

Влияние давления на изомерный сдвиг в CaSnO_3

© Г.Н. Степанов

Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук,
142190 Троицк, Московская обл., Россия

E-mail: stgeorg@hppi.troitsk.ru

(Поступила в Редакцию 29 апреля 2005 г.

В окончательной редакции 22 сентября 2005 г.)

Измерена зависимость изомерного сдвига в соединении CaSnO_3 под давлением до 36 ГПа методом резонансного поглощения гамма-излучения ядрами ^{119}Sn (методом эффекта Мессбауэра). Обнаружено, что под давлением происходит понижение плотности валентных электронов на ядрах ^{119}Sn . Обсуждается влияние давления на структуру и химические связи в CaSnO_3 .

Работа выполнена за счет бюджетного финансирования РАН.

PACS: 76.80.+y, 61.18.Fs, 61.50.Ks

1. Введение

Мессбауэровские исследования сверхтонких взаимодействий успешно применяются для изучения локальной электронной структуры. Изомерные сдвиги позволяют получить уникальную информацию о плотности валентных электронов на ядрах. Изомерный сдвиг $\delta = \alpha[\rho_a(0) - \rho_s(0)]$, где $\rho_a(0)$, $\rho_s(0)$ — плотности электронов на ядрах поглотителя и источника, α — калибровочная константа изомерного сдвига, которая зависит только от ядерных параметров мессбауэровских изотопов [1]. Плотность электронов на ядрах $\rho(0) = \rho_c(0) + \rho_v(0)$, где $\rho_v(0)$ — плотность электронов на ядрах мессбауэровского изотопа, создаваемая валентными электронами, $\rho_c(0)$ — плотность электронов остова. Для олова $\rho_v(0)/\rho_c(0) \sim 0.005$. Однако плотность на ядрах электронов внутренних оболочек практически не зависит от изменений локальной структуры и химического состава атомов окружения мессбауэровского изотопа. Поэтому с большой точностью

$$\delta = \alpha[\rho_{a,v}(0) - \rho_{s,v}(0)], \quad (1)$$

где $\rho_{a,v}(0)$, $\rho_{s,v}(0)$ — плотности валентных электронов на ядрах поглотителя и источника.

В настоящее время выполнено относительно небольшое число работ, посвященных исследованию влияния давления на изомерный сдвиг в оловосодержащих веществах. Это связано с трудностями экспериментальных исследований (см., например, [2,3]). Следует также отметить, что в большинстве соединений структура окружения олова обладает низкой симметрией. Поэтому для получения физической картины влияния изменения межатомных расстояний на локальную электронную структуру требуются сложные расчеты [4,5].

В качестве объекта исследований CaSnO_3 был выбран по ряду причин. Кристаллическая структура CaSnO_3 хорошо изучена: это ромбически искаженный перовскит [6]. Исследования веществ семейства перовскитов представляют интерес, потому что перовскиты имеют

разнообразные свойства, находят широкое применение в технике [7]. Кристаллохимия кальциевых перовскитов при высоком давлении важна также с точки зрения изучения мантии Земли, давление в которой достигает ~ 150 ГПа. Олово в CaSnO_3 находится в окружении почти идеального кислородного октаэдра. Барическая зависимость параметров кристаллической решетки CaSnO_3 изучена до 8.5 ГПа [8]. Теоретические исследования сверхтонких взаимодействий олова, находящегося в окружении халькогенидов, к которым относится и кислород, могут быть осуществлены методом МО ЛКАО, характеризующимся наглядностью и простотой вычислений [9]. Этим методом получены аналитические выражения, устанавливающие зависимость изомерного сдвига от расстояния между ионами в соединениях олова с халькогенидами [4].

На выбор CaSnO_3 в качестве объекта исследования повлияло также и то, что мессбауэровская линия поглощения в CaSnO_3 одиночная, незначительно уширена по сравнению с естественной шириной. В этом соединении амплитуда эффекта Мессбауэра одна из самых высоких при комнатных температурах [10].

Настоящая работа является продолжением исследований локальной электронной структуры олова, находящегося в октаэдрическом кислородном окружении, начатых с помощью изучения влияния давления на магнитное сверхтонкое взаимодействие олова в ортоферритах [11].

2. Эксперимент

Мессбауэровские исследования CaSnO_3 под давлением проводились при комнатных температурах с помощью алмазных наковален. С подробным описанием геометрии эксперимента можно познакомиться, например, в [11]. Гамма-излучение источника проходит через наковальни вдоль их оси. В качестве источника использовался изотоп ^{119m}Sn в соединении CaSnO_3 . Активность источника ~ 0.185 GBq, диаметр активного пятна ~ 5 мм. Алмазные наковальни, которые позво-

ляют получать экстремально высокие давления, пропускают $\sim 80\%$ падающего гамма-излучения изотопа ^{119m}Sn с энергией квантов 23.8 keV . При проведении мессбауэровских измерений под давлением в алмазных ячейках дополнительные экспериментальные сложности возникают в связи с малым диаметром и малой толщиной поглотителя. Это обстоятельство вынуждает изготавливать мессбауэровские источники с высокой интенсивностью, применять поглотители, обогащенные мессбауэровскими изотопами, накапливать спектры в течение длительного времени. Образец CaSnO_3 , представляющий собой поликристаллический порошок, обогащен изотопом ^{119}Sn до 90% . Набор дифракционных пиков на рентгеновской дебаеграмме образца при нормальных условиях хорошо совпадает с литературными данными [12]. Отметим, что прецизионные измерения изомерного сдвига при высоких давлениях могут быть осуществлены при минимальных экспозициях, если использовать соединение CaSnO_3 как в качестве источника (изотоп ^{119m}Sn), так и в качестве поглотителя (изотоп ^{119}Sn), поскольку линии излучения и поглощения не сдвинуты по энергии относительно друг друга. Источник гамма-излучения, совершающий колебательные движения, находясь в непосредственной близости (на расстоянии $\sim 5\text{ mm}$) от основания алмазной наковальни, что необходимо для обеспечения большого телесного угла, в пределах которого проходит излучение. Диаметр рабочей площадки алмазных наковален составлял $\sim 600\ \mu\text{m}$. Металлическая прокладка между наковальнями, играющая также роль коллиматора излучения, представляла собой вольфрамовую пластину с начальной толщиной $300\ \mu\text{m}$. Усилие, при котором производилось предварительное деформирование прокладки, составляло $\sim 3/4$ от максимального усилия, применяемого в данной серии измерений. Толщина прокладки в области отпечатка наковален после предварительного деформирования $\sim 50\ \mu\text{m}$. Отверстие в прокладке диаметром $\sim 200\ \mu\text{m}$ изготавливалось при помощи электрической эрозии. Две алмазные наковальни и вольфрамовая прокладка образовывали стенки камеры высокого давления, а отверстие в прокладке — рабочий объем. Для заполнения рабочего объема прокладка приклеивалась к одной из наковален. После высыхания клея отверстие очищалось и заполнялось полиэтиленсераксановой жидкостью ПЭС-5, которая играла роль среды, передающей давление на образец. Порошкообразный CaSnO_3 перемешивался с ПЭС-5, после оседания порошка образовывался тонкий слой на поверхности алмазной наковальни. В рабочий объем камеры высокого давления помещалось также рубиновое зерно размером $\sim 10\ \mu\text{m}$ для измерения давления по известной зависимости сдвига R_1 -линий люминесценции рубина [13]. Образец CaSnO_3 и ПЭС-5 прозрачны для видимого света. Пригодность слоя CaSnO_3 , образовавшегося на наковальне, для последующих измерений при высоких давлениях оценивалась по ширине и амплитуде мессбауэровской линии поглощения под давлением $P \sim 2\text{ GPa}$.

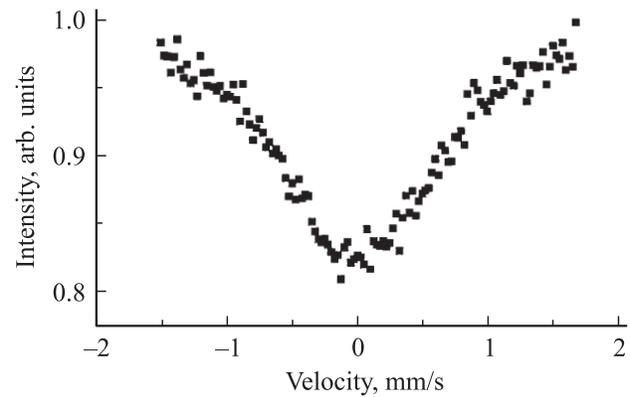


Рис. 1. Мессбауэровский спектр CaSnO_3 при давлении $P = 36\text{ GPa}$.

При этом давлении ПЭС-5 становится твердой (затвердевание ПЭС-5 происходит при давлении $\sim 1.5\text{ GPa}$), слой порошкообразного образца не оседает при установке камеры высокого давления вдоль горизонтальной оси мессбауэровского спектрометра. Эти предварительные измерения необходимы, так как трудно внести в рабочий объем диаметром $200\ \mu\text{m}$ точное количество вещества. Тонкий поглотитель дает узкие линии поглощения, но малую амплитуду. При увеличении толщины поглотителя происходит рост амплитуды, но одновременно и уширение линии. Линии люминесценции рубина R_1 и R_2 оставались хорошо разрешенными при приложении давления до 80 GPa . Однако хорошее разрешение этих линий не свидетельствует о гидростатичности полученного давления, так как в центре рабочего объема и у его стенки величины давления различаются на $\sim 10\%$. После изменения давления для уменьшения негидростатических компонент напряжений в рабочем объеме камеры измерения начинались по истечении $\sim 12\text{ h}$. В результате такой выдержки спектры люминесценции рубина заметно сужались.

Мессбауэровский спектр CaSnO_3 состоит из одной линии поглощения, ширина ее составляла $\sim 1.4\text{ mm/s}$, амплитуда $\sim 15\%$. На ширину линии приходилось ~ 50 каналов многоканального анализатора, который применялся для накопления информации. В канал набиралось $\sim 10^5$ импульсов, длительность экспозиций составляла ~ 5 суток. Давление вблизи центра рабочего объема контролировалось в начале и конце экспозиции с точностью не менее $\pm 3\%$. Различия давлений в начале и конце экспозиции не превышало ошибки измерения. Пример мессбауэровского спектра CaSnO_3 , полученного под давлением, приводится на рис. 1. Градуировка скорости производилась по спектрам поглощения BaSnO_3 , SnO , $\beta\text{-Sn}$. Отметим, что спектрометр работает таким образом, что регистрируются линия поглощения и ее зеркальное отображение, поскольку зависимость скорости движения источника от времени имеет треугольную форму. При определении изомерного сдвига CaSnO_3 обе линии обрабатывались отдельно, резуль-

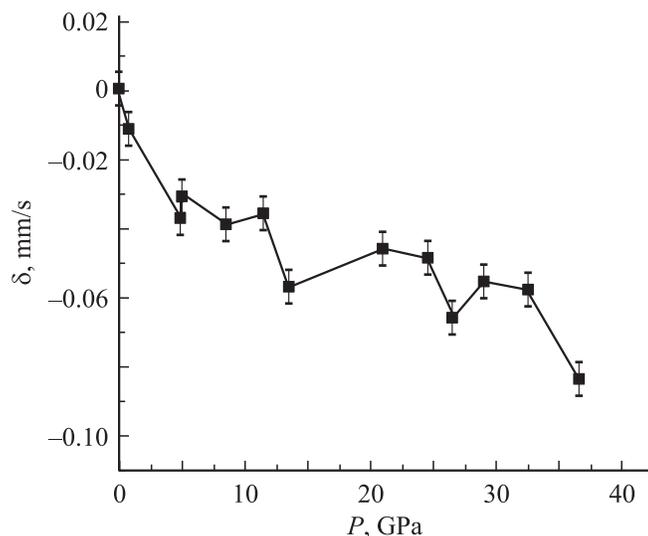


Рис. 2. Барическая зависимость изомерного сдвига в CaSnO_3 .

тат усреднялся. Под давлением происходило изменение амплитуд линий поглощения. Амплитуда связана как с вероятностью эффекта Мессбауэра, так и с толщиной образца. При увеличении нагрузки, приложенной к наковальням, толщина вольфрамовой прокладки монотонно уменьшается, диаметр отверстия в ней сначала уменьшается, затем с ростом нагрузки начинает увеличиваться. Происходящее при этом деформирование рабочего объема камеры высокого давления приводит к изменению толщины образца. В настоящей работе измерений с целью определения изменений толщины образца не производилось, поэтому влияние давления на вероятность эффекта Мессбауэра не рассматривалось. Для уменьшения экспозиции полностью крылья линии поглощения не регистрировались. Для проверки стабильности работы спектрометра до и после экспозиции проводились измерения мессбауэровского спектра соединения BaSnO_3 , находящегося в нормальных условиях. Кристаллические структуры и изомерные сдвиги BaSnO_3 и CaSnO_3 очень близки, BaSnO_3 часто используется для калибровки спектрометров. Скоростной режим работы спектрометра при получении спектров CaSnO_3 , находящегося под давлением, и BaSnO_3 не менялся. В канал набиралось также около 10^5 импульсов. Обработка спектра BaSnO_3 производилась с помощью программы, которая использовалась при обработке спектров CaSnO_3 , полученных под давлением. Положение минимума линии поглощения BaSnO_3 оставалось стабильным с точностью ± 0.015 мм/с в течение полугода.

На рис. 2 приводятся результаты измерений влияния давления на изомерный сдвиг в CaSnO_3 . Измерения проведены на трех образцах. Изменение давления производилось как в сторону повышения, так и в сторону понижения. Изменение изомерного сдвига $\delta\delta = -0.080 \pm 0.015$ мм/с при высоком давлении $P = 36$ ГПа, что составляет $\sim 6\%$ ширины линии.

3. Обсуждение результатов экспериментов

Изменение плотности валентных электронов на ядрах поглотителя $\partial\rho_{a,v}(0)$ при высоком давлении можно определить из соотношения (1) по изменению изомерного сдвига $\delta\delta$ и известному значению α . Согласно [4], $\alpha = (0.0778 \text{ мм/с})a_0^{-3}$, где a_0 — радиус Бора. Тогда на основании полученного в настоящей работе значения $\delta\delta$ можно утверждать, что при $P = 36$ ГПа происходит уменьшение плотности электронов на ядре олова на величину $\partial\rho_{a,v}(0) \sim -a_0^{-3}$, что составляет $\sim 3\%$ от величины $\rho_{a,v}(0)$ в CaSnO_3 при нормальных условиях.

3.1. Влияние давления на кристаллическую структуру CaSnO_3 . Для интерпретации изменения изомерного сдвига под давлением необходимо принять модель строения электронов и определить параметры структуры локального окружения олова. CaSnO_3 относится к перовскитоподобным соединениям с общей формулой ABX_3 . В идеальном кубическом перовските ионные радиусы $R_A = R_X$, длины химических связей $B-X = a/2$, $A-X = a/\sqrt{2}$, где a — параметр ячейки. Радиус октаэдрических пустот в упаковке ионов X , в центрах которых расположены ионы B , $r_B = 0.414R_X$. Имеется двенадцать равных связей $A-X$ и шесть равных связей $B-X$. Размеры ионов, входящих в состав CaSnO_3 , согласно справочным данным (см., например, [14]), $R_{\text{Ca}^{2+}} = 1.04 \text{ \AA}$, $R_{\text{O}^{2-}} = 1.36 \text{ \AA}$, $R_{\text{Sn}^{4+}} = 0.67 \text{ \AA}$. Отсюда следует $r_B = 0.56 \text{ \AA}$, $R_A < R_X$, $r_B < R_B$. Искаженная перовскитоподобная структура CaSnO_3 получается из структуры идеального перовскита при поворотах кислородных октаэдров вокруг их осей третьего порядка на угол φ [6,7,15–17]. Причина, лежащая в основе подобных искажений структуры, заключается в относительно малом радиусе иона A ($R_A < R_X$), как это имеет место в случае ионов Ca^{2+} и O^{2-} . В CaSnO_3 связи $B-X$ сжаты, так как $r_B < R_B$, а связи $A-X$ растянуты, что вызывает повороты октаэдров X_6 . Структура CaSnO_3 имеет симметрию федоровской группы P_{nma} . Федоровская группа P_{bnm} для структур этого типа [8] соответствует нестандартной установке кристаллографических осей. Перовскитоподобные ортоферриты также обладают структурой P_{nma} . Для перовскитоподобных веществ с симметрией группы P_{nma} предельное значение угла поворота октаэдров, которое не вызывает изменения структуры, $\varphi_{\max} = 30^\circ$ [7,15–17]. Элементарная ячейка CaSnO_3 состоит из четырех приведенных ромбически искаженных псевдоячеек перовскита, каждая из которых содержит одну формальную единицу CaSnO_3 . Параметр приведенной псевдоячейки равен 3.9517 \AA , угол ромбического искажения составляет $91^\circ 30'$. Параметры решетки CaSnO_3 при нормальных условиях представлены в таблице [8].

У перовскитоподобных соединений, имеющих группу симметрии P_{nma} , объем элементарной ячейки V связан с

размером кислородных октаэдров и их наклоном

$$V = 32d^3 \cos^2 \varphi, \quad (2)$$

где d — длина химической связи Sn–O [17]. Уменьшение размера кислородных октаэдров при высоком давлении происходит всегда. Поведение угла наклона φ кислородных октаэдров, изменения которого вносят гораздо меньший вклад в барическую зависимость объема, у кальциевых перовскитов трудно прогнозировать. Например, искажения структуры CaTiO_3 под давлением не меняются, а у CaGeO_3 искажения при приложении давления даже уменьшаются [18]. Возможно, что причиной такого поведения перовскитоподобных соединений под давлением является то, что электронная структура и соответственно радиусы ионов, сжимаемости связей Sn–O и Ca–O отличаются от чисто ионной модели.

В CaSnO_3 под давлением до 8.5 GPa не происходит фазовых превращений [8]. Предположим, что CaSnO_3 и при $P \leq 36$ GPa не претерпевает фазовых превращений, имеет кристаллическую структуру, описываемую группой симметрии P_{nma} . Некоторым основанием для такого предположения являются отсутствие скачков на барической зависимости изомерного сдвига (рис. 2) и неизменность степени прозрачности образца в видимом диапазоне. Результаты экстраполяции барической зависимости параметров решетки и объема элементарной ячейки, полученных под давлением до 8.5 GPa [8], приведены в таблице. Экстраполяция изменения объема проведена с помощью уравнения состояния Мурнагана–Берча третьего порядка. При $P = 36$ GPa объем элементарной ячейки уменьшится на $\sim 12\%$, это соответствует величине объемного модуля $B = 300$ GPa. Это значение B близко к тому, которое может быть получено линейной экстраполяцией зависимости $B(P)$, полученной при приложении давлений до 8.5 GPa [8]. Для перовскитоподобных веществ со структурой группы P_{nma} имеются соотношения, связывающие параметры решетки с длиной связи $B-X$ и углом поворота октаэдров: $d = ab/4c$, $\varphi = \cos^{-1}(\sqrt{2}c^2/ab)$ [17]. Углы поворота октаэдров CaSnO_3 при нормальных условиях, рассчитанные по формуле $\varphi = \cos^{-1}(\sqrt{2}c^2/ab)$ и по соотношению (2), равны соответственно $15^\circ 35'$ и $15^\circ 38'$. Эти значения близки, но оба они превышают значение угла $\varphi = 13^\circ 20'$, рассчитанное на основе рентгеноструктурных данных [6], на $\sim 13\%$. Различие, по-видимому, можно объяснить несовершенством описания реальной структуры CaSnO_3 при помощи федоровской группы P_{nma} . Расчет уменьшения d в CaSnO_3 при $P = 36$ GPa с использованием параметров решетки, полученных экстраполяцией (см. таблицу), приводит к значению $\partial d = 0.065$ Å. Это составляет $\sim 3\%$ от длины связи Sn–O при нормальных условиях $d = 2.024$ Å. Оценки $\partial\varphi$ изменения угла наклона октаэдров при $P = 36$ GPa дают значения $\partial\varphi = 3.1^\circ$ (по формуле $\varphi = \cos^{-1}(\sqrt{2}c^2/ab)$) и $\partial\varphi = 2.1^\circ$ (по формуле (2) с учетом $\partial d = 0.065$ Å и $\partial V = 12\%$). Расхождение оценок

Параметры решетки (a, b, c), объем элементарной ячейки (V), длина химической связи Sn–O (d) и изменение угла наклона ($\partial\varphi$) кислородных октаэдров в CaSnO_3 при высоком давлении

P, GPa	$c, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$d, \text{Å}$	$\partial\varphi, \text{deg}$
0	5.51330	5.66296	7.88069	246.048	2.924	0
8.5	5.42055	5.59068	7.75574	235.034	2.000	1.1
36	5.25	5.45	7.55	216.504	1.959	2.1

$\partial\varphi$ при $P = 36$ GPa достигает 50%. Столь большое различие оценок $\partial\varphi$ при $P = 36$ GPa может быть связано с погрешностями экстраполяции барической зависимости параметров решетки. В таблице приводится значение $\partial\varphi$, полученное с помощью соотношения (2), которое в меньшей степени зависит от ошибок экстраполяции параметров решетки. Искажения структуры CaSnO_3 , заключающиеся в поворотах кислородных октаэдров, усиливаются под давлением. Как следует из данных, приведенных в таблице, сжимаемость параметров решетки в среднем в 1.26 раза выше сжимаемости связи олово–кислород $\partial d/\partial P$ в интервале давлений до 36 GPa, что является, по-видимому, следствием напряжения сжатия связей Sn–O при нормальных условиях. Согласно (2), при $P = 36$ GPa объем элементарной ячейки CaSnO_3 понизится на $\sim 9\%$ за счет уменьшения объема октаэдров и только на $\sim 3\%$ за счет изменения их наклона.

3.2. Влияние давления на электронную структуру CaSnO_3 . Получив оценки изменения размеров и наклонов кислородных октаэдров под давлением, рассмотрим модель электронной структуры на основе МО ЛКАО [4,9]. Чисто ионное соединение CaSnO_3 состоит из катионов Ca^{2+} , Sn^{4+} и анионов O^{2-} . Ионно-ковалентный кристалл является следующим приближением к реальной электронной структуре. В CaSnO_3 связь Sn–O в 1.5 раза короче, чем связь Ca–O. Поэтому принимается, что CaSnO_3 состоит из отрицательно заряженных октаэдров $(\text{SnO}_6)^{8-}$, в которых ионы кислорода и олова связаны ионно-ковалентными связями, и изолированных положительных катионов Ca^{2+} [7]. Рассмотрим модель ионно-ковалентной электронной структуры октаэдров $(\text{SnO}_6)^{8-}$ [4,9]. Поскольку для s -состояний кислорода характерно глубокое расположение, они игнорируются при рассмотрении химических связей. Волновые функции октаэдра SnO_6 представим линейными комбинациями (молекулярными орбиталями) $5s$ -, $5p$ -состояний олова и симметричной линейной комбинацией $2p$ -состояний кислорода, направленных к олову (p -орбиталь кислородного октаэдра),

$$\Psi_{i\rho\sigma} = C_1\Psi_{i,\text{Sn}} + C_2\Psi_{p,\text{O}}, \quad i = 5s, 5p, \quad (3)$$

где $\Psi_{i,\text{Sn}}$ — волновые функции валентной оболочки олова, $\Psi_{p,\text{O}}$ — p -орбиталь кислородного октаэдра. Пренебрегаем π -связями по сравнению с σ -связями. Уровни

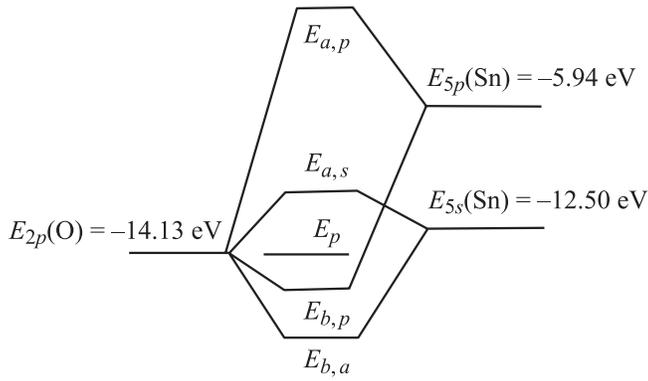


Рис. 3. Схема энергетических уровней SnO_6 .

энергий связывающих и разрыхляющих (антисвязывающих) орбиталей определяются соотношениями [9]

$$E_{b,i} = (\varepsilon_{5i,\text{Sn}} + \varepsilon_{2p,\text{O}})/2 - (V_{2,i}^2 + V_{3,i}^2)^{1/2},$$

$$E_{a,i} = (\varepsilon_{5i,\text{Sn}} + \varepsilon_{2p,\text{O}})/2 + (V_{2,i}^2 + V_{3,i}^2)^{1/2}, \quad (4)$$

где $i = s, p$; $E_{b,i}, E_{a,i}$ — энергии связывающих и разрыхляющих орбиталей; $\varepsilon_{5i,\text{Sn}}$ — энергии 5*s*- и 5*p*-состояний олова; $\varepsilon_{2p,\text{O}}$ — энергия 2*p*-состояния кислорода; $V_{3,i} = (\varepsilon_{5i,\text{Sn}} - \varepsilon_{2p,\text{O}})/2$ — энергия ионной связи; $V_{2,i} = \langle \psi_{i,\text{Sn}} | H | \psi_{p,\text{O}} \rangle$ — матричные элементы энергии ковалентной связи октаэдра SnO_6 . На кислороде имеется два заполненных *p*-состояния, которые не участвуют в σ -связях с оловом. Энергетические уровни октаэдра SnO_6 располагаются в следующем порядке: $E_s(\text{O}) < E_{b,s} < E_{b,p} < E_p(\text{O}) < E_{a,s} < E_{a,p}$ (рис. 3). По сравнению с чисто ионной моделью электронной структуры происходит возвращение электронов с кислорода на олово. Пустые в чисто ионной модели 5*s*- и 5*p*-состояния олова частично заполняются в молекулярных связывающих орбиталях. Эффективные числа валентных *s*- и *p*-электронов олова (или числа заполнения) N_s и N_p определяются вероятностью молекулярного электрона находиться вблизи ядра олова. В рассматриваемой модели электронной структуры [9]

$$N_s = 1 - \alpha_s, \quad N_p = 3(1 - \alpha_p), \quad (5)$$

где α_s и α_p — коэффициенты степени ионности, определяемые соотношениями

$$\alpha_i = V_{3,i}/(V_{3,i}^2 + V_{2,i}^2)^{1/2}. \quad (6)$$

Согласно [9], матричные элементы $V_{2,i} \sim d^{-2}$. Поскольку $V_{3,i} = (\varepsilon_{5i,\text{Sn}} - \varepsilon_{2p,\text{O}})/2 > 0$, под давлением при уменьшении d будут происходить увеличение расщепления между связывающими и разрыхляющими уровнями, равное $2V_{2,i}$ (см. (4)), и рост чисел заполнения N_s и N_p (электронное облако смещается к иону олова). Интересно отметить, что расчеты, проведенные с применением модели МО ЛКАО, показывают, что заряд иона олова в SnO_2 , изомерный сдвиг у которого близок к сдвигу

CaSnO_3 , равен ~ -2 , а не -4 , как должно быть для чисто ионной модели [4]. При увеличении межионных расстояний значения $V_{2,i}$ уменьшаются, $E_{b,i} \rightarrow \varepsilon_{2p,\text{O}}$; $E_{a,i} \rightarrow \varepsilon_{5i,\text{Sn}}$; $N_s, N_p \rightarrow 0$, т.е. валентные электроны олова переходят на кислород при распаде соединения.

Простая зависимость матричных элементов $V_{2,i}$ от длины связи d успешно использована для интерпретации и систематизации изомерных сдвигов по величине межионных расстояний в первой координационной сфере олова в большом числе двойных и тройных соединений [4]. В настоящей работе сделана попытка интерпретации барической зависимости изомерного сдвига олова, находящегося в кислородном октаэдрическом окружении, на основе описанной выше модели. Из общего выражения для плотности валентных электронов на ядре свободного иона олова [19]

$$\rho_{a,v}(0) = 0.76 + 53.80N_s - 0.94N_p - 5.00N_s^2 - 2.80N_sN_p \quad (7)$$

следует, что главный вклад в $\rho_{a,v}(0)$ вносят непосредственно *s*-электроны. Слагаемые, пропорциональные N_p , N_s^2 , N_sN_p , обусловлены механизмами экранировки. По абсолютной величине эффекты экранирования составляют меньше десятой доли прямого вклада 5*s*-электронов в $\rho_{a,v}(0)$.

Расчет изменения N_s , N_p и $\rho_{a,v}(0)$ при $P = 36$ ГПа с помощью (5)–(7), аналитических выражений из [4] и данных таблицы приводит к следующим результатам: $\partial N_s \sim 0.01$, $\partial N_p \sim 0.1$, $\partial \rho_{a,v}(0) \sim 0.1a_0^{-3}$. Вклады ∂N_s и ∂N_p в $\partial \rho_{a,v}(0)$ сравниваются по порядку величины. Значения $N_s = 0.77$ и $N_p = 1.23$, рассчитанные для SnO_2 в [4], использованы для оценки ∂N_s , ∂N_p , $\partial \rho_{a,v}(0)$ в CaSnO_3 при $P = 36$ ГПа, поскольку изомерные сдвиги этих двух соединений очень близки при нормальных условиях. Результат этой оценки приблизительно на порядок меньше (и противоположен по знаку) величины $\partial \rho_{a,v}(0) \sim -a_0^{-3}$, полученной непосредственно из наблюдаемого изменения изомерного сдвига $\partial \delta = -0.080 \pm 0.015$ мм/с при $P = 36$ ГПа.

Уменьшение $\rho_{a,v}(0)$ под давлением в рамках рассматриваемой модели электронной структуры SnO_6 может быть связано только с экранировкой *p*-электронами. Рассмотрим небольшие вариации параметров оценки $\partial \rho_{a,v}(0)$, которые проводились с целью попытки подгонки оценок $\partial \rho_{a,v}(0)$ к эксперименту. Расчет по линеаризованному варианту формулы (7), приведенному в [4], дает $\partial \rho_{a,v}(0) \sim 0.03a_0^{-3}$. Если пользоваться линеаризованными формулами также и для определения N_s и N_p [4], то $\partial N_s = 0.0088$, $\partial N_p = 0.11$, $\partial \rho_{a,v}(0) = -0.062a_0^{-3}$. Если для оценок принять значения атомных уровней энергии, рассчитанных методом Хартри–Фока [20], то $\partial \rho_{a,v}(0) = 0.11$. Проанализируем влияние на результат оценки $\partial \rho_{a,v}(0)$ небольших изменений матричных элементов $V_{2,i}$. Расчеты, приведенные в [4], не учитывают влияния изменения угла χ связей Sn–O–Sn на $V_{2,i}$, в то время как, например, $V_{2,s} = \eta_{sp\sigma} \hbar^2 \cos \chi / md^2$, где $\eta_{sp\sigma}$ — безразмерные коэффициенты, m — масса электрона [9].

Угол χ , который равен дополнительному до 180° углу между направлениями связей Sn–O–Sn, увеличивается при наклоне октаэдров и составляет $3/2\varphi$. Изменения $V_{2,s}$ при $P = 36$ ГПа обусловлены уменьшением размера кислородного октаэдра d и приблизительно на порядок превосходят изменения $V_{2,s}$, связанные с увеличением угла наклона φ октаэдров. Поэтому зависимостью $V_{2,s}$ от φ (или χ) можно пренебречь при оценке $\partial\rho_{a,v}(0)$. Оценим все же диапазон возможных вариаций угла χ . Из выражения (2) следует функциональная зависимость $\partial d(\partial\varphi)$. Если бы уменьшение объема элементарной ячейки на 12% при $P = 36$ ГПа происходило бы только за счет уменьшения размеров октаэдров, то $\partial d \sim 0.08$ Å, $\partial\varphi = 0$. С другой стороны, если бы размеры октаэдров не менялись, то $\partial\varphi \sim 8^\circ$, $\partial d = 0$. Предположим, что имеется неточность в определении ∂d на $\pm 10\%$ (от 0.06 до 0.07 Å). Этому соответствуют поправки на угол наклона октаэдров $\partial\varphi$ от 2.7 до 1.6° . Соответствующие отклонения для $V_{2,s}$, который равен ~ 0.1664 при нормальных условиях, под давлением $P = 36$ ГПа составят всего ~ 0.003 (или 1.7%). Из выражений (5), (6) следует, что $\partial N_s = (-\partial\alpha_s/\partial V_{2,s})\partial V_{2,s}$. Для $N_s = 0.77$ величина $\partial\alpha_s/\partial V_{2,s} = 0.236$, тогда $\partial N_s = 0.0007$, соответствующая поправка $\partial\rho_{a,v}(0) \sim 0.04$. Итак, попытки разумных изменений величин расчетных параметров не приводят к согласию оценок $\partial\rho_{a,v}(0)$ с экспериментом.

4. Заключение

Сравнительно простая модель электронной структуры соединений олова с халькогенидами, которая успешно использовалась для интерпретации изомерного сдвига в большом числе соединений олова при нормальных условиях [4], не позволяет проинтерпретировать барическую зависимость изомерного сдвига в CaSnO_3 . Отметим, что различие расстояний олова–халькогенид в соединениях достигает $\sim 15\%$ [4]. В то же время ∂d при $P = 36$ ГПа гораздо меньше и составляет $\sim 3\%$. Интерпретация барической зависимости изомерного сдвига, возможно по этой причине, требует рассмотрения более реалистичной модели электронной структуры CaSnO_3 . В рамках рассматриваемой модели электронной структуры можно, например, ввести небольшие деформации волновых функций олова, которые могут вызываться сближением с кислородным остовом. Эти изменения базисных волновых функций не приведут к существенному изменению величин энергий связывающих и разрыхляющих орбиталей, но позволят подогнать $\partial\rho_{a,v}(0)$ к экспериментальному значению.

Список литературы

- [1] B.B. Dunlop, G.M. Kalvius. In: Mossbauer Isomer Shifts / Eds G.J. Shenoy and F.E. Wagner. North-Holland, Amsterdam (1978). Ch. 2.
- [2] В.Н. Панюшкин. ФТТ **10**, 6, 1915 (1968).

- [3] D.L. Williamson. In: Mossbauer Isomer Shifts / Eds G.J. Shenoy and F.E. Wagner. North-Holland, Amsterdam (1978). Ch. 6b; P.A. Magill, N.L.D. Roberts. Phys. Rev. B **37**, 1, 399 (1988).
- [4] P.E. Lippens. Phys. Rev. B **60**, 7, 4576 (1999).
- [5] J. Terra, D. Guenzburger. J. Phys.: Cond. Matter **3**, 35, 6763 (1991); A. Svane, N.E. Christensen, C.O. Rodriguez, M. Methfessel. Phys. Rev. B **55**, 18, 12572 (1997).
- [6] A. Vegas, M. Vallet-Regi, J.M. Gonzalez-Calbet, M.A. Alario-Franco. Acta Cryst. B **42**, 167 (1986).
- [7] Е.Г. Фесенко. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. Атомиздат, М. (1972). 257 с.
- [8] J. Kung, R.J. Angel, N.L. Ross. Phys. Chem. Minerals **28**, 35 (2001).
- [9] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Мир, М. (1983). Т. 1. 381 с.
- [10] Фам Зуи Хиен, В.С. Шпинель, А.С. Висков, Ю.Н. Веничев. ЖЭТФ **44**, 6, 1889 (1963).
- [11] G.N. Stepanov, A.G. Gavriluk, I.S. Lubutin. High Pressure Science and Technology-1993. AIP Press (1994). P. 1841; А.Г. Гаврилюк, Г.Н. Степанов, И.С. Любутин. А.С. Степин, И.А. Троян, В.А. Сидоров, Б. Палаш, С. Стельмах, М. Винзеник. ЖЭТФ **117**, 2, 375 (2000).
- [12] Nat. Bur. Stand. (US), Monogr. **25**, 17, 18 (1980).
- [13] H.K. Mao, P.M. Bell, J.W. Shaner, D.J. Steinberg. J. Appl. Phys. **49**, 6, 3276 (1978).
- [14] Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. Госатомиздат, М. (1976). 1007 с.
- [15] A.M. Glazer. Acta Cryst. B **28**, 3384 (1972).
- [16] H.D. Megow. Proc. Phys. Soc. **58** (pt 2), 326, 133 (1946).
- [17] M. O'Keeffe, B.G. Hyde, Jan-Olov Bovin. Phys. Chem. Minerals **4**, 299 (1979).
- [18] N.L. Ross, R.J. Angel. Am. Mineral. **84**, 277 (1999).
- [19] P.A. Flinn. In: Mossbauer Isomer Shifts / Eds G.J. Shenoy and F.E. Wagner. North-Holland, Amsterdam (1978). Ch. 9a.
- [20] C.F. Fisher. Atomic Data **4**, 301 (1972).