn)$, $^{67}Ga(^{67}Zn)$ и ЯМР/ЯКР на изотопе ^{17}O необходимо составить систему восьми уравнений.

Для этого могут быть использованы:

1) уравнение электронейтральности (обязательное уравнение):

$$e_1^* + 2e_2^* + e_3^* + 2e_4^* + 2e_5^* + 2e_6^* + 2e_7^* + e_8^* = 0 \text{ (для } YBa_2Cu_3O_7),$$

$$e_1^* + 2e_2^* + 2e_3^* + 2e_4^* + 2e_5^* + 2e_6^* + 2e_7^* + 2e_8^* = 0 \text{ (для } YBa_2Cu_4O_8); \quad (3)$$

2) любые из трех неоднородных уравнений типа

$$eQ(1 - \gamma) \sum_{k=1}^{k=8} e_k^* G_{zzkl} = C_l, \quad (4)$$

где $l = 1, 3, 4$, (обязательно присутствие хотя бы одного уравнения), которые связывают расчетные и экспериментальные значения главной компоненты тензора ГЭП для центров $^{67}Zn^{2+}$ в узлах иттрия и меди;

3) любые из четырех однородных уравнений типа

$$\sum_{k=1}^{k=8} e_k^* [G_{zzkl} - P_{lm} G_{zzkm}] = 0, \quad (5)$$

где $P_{lm} = \frac{[eQV_{zl}]_{\text{exp}}}{[eQV_{zm}]_{\text{exp}}}$ и $l, m = 3, 1; 4, 1; 3, 4; 5, 6; 8, 6$, которые связывают отношения постоянных

квадрупольного взаимодействия и главных компонент тензоров ГЭП для пар узлов меди (Cu(1) и Cu(2)), узлов меди и иттрия (Cu(1) и Y, Cu(2) и Y), узлов кислорода (O(1) и O(2,3), O(4) и O(2,3)), поскольку эти отношения не зависят от коэффициента Штернхеймера и квадрупольного момента ядра-зонда, находящегося в данных узлах;

4) любые из пяти однородных уравнений типа

$$\sum_{k=1}^{k=8} e_k^* [G_{xxkl} - G_{yykl} - \eta_l G_{zzkl}] = 0, \quad (6)$$

где $l = 1, 3, 4, 5, 6, 8$, которые связывают расчетные и экспериментальные значения параметров асимметрии тензоров ГЭП для центров $^{67}Zn^{2+}$ в узлах иттрия и меди, а также для центров $^{17}O^{2+}$ в узлах кислорода.

При вычислении коэффициентов этой системы уравнений учитывалось, что главные оси тензоров ГЭП для узлов O(1), O(2), O(3) и O(4), имеющих заполненные оболочки, должны совпадать с кристаллографическими осями c, b, a, b [10]. Поскольку метод ЯМР не

дает ориентацию осей x и y тензора ГЭП, то мы произвольно выбрали их совпадающими с кристаллографическими осями a и b , a и c , a и c для узлов $O(1)$, $O(2,3)$ и $O(4)$ соответственно. Произвол в выборе осей приводит к тому, что в уравнения (6) следует подставлять как положительные, так и отрицательные значения параметров асимметрии тензора ГЭП. Аналогично неопределенность знака постоянной квадрупольного взаимодействия для ^{17}O ведет к необходимости подставлять в уравнения (5) отношение экспериментальных величин постоянных квадрупольного взаимодействия для ^{17}O в $O(1)$, $O(2,3)$ и $O(4)$ как с положительным, так и с отрицательным знаками.

Как не имеющие физического смысла мы отбрасывали решения, для которых получались отрицательный заряд катионов или положительный заряд анионов. Полученные решения образуют две группы A и B , соответствующие областям A и B на рисунке. Внутри этих групп решения достаточно близки друг к другу.

Эффективные заряды дают хорошее представление о валентных состояниях ионов в узлах решетки и о существенных отклонениях от стандартных валентных состояний. Физический смысл эффективных зарядов e_k^* , полученных в качестве решения системы уравнений типа (3) – (6), достаточно очевиден – это те заряды, которые требуются для описания электрического поля ионов с помощью кулоновского потенциала. Однако заряды e_k^* не следует рассматривать как точные значения электрических зарядов ионов в узлах кристаллической решетки. Есть несколько обстоятельств, которые нужно учитывать при оценке полученных значений e_k^* : уравнения типа (3) – (6) основаны на предположении об отсутствии валентного ГЭП на ядрах-зондах (для реальных зондов это условие выполняется только с некоторой точностью, а возможные малые валентные вклады вносят ошибку во все получаемые из системы уравнений значения e_k^*); модель точечных зарядов требует сферичности ионов – источников ГЭП (отклонение распределения заряда в ионах хотя бы одной из подрешеток от сферического будет описываться как отклонение эффективных зарядов от «истинных» для ионов во всех узлах); поскольку «истинные» заряды ионов могут отличаться от эффективных, то уравнение электронейтральности (3) для последних выполняется только приближенно.

Анализ полученных решений

Решения, относящиеся к области B , приводят к ряду результатов, противоречащих экспериментальным данным.

1. Для узлов Ba в $YBa_2Cu_3O_7$ расчет для решений типа B дает $z||b$, в то время как данные ЯМР/ЯКР на изотопе ^{137}Ba [1] требуют $z||c$.

2. Для узлов Gd в $GdBa_2Cu_3O_7$ расчет для решений типа B дает $z||a$, а, согласно данным абсорбционной мессбауэровской спектроскопии (АМС), на изотопе ^{155}Gd [11] $z||c$.

Решения типа A соответствуют стандартным степеням окисления ионов во всех узлах, кроме цепочечного кислорода $O(4)$, пониженный заряд которого может быть интерпретирован как дырка в энергетической зоне, образованной преимущественно электронными состояниями $O(4)$. Для апикального $O(1)$ и плоскостных $O(2,3)$ кислородов заряды близки к $-2e$, и это подтверждает сделанные при составлении уравнений (3) – (6) предположения о том, что эти ионы имеют заполненные электронные оболочки. При этом атом $O(4)$ имеет незаполненную оболочку, и попытки использовать данные ЯМР ^{17}O для $O(4)$ в уравнениях (5) и (6) дают неправдоподобные значения зарядов в других узлах. Заряды на узлах $O(1)$, $O(2,3)$ несколько отличаются от $-2e$, но варьирование экспериментальных параметров η_l и P_{lm} в пределах их погрешностей позволяет существенно приблизиться к этой

величине. Примеры такой подгонки для решеток $YBa_2Cu_3O_7$ и $YBa_2Cu_4O_8$:

$$Y^{3+}Ba_2^{2.0+}Cu(1)^{2.1+}Cu(2)_2^{2.1+}O(1)_2^{2.0-}O(2)_2^{2.0-}O(3)_2^{2.0-}O(4)_2^{1.3-}$$

$$Y^{3.1+}Ba_2^{1.9+}Cu(1)^{2.0+}Cu(2)_2^{2.2+}O(1)_2^{2.2-}O(2)_2^{2.0-}O(3)_2^{1.9-}O(4)_2^{1.5-} \quad (A)$$

[погрешности в определении эффективных зарядов не превышают $\pm 0,1e$ (e — заряд электрона) для всех возможных наборов восьми уравнений, использующих экспериментальные параметры в пределах погрешностей их измерения, приведенные в табл. 1].

Параметры тензора кристаллического ГЭП во всех узлах решеток $YBa_2Cu_3O_7$ и $YBa_2Cu_4O_8$ для этой модели сведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Тензор кристаллического ГЭП в узлах решетки $YBa_2Cu_3O_7$ для модели (A)

$V_{aa}, e/\text{\AA}^3$	$V_{bb}, e/\text{\AA}^3$	$V_{cc}, e/\text{\AA}^3$	Узел
0,021	0,1012	-0,1222	Y
-0,1216	-0,0251	0,1467	Ba
0,9976	-0,0218	-0,9758	Cu(1)
-0,2935	-0,2927	0,5862	Cu(2)
-0,1723	-0,3334	0,5057	O(1)
-0,1732	0,4552	-0,282	O(2)
0,5276	-0,2293	-0,2983	O(3)
-0,1012	0,6124	-0,5112	O(4)

Таблица 3

Тензор кристаллического ГЭП в узлах решетки $YBa_2Cu_4O_8$ для модели (A)

$V_{aa}, e/\text{\AA}^3$	$V_{bb}, e/\text{\AA}^3$	$V_{cc}, e/\text{\AA}^3$	Узел
0,0763	0,089	-0,1653	Y
-0,1417	-0,0493	0,1908	Ba
0,8288	-0,1229	-0,7062	Cu(1)
-0,2785	-0,2807	0,5592	Cu(2)
-0,2074	-0,3447	0,5522	O(1)
-0,1955	0,5097	-0,3142	O(2)
0,5409	-0,2106	-0,3303	O(3)
-0,4265	0,4594	-0,0329	O(4)

Сравнение табл. 1, 2 и 3 показывает, что для узлов Y наблюдается совпадение знаков экспериментального и расчетного значений главной компоненты тензора ГЭП, а также близость величин экспериментального и расчетного значений параметра асимметрии тензора ГЭП. Для соединения $GdBa_2Cu_3O_{7-x}$ авторы [11] методом АМС на изотопе ^{155}Gd определили, что z ось тензора кристаллического ГЭП для узлов гадолиния направлена по кристаллографической оси c . Как видно из табл. 2, этот вариант ориентации z оси тензора ГЭП для узлов гадолиния реализуется для модели (A). Для соединения $YBa_2Cu_3O_7$ авторы [1] методом ЯКР на изотопе ^{137}Ba установили, что z ось тензора кристаллического ГЭП для узлов бария направлена по кристаллографической оси c . Как видно из табл. 2, этот вариант ориентации z оси тензора кристаллического ГЭП для узлов Ba реализуется для модели (A). Таким образом, модель (A) является хорошо апробированной моделью зарядового распределения атомов по узлам кристаллической решетки соединений $YBa_2Cu_3O_7$.

Сопоставление с результатами расчетов из «первых принципов»

Эффективные заряды катионов, определенные для решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ методом FLAPW (расчет «из первых принципов») Вlahа с сотр. [8] и определенные нами в результате сопоставления расчетных и экспериментальных величина тензора кристаллического ГЭП (модель А), сведены в табл. 4 (отметим, что в работе [8] отсутствуют данные по эффективным зарядам кислорода). Видно, что имеется хорошее согласие двух методов определения эффективных зарядов для атомов бария и меди, но имеется очевидное противоречие для атомов иттрия, причем значение, полученное нами (+3), соответствует стандартной (и единственной) валентности иттрия в его соединениях.

Ион Y^{3+} имеет электронную конфигурацию $3d^{10}4s^2p^6$ и является типичным представителем кристаллических зондов, так что расчеты тензора ГЭП «из первых принципов» и в приближении модели точечных зарядов для узлов иттрия должны совпадать. Действительно, имеется согласие в ориентации главной оси z тензора ГЭП в узлах иттрия, вычисленной Вlahа с сотр. [8] и вычисленной нами: $z \parallel c$. Однако для главной компоненты тензора ГЭП согласно расчетам «из первых принципов» [8] получено $U_{zz} > 0$, тогда как модель точечных зарядов дает $V_{zzl} < 0$ (и это согласуется с экспериментом) (см. табл. 1 и 4).

Таблица 4

Эффективные заряды атомов и параметры тензора ГЭП узлов иттрия решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

	e_1^*	e_2^*	e_3^*	e_4^*	V_{zzl}	η_1	Ссылка	
Расчет	3.0	2.0	2.1	2.1	< 0	$z \parallel c$	0,57	Модель А
Расчет	2.0	2.1	2.0	2.0	> 0	$z \parallel c$	0,88	[8]
Расчет			1.7	1.7	> 0	$z \parallel b$	0,40	[12]
Расчет					> 0	$z \parallel b$	0,86	[9]
Эксперимент					< 0	$z \parallel c$	0,42	[11]
Эксперимент					< 0		0,71	[*]

Yu с сотр. [12] методом FLAPW получили для узлов иттрия $z \parallel b$ и $V_{zzl} > 0$. Такое различие результатов расчета Вlahа с сотр. [12] ($z \parallel c$, $V_{zzl} > 0$) и Yu с сотр. [9] ($z \parallel b$, $V_{zzl} > 0$) связано с неоднозначностью в трактовке $4s$ состояний иттрия при использовании метода FLAPW (т. е. существуют различные точки зрения о величине радиусов неперекрывающихся атомных сфер R_i для атомов иттрия). Позднее Вlahа с сотр. [9] выполнили вычисления, использующие локальное орбитальное расширение в методе FLAPW. Этот прием удалил неоднозначности в стандартном методе FLAPW, которые возникают из-за неопределенности величин R_i для состояний атомного остова, и новые результаты Вlahа с сотр. [9] согласуются с результатами Yu с сотр. [12] ($z \parallel b$, $V_{zzl} > 0$), но противоречат данным наших расчетов по модели точечных зарядов ($z \parallel c$ и $V_{zzl} < 0$).

Существенной проблемой является отсутствие для узлов иттрия решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ прямых экспериментальных данных ЯКР, что позволило бы снять перечисленные выше проблемы. Однако для сопоставления расчетных и экспериментальных результатов для узлов иттрия в качестве первого приближения можно воспользоваться данными МС на изотопе ^{155}Gd в $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [11], где для кристаллического зонда $^{155}\text{Gd}^{3+}$ получено: $z \parallel c$ и $V_{zzl} < 0$. Это находится в полном согласии с результатами наших расчетов (см. модель А в табл. 3). Расчетные (модель А) и экспериментальные параметры асимметрии тензора ГЭП

также находятся в удовлетворительном согласии. Наконец, отметим, что наши данные ЭМС на изотопе ^{67}Ga (^{67}Zn) также соответствуют модели А, но противоречат результатам расчета «из первых принципов» (см. табл. 4).

В табл. 4 приведены также данные по эффективным зарядам атомов меди, определенные методом расчета «из первых принципов» авторами [12] — эти данные противоречат данным авторов работы [11]. Причина такого несоответствия объясняется различными величинами радиусов неперекрывающихся атомных сфер, использованных указанными авторами. Такая зависимость результатов расчета эффективных зарядов от выбора начальных параметров существенно снижает ценность получаемой информации.

Аналогичные расчеты «из первых принципов» были проведены для $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$: оказалось, что для всех узлов параметры рассчитанного ГЭП находятся в согласии с параметрами ГЭП, полученными из ЯМР/ЯКР на изотопах ^{17}O , ^{137}Ba и ^{63}Cu , за исключением позиции $\text{Cu}(2)$ — расчет дает 1/3 от экспериментального значения [7].

Таким образом, результаты расчетов параметров тензора ГЭП «из первых принципов» в настоящее время не могут служить основой для объяснения всего комплекса данных по ядерному сверхтонкому взаимодействию в решетках ВТСП, тогда как расчеты в рамках модели точечных зарядов позволяют для всех исследованных кристаллических зондов получить непротиворечивую интерпретацию.

Заключение

Методом сравнения расчетных и экспериментальных параметров тензора ГЭП для узлов меди, иттрия (ЭМС на изотопах ^{67}Cu (^{67}Zn) и ^{67}Ga (^{67}Zn)) и кислорода (ЯМР/ЯКР на изотопе ^{17}O) определены эффективные заряды всех атомов решеток $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, причем получено соответствие стандартным степеням окисления ионов во всех узлах, кроме цепочечного кислорода $\text{O}(4)$, пониженный заряд которого интерпретируется как дырка в энергетической зоне, образованной преимущественно электронными состояниями $\text{O}(4)$.

Список литературы

1. Егоров А. В., Краббес Г., Лютгемейер Г., Якубовский А. Ю. ЯМР и ЯКР Ва в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Сверхпроводимость. 1992. Т. 5. С. 1231–1236.
2. Bordovsky G., Marchenko A., and Seregin P. Mossbauer of Negative U-Centers in Semiconductors and Superconductors. Identification, Properties, and Application. Academic Publishing GmbH & Co. 2012. 499 p.
3. Bordovskii G. A., Terukov E. I., Marchenko A. V., Seregin P. P. Identification of two-electron centers with a negative correlation energy in high-temperature superconductors // Physics of the Solid State. 2009. V. 51. No. 11. P. 2221–2224.
4. Morris D. E., Nickel J. H., Wie J. Y. T., Asmar N. G., Sdott J. S., Scheven U. M., Hultgren C. T., Markelz A. C. Eight new high-temperature superconductors with the 1:2:4 structure // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. P. 7347–7350.
5. Wells A. F. Structural inorganic chemistry. Oxford, 1984. P. 1120.
6. Francois M., Junod A., Yvon K., Hewat A. W., Capponi J. J., Strobel P., Marezio M., Fischer P. A study of the Cu-O chains in the high-Tc superconductors $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ by high resolution neutron powder diffraction. Solid State Commun. 1988. V. 66. P. 1117–1125.
7. Rodriguez C. O., Fabricius G., Stachiotti M. G., Christensen N. E. Theoretical study of pressure and temperature variations of the electric-field gradients in $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. P. 14833–14837.
8. Schwarz K., Ambrosch-Draxl C., Blaha P. Charge distribution and electric-field gradients in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. 2051–2061.
9. Singh D. J., Schwarz K., Blaha P. Electric-field gradients in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: Discrepancy between experimental and local-density-approximation charge distributions // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. P. 5849–5852.

10. Tomeno I., Machi T., Tai K., Koshizuka N., Kambe S., Hayashi A., Ueda Y., and Yasuoka H. NMR study of spin dynamics at planar oxygen and copper sites in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 15327–15334.
11. Wortmann G., Kolodziejczyk A., Bergold M., Stadermann G., Simmons C. T., Kaindl G. Mossbauer studies of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ type high-Tc superconductors. Hyperfine Interact. V. 50. P. 555–568 (1989).
12. Yu J., Freeman A. J., Podloucky R., Herzig P., Weinberger P. Origin of electric-field gradients in high-temperature superconductors: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. P. 532–541.

REFERENCES

1. Egorov A. V., Krabbes G., Ljutgemejer G., Jakubovskij A. Ju. JaMR i JaKR Ba v $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Sverhprovodimost', 1992. T. 5. P. 1231–1236.
2. Bordovsky G., Marchenko A., and Seregin P. Mossbauer of Negative U-Tscenters in Semiconductors and Superconductors. Identification, Properties, and Applicaton. Academic Publishing GmbH & Co. 2012. 499 p.
3. Bordovskii G. A., Terukov E. I., Marchenko A. V., Seregin P. P. Identifitsation of two-electron centers with a negative correlation energy in high-temperature superconductors // Physics of the Solid State. 2009. V. 51. No. 11. P. 2221–2224.
4. Morris D. E., Nickel J. H., Wie J. Y. T., Asmar N. G., Sdott J. S., Scheven U. M., Hultrgren C. T., Markelz A. C. Eight new high-temperature superconductors with the 1:2:4 structure // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. P. 7347–7350.
5. Wells A. F. Structural inorganic chemistry. Oxford, 1984. P. 1120.
6. Francois M., Junod A., Yvon K., Hewat A. W., Capponi J. J., Strobel P., Marezio M., Fischer P. A study of the Cu-O chains in the high-Tc superconductors $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ by high resolution neutron powder diffraction // Solid State Commun. 1988. V. 66. R. 1117–1125.
7. Rodriguez C. O., Fabricius G., Stachiotti M. G., Christensen N. E. Theoretical study of pressure and temperature variations of the electric-field gradients in $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. R. 14833–14837.
8. Schwarz K., Ambrosch-Draxl C., Blaha P. Charge distribution and electric-field gradients in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. 2051–2061.
9. Singh D. J., Schwarz K., Blaha P. Electric-field gradients in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: Discrepancy between experimental and local-density-approximation charge distributions // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. R. 5849–5852.
10. Tomeno I., Machi T., Tai K., Koshizuka N., Kambe S., Hayashi A., Ueda Y., and Yasuoka H. NMR study of spin dynamics at planar oxygen and copper sites in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ // Phys. Rev. V. 1994. V. 49. P. 15327–15334.
11. Wortmann G., Kolodziejczyk A., Bergold M., Stadermann G., Simmons C. T., Kaindl G. Mossbauer studies of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ type high-Tc superconductors. Hyperfine Interact. V. 50. P. 555–568 (1989).
12. Yu J., Freeman A. J., Podloucky R., Herzig P., Weinberger P. Origin of electric-field gradients in high-temperature superconductors: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. P. 532–541.