

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ НА ЯДРЕ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ГРАДИЕНТА ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Показано, что неоднородное электрическое поле поляризует внутренние электронные оболочки атома и приводит к изменению электронной плотности.

A. Marchenko, P. Seregin

CHANGE OF ELECTRONIC DENSITY ON THE NUCLEUS AT CHANGE OF THE GRADIENT OF THE ELECTRIC FIELD

Evidence is given that the non-uniform electric field polarizes internal electronic atom environments and results in the change of electronic density.

Неоднородное электрическое поле, создаваемое валентными электронами самого мессбауэровского атома и зарядами соседних атомов, поляризует внутренние электронные оболочки атома-зонда, и это должно приводить к изменению электронной плотности, т. е. к изменению изомерного сдвига мессбауэровского спектра. В настоящей работе эта проблема рассматривается на примере мессбауэровских зондов ^{119}Sn и ^{67}Zn .

Зонд ^{119}Sn . Атом олова на внешней (валентной) оболочке имеет четыре электрона ($5s^2p^2$). Если считать электронную конфигурацию атомов двухвалентного олова как $5s^2p^x$ ($0 \leq x \leq 2$), то величина изомерного сдвига мессбауэровских спектров ^{119}Sn будет определяться заселенностью $5p$ -состояния. Так

как заселенность $5p$ -состояния, в свою очередь, связана со степенью ионности P химической связи атомов олова с лигандами, то должна наблюдаться корреляция между изомерным сдвигом мессбауэровских спектров ^{119}Sn и ионностью связи.

Для галогенидов двухвалентного олова SnF_2 , SnCl_2 , SnBr_2 и SnJ_2 (наиболее ионных соединений олова) нами были измерены мессбауэровские спектры ^{119}Sn (см. табл.), доля ионного характера связи P рассчитывалась по формуле Хеннон—Смита

$$P = 16|X_{\Gamma} - X_{\text{Sn}}| + 3,5|X_{\Gamma} - X_{\text{Sn}}|^2,$$

а величины электроотрицательности олова (X_{Sn}) и галогенов (X_{Γ}) брались из работы [1].

Изомерные сдвиги I (относительно CaSnO_3) и квадрупольное расщепление QS мессбауэровских спектров ^{119}Sn галогенидов и халькогенидов двухвалентного олова при 80 К

Соединение	I		QS	
	мм/с	нэВ	мм/с	МГц
SnCl_2	4,15	330	$\leq 0,3$	$\leq 5,8$
SnBr_2	4,06	323	$\leq 0,20$	$\leq 3,8$
SnJ_2	3,98	317	$\leq 0,20$	$\leq 3,8$
SnF_2 , моноклинная	3,00	239	2,20	43,2
SnF_2 , орторомбическая	3,40	271	1,60	30,8
NaSnCl_3	3,90	311	0,65	12,5
KSnCl_3	3,80	303	0,75	14,4
RbSnCl_3	3,78	301	0,85	16,3
CsSnCl_3	3,58	285	1,05	20,2
NaSnBr_3	3,95	315	$\leq 0,30$	$\leq 5,8$
KSnBr_3	4,00	319	$\leq 0,30$	$\leq 5,8$
RbSnBr_3	3,65	291	0,60	11,6
CsSnBr_3	4,06	323	$\leq 0,25$	$\leq 4,8$
NaSnJ_3	3,90	311	$\leq 0,20$	$\leq 3,8$
KSnJ_3	3,92	312	$\leq 0,20$	$\leq 3,8$
RbSnJ_3	4,00	319	$\leq 0,20$	$\leq 3,8$
CsSnJ_3	4,02	320	$\leq 0,20$	$\leq 3,8$
SnO , тетрагональная	2,60	207	2,20	42,3
SnO , ромбическая	2,70	215	1,27	24,4
SnS	3,45	275	0,90	17,3
SnSe	3,45	275	0,65	12,5
SnTe	3,55	283	0,00	0,0
$\text{Pb}_{0,99}\text{Sn}_{0,01}\text{S}$	3,70	295	0,00	0,0
$\text{Pb}_{0,99}\text{Sn}_{0,01}\text{Se}$	3,65	291	0,00	0,0
$\text{Pb}_{0,99}\text{Sn}_{0,01}\text{Te}$	3,55	283	0,00	0,0
Погрешности	$\pm 0,01$	± 1	$\pm 0,02$	$\pm 0,4$

Число мессбауэровских исследований галогенидов олова велико, но экспериментальные данные противоречивы. Например, для SnCl_2 величины изомерных сдвигов I различаются у разных авторов на 45 нэВ (при погрешностях измерений ± 1 нэВ), а величины квадрупольных расщеплений QS меняются от 0 до 13 МГц (при погрешностях измерений $\pm 0,4$ МГц). Отметим, что,

согласно нашим данным, мессбауэровские параметры свежеприготовленного SnCl_2 $I = 330 \pm 1$ нЭВ, $QS = 5,8 \pm 0,4$ МГц, тогда как после месячного стояния на воздухе эти параметры существенно изменились: $I = 300 \pm 1$ нЭВ, $QS = 15,4 \pm 0,4$ МГц. Эти изменения обусловлены частичной гидратацией SnCl_2 . Исходя из этого, мы особое внимание уделили использованию чистых образцов дигалогенидов олова.

Зависимость изомерного сдвига мессбауэровских спектров ^{119}Sn галогенидов олова от ионности P приведена на рис. 1. Видно, что если использовать данные только для соединений, имеющих $QS \leq 5,8$ МГц, то имеет место линейная зависимость $I(P)$. Однако данные для двух модификаций SnF_2 (моноклинная и орторомбическая) из линейной зависимости явно выпадают, причем степень отклонения от линейной зависимости тем больше, чем больше величина квадрупольного расщепления (рис. 1 и табл.). Но можно скорректировать значение изомерного сдвига двух модификаций SnF_2 , считая, что разница в изомерных сдвигах обусловлена разницей в величинах квадрупольного расщепления.

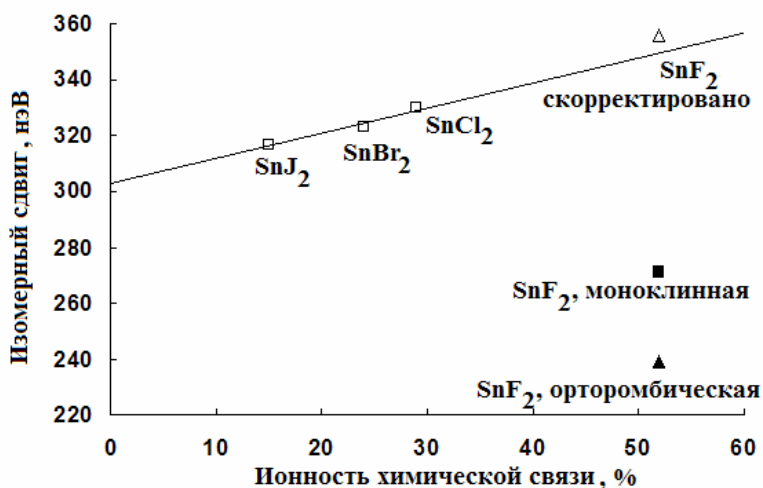


Рис. 1. Зависимость изомерного сдвига мессбауэровских спектров ^{119}Sn дигалогенидов олова SnHal_2 от ионности связи Sn-Hal

На рис. 1 приведено значение изомерного сдвига SnF_2 , скорректированное на нулевое квадрупольное расщепление (для двух модификаций это значение оказывается одинаковым), и видно, что в этом случае данные для SnF_2 оказываются на линейной зависимости $I(P)$.

Для количественной оценки влияния ГЭП на величину изомерного сдвига мессбауэровских спектров ^{119}Sn нами были измерены мессбауэровские спектры трех рядов комплексных соединений галогенидов олова и галогенидов щелочных металлов: NaSnCl_3 , KSnCl_3 , RbSnCl_3 , CsSnCl_3 ; NaSnBr_3 , KSnBr_3 , RbSnBr_3 , CsSnBr_3 и NaSnJ_3 , KSnJ_3 , RbSnJ_3 , CsSnJ_3 (см. табл.). Спектры хлоридов представляют собой квадрупольные дублеты, спектры иодидов — одиночные линии, а спектры бромидов — плохо разрешенные квадрупольные дублеты.

На рис. 2 приведена зависимость изомерного сдвига мессбауэровских спектров ^{119}Sn от квадрупольного расщепления в рядах хлоридов, бромидов и

иодидов и видно, что для рядов хлоридов и бромидов изомерный сдвиг линейно растёт с ростом квадрупольного расщепления, тогда как для ряда иодидов (в котором отсутствует квадрупольное расщепление спектров) изомерные сдвиги всех соединений близки. Иными словами, причина изменения изомерных сдвигов спектров в рядах хлоридов и бромидов связана не с изменением химической природы щелочного металла (Na, K, Rb, Cs), а с изменением поляризации электронных оболочек атома олова.

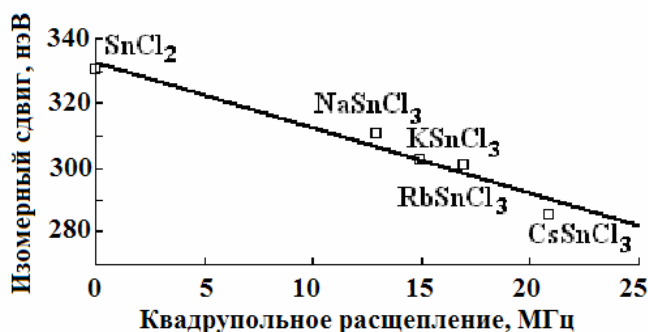


Рис. 2. Зависимости изомерного сдвига мессбауэровских спектров ^{119}Sn в рядах соединений: NaSnCl_3 – KSnCl_3 – RbSnCl_3 – CsSnCl_3 , NaSnBr_3 – KSnBr_3 – RbSnBr_3 – CsSnBr_3 и NaSnJ_3 – KSnJ_3 – RbSnJ_3 – CsSnJ_3 от величины квадрупольного расщепления

Аналогичная ситуация возникает и для случая мессбауэровских спектров оксидов и халькогенидов двухвалентного олова (SnO , SnS , SnSe , SnTe). Спектры этих соединений (кроме спектра SnTe) представляют собой квадрупольные дублеты (их параметры сведены в таблицу), поэтому их изомерный сдвиг уменьшается с ростом степени ионности химической связи (хотя он должен возрастать) (рис. 3).

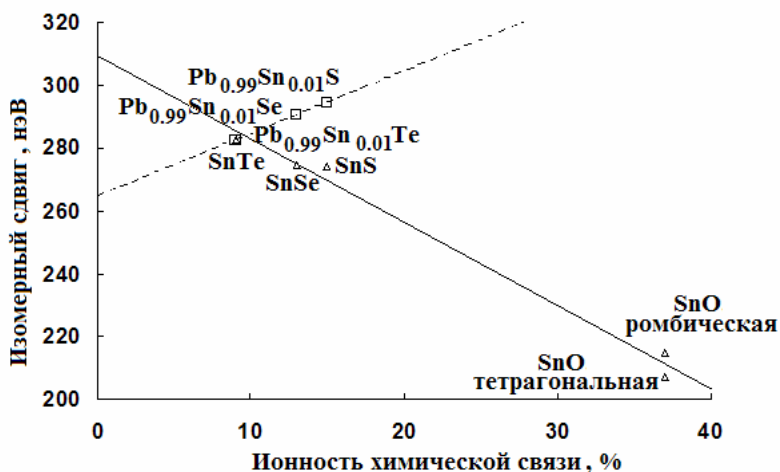


Рис. 3. Зависимости изомерного сдвига мессбауэровских спектров ^{119}Sn в рядах соединений: SnO – SnS – SnSe – SnTe (сплошная линия) и $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{S}$ – $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Se}$ – $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}$ (пунктирная линия) от ионности связи Sn-X

Однако можно ввести олово в качестве примесных атомов в структуру халькогенидов свинца (PbS, PbSe, PbTe), которые имеют структуру типа NaCl и их мессбауэровские спектры представляют собой одиночные линии. Как видно из рис. 3, изомерный сдвиг этих спектров возрастает с ростом степени ионности химической связи.

Зонд ^{67}Zn . Использование мессбауэровской спектроскопии на зонде ^{67}Zn для изучения процессов бозе-конденсации электронных пар в сверхпроводниках связано с прецизионным измерением температурной зависимости изомерного сдвига. Следовательно, при таких измерениях необходимо учитывать возможность изменения изомерного сдвига мессбауэровского спектра ^{67}Zn (т. е. изменения электронной плотности на мессбауэровском зонде ^{67}Zn) не только за счет изменения пространственного распределения электронной плотности при фазовом переходе, но и за счет температурного изменения неоднородного электрического поля, поляризующего электронные оболочки зонда.

Мерой температурного изменения неоднородного электрического поля служит температурное изменение квадрупольного расщепления. Квадрупольное расщепление связано с вкладами в ГЭП от валентных электронов W_{zz} и ионов кристаллической решетки V_{zz} : величина V_{zz} практически не зависит от температуры, что объясняется слабой температурной зависимостью постоянных кристаллических решеток, тогда как величина W_{zz} , как правило, довольно резко зависит от температуры.

Объясняется это тем, что валентный ГЭП создается за счет снятия вырождения электронных состояний атома-зонда в кристаллическом поле с симметрией ниже кубической: валентные электроны при $T \rightarrow 0\text{K}$ заселяют только нижний уровень (за счет чего и возникает неоднородное поле), тогда как с повышением температуры заселяются более высоко лежащие электронные состояния и неоднородность электрического поля уменьшается (и, как результат, уменьшается квадрупольное расщепление мессбауэровского спектра).

Таким образом, для исключения влияния неоднородного электрического поля на изомерный сдвиг мессбауэровских спектров необходимо использовать кристаллические зонды, т. е. зонды, ГЭП на ядрах которых образуется преимущественно за счет ионов кристаллической решетки. Очевидно, критерием «кристалличности» зонда в данном соединении может служить слабая температурная зависимость квадрупольного расщепления мессбауэровского спектра этого соединения.

Рассмотрим температурные зависимости постоянной квадрупольного взаимодействия зонда ^{67}Zn в металлооксидах меди. На рис. 4 приведены температурные зависимости постоянной квадрупольного взаимодействия (выраженной в единицах $C_T/C_{\text{средн}}$, где C_T — постоянная квадрупольного взаимодействия при температуре T , $C_{\text{средн}}$ — среднее значение постоянной квадрупольного взаимодействия в выбранном интервале температур) для узлов меди в решетках $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$, $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ и $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$. Видно, что для всех узлов температурная зависимость слабая, что свидетельствует о «кристалличности» зонда ^{67}Zn (ГЭП на ядрах ^{67}Zn создается только ионами кристаллической решетки и, учитывая малые изменения

постоянных решеток в интервале температур 4,2 — 100 К, независимость C от температуры мы не можем считать неожиданной).

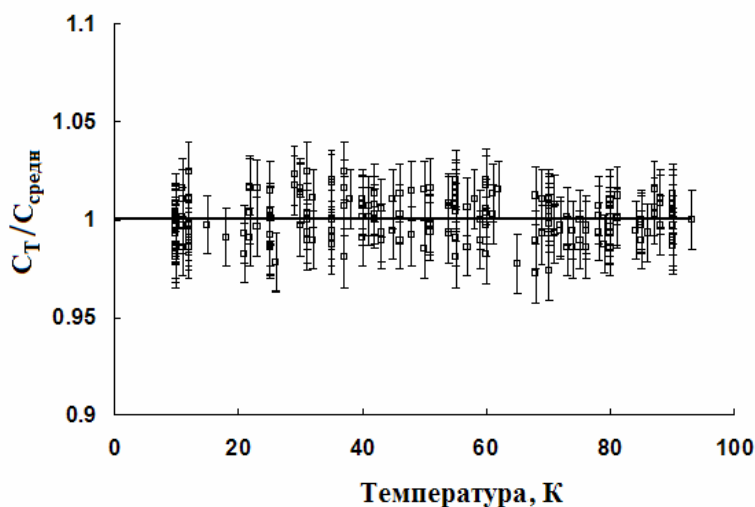


Рис. 4. Температурные зависимости постоянной квадрупольного взаимодействия (в единицах $C_T/C_{\text{средн}}$, где C_T — постоянная квадрупольного взаимодействия при температуре T , $C_{\text{средн}}$ — среднее значение постоянной квадрупольного взаимодействия в выбранном интервале температур) для узлов меди в решетках высокотемпературных сверхпроводников $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$, $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ и $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$

Другим свидетельством «кристалличности» зонда ^{67}Zn может служить линейная зависимость постоянной квадрупольного взаимодействия (данные мессбауэровской спектроскопии) от главной компоненты тензора кристаллического ГЭП (данные расчетов в модели точечных зарядов).

Компоненты тензора кристаллического ГЭП для узлов меди в решетках $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$, $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$ и $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ рассчитывались по формулам:

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

где k — индекс суммирования по подрешеткам, i — индекс суммирования по узлам подрешетки, q , p — декартовы координаты, e_k^* — заряды атомов k -подрешетки, r_{ki} — расстояние от ki -иона до рассматриваемого узла.

Решеточные суммы G_{ppk} и G_{pqk} подсчитывались на ЭВМ, суммирование проводилось внутри сферы радиуса 30\AA (большой радиус суммирования не давал изменения в результатах). Для расчета тензора ГЭП структурные параметры взяты из работ [2–13]. Как видно из рис. 5, эта зависимость представляет собой прямую линию и, таким образом, зонд ^{67}Zn в решетках металлоксидов меди является кристаллическим.

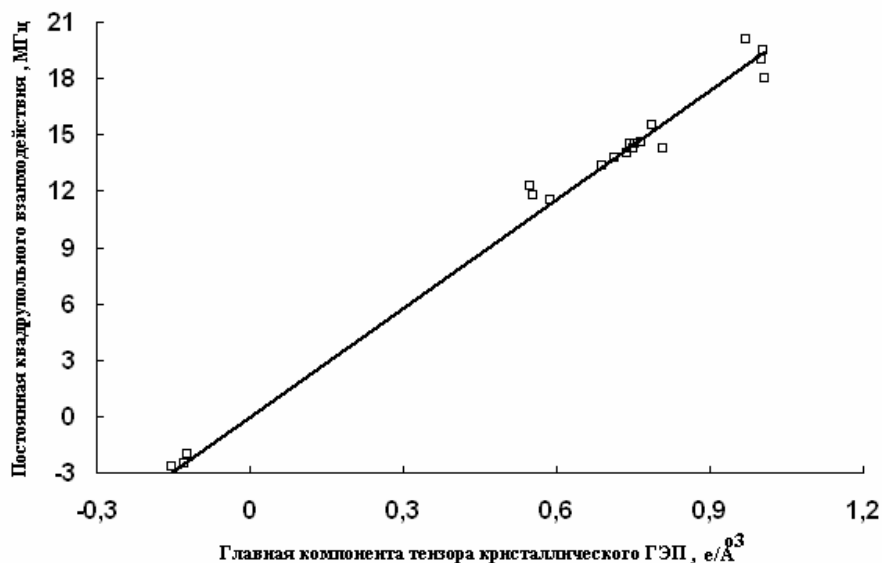


Рис. 5. Зависимость постоянной квадрупольного взаимодействия для узлов меди [экспериментальные данные, полученные методом ЭМС $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$] и редкоземельных металлов [экспериментальные данные, полученные методом ЭМС $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$] от главной компоненты тензора кристаллического ГЭП в этих же узлах [результаты расчета — в приближении точечных зарядов] для металлооксидов меди

Итак, показано, что неоднородное электрическое поле, создаваемое валентными электронами, поляризует внутренние электронные оболочки атома-зонда и приводит к изменению электронной плотности. Изменение с температурой валентного ГЭП сопровождается изменением эффектов поляризации и, как следствие, изменением электронной плотности на ядре (т. е. изменением изомерного сдвига). Влияние валентного ГЭП на изомерный сдвиг может наблюдаться только для некристаллических зондов, что было продемонстрировано нами для случая зонда ^{67}Zn в решетках металлооксидов меди. Это же подтверждается независимостью от температуры квадрупольного расщепления мессбауэровских спектров ^{67}Zn в металлооксидах меди.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Коулсон Ч. Валентность: Монография. М., 1981. С. 250.
2. Yvon K., Francois M. Crystal structure of high-Tc oxides. *Z. Phys.* 1989. B. 76, 415–456.
3. Jorgensen J. D., Veal B. W., Paulikas A. P., Nowicki L. J., Craktree, G. W., Claus H., Kwok W. K. Structural properties of oxygen-deficient $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. *Phys.Rev.* 1990. B. 41, 1863–1867.
4. Tarascon J. M., McKinnon W. R., Barboux P., Hwang D. M., Bagley B. G., Greene L., Hull G. W., LePage Y., Stoffel N., Giroud M. Preparation, structure, and properties of the superconducting compound series $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$. *Phys. Rev.* 1988. B. 38, 8885.
5. Liang J. K., Zhang Y. L., Huang J. Q., Xie S. S., Che G. C., Chen X. R., Ni Y. M., Zhen D. N., Jia S. L. Crystal structures and superconductivity of superconducting phases in the Tl-Ba-Ca-Cu-O system. *Physica.* 1988. P. 156, 616.
6. Chmaissem O., Huang Q., Putilin C. N., Marezio M., Santoro A. Neutron powder diffraction study of the crystal structures of $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+x}$. *Physica.* 1993. P. 212, 259–265.

7. *Finger L. W., Hazen R. M., Downs R. T., Meng R. L., Chu C. W.* Crystal chemistry of $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+x}$ and $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$. *Physica*. 1994. P. 226, 216–221.

8. *Tarascon J. M., Greene L. H.* Superconductivity at 40 K in the oxygen-defect $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$. *Science*. 1987. P. 236, 1373–1380.

9. *Sadowski W., Hagemann H., Francois M., Bill H., Peter M., Walker E., Yvon K.* Growth of single crystals, thermal dependency of lattice parameters and Raman scattering in the $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ system. *Physica*. 1990. P. 170, 103–111.

10. *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- T_c superconductors $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ by high resolution neutron powder diffraction. *Solid State Commun.* 1988. P. 66, 1117–1125.

11. *Kaldis E., Fischer P., Hewat A. W., Hewat E. A., Karpinski J., Rusiecki S.* Low temperature anomalies and pressure effects on the structure and T_c of the superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ($T_c = 80$ K). *Physica*. 1989. P. 159, 668–680.

12. *Finger L. W., Hazen R. M., Downs R. T., Meng R. L., Chu C. W.* Crystal chemistry of $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+x}$ and $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$. *Physica*. 1994. P. 226, 216–221.

13. *Chmaissem O., Huang Q., Antipov S. N., Putilin C. N., Marezio M., Loureiro S. M., Capponi J. J., Tholence J. L., Santoro A.* Neutron powder diffraction study at room temperature and at 10K of the crystal structure of the 133K superconductor $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$. *Physica*. 1993. P. 217, 265–272.