

# Заряды атомов в решетках $R\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ , определенные методом сравнения экспериментальных и расчетных параметров ядерного квадрупольного взаимодействия

© В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, Н.П. Серегин, П.П. Серегин

Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 2 февраля 1999 г.)

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) и  $^{67}\text{Ga}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) определены параметры ядерного квадрупольного взаимодействия в узлах редкоземельных металлов и меди в решетках  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  ( $R = \text{Sm}, \text{Y}, \text{Er}$ ). В рамках модели точечных зарядов рассчитан тензор кристаллического градиента электрического поля во всех узлах указанных решеток. Сопоставление экспериментальных и расчетных параметров позволило установить, что дырки в решетках  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  локализованы преимущественно в позициях цепочечного кислорода.

Сравнение экспериментально определенных и рассчитанных параметров ядерного квадрупольного взаимодействия, описывающего взаимодействие электрического квадрупольного момента ядра-зонда с тензором градиента электрического поля (ГЭП) на ядре, позволяет определить заряды атомов кристаллической решетки. Наиболее наглядные результаты получаются, если такое сравнение проводится в случае "кристаллических" зондов (для таких зондов ГЭП создается преимущественно ионами кристаллической решетки). Именно поэтому для экспериментального определения параметров ядерного квадрупольного взаимодействия в узлах меди решеток высокотемпературных сверхпроводников нами был предложен и реализован метод эмиссионной мессбауэровской спектроскопии (ЭМС) на изотопе  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ): в этом случае кристаллический зонд  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  находится в узлах меди, а тензор ГЭП на ядрах  $^{67}\text{Zn}$ , целиком определяемый ионами кристаллической решетки, может быть рассчитан в рамках модели точечных зарядов [1]. Наиболее эффективно использование этого метода для решеток, имеющих несколько кристаллографически неэквивалентных положений для атомов меди, поскольку в этом случае оказывается возможным избежать проблем, связанных с неопределенностью коэффициента Штернхеймера для центров  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  [1]. В частности, такая ситуация возникает для высокотемпературных сверхпроводников  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  ( $R$  — редкоземельный металл (РЗМ) или иттрий), в структуре которых имеется две позиции меди  $\text{Cu}(1)$  и  $\text{Cu}(2)$ . Отметим, что для узлов РЗМ также возможно определение параметров ядерного квадрупольного взаимодействия на кристаллическом зонде  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  с использованием ЭМС на изотопе  $^{67}\text{Ga}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) [2]. Кроме того, соединение  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  было детально исследовано методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и ядерного квадрупольного резонанса на изотопах  $^{17}\text{O}$  [3] и  $^{63}\text{Cu}$  [4]. Все это позволяет расширить экспериментальное обоснование предлагаемой интерпретации данных эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{67}\text{Zn}$ .

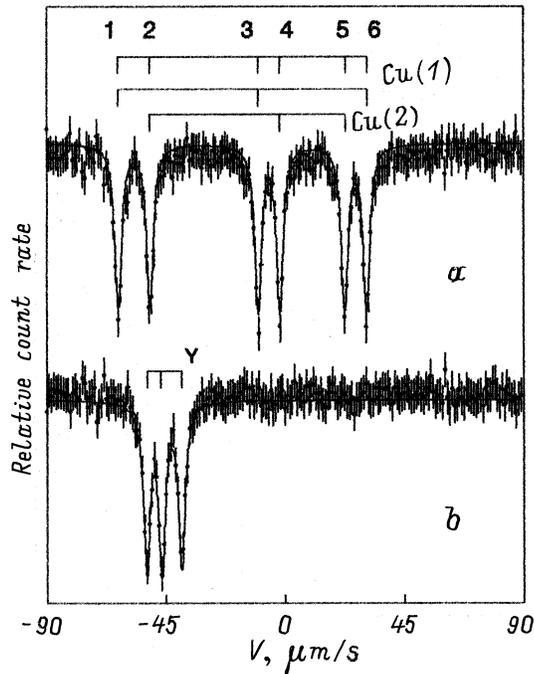
Цель настоящей работы заключалась в экспериментальном определении параметров ядерного квадрупольного взаимодействия в узлах меди и РЗМ решеток  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  методом ЭМС на изотопах  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) и  $^{67}\text{Ga}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ), расчете параметров тензора кристаллического ГЭП в этих узлах и получении информации о зарядовом состоянии атомов в указанных решетках на основе сравнения экспериментальных и рассчитанных параметров.

## 1. Методика эксперимента

Для исследований использовались керамические образцы состава  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_{8+x}$  ( $R = \text{Sm}, \text{Y}, \text{Er}$ ). Изотопы  $^{67}\text{Cu}$  и  $^{67}\text{Ga}$  вводились в керамику путем диффузионного легирования в атмосфере кислорода при  $700^\circ\text{C}$  в течение 2 часов. Аналогичная процедура для соединений  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  реализует вхождение атомов  $^{67}\text{Ga}$  в узлы РЗМ, а атомов  $^{67}\text{Cu}$  — в узлы  $\text{Cu}(1)$  и  $\text{Cu}(2)$  в соответствии с их естественной заселенностью [1,2]. Отметим, что контрольный отжиг образца  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  в аналогичных условиях не привел к изменению  $T_c \approx 80\text{ K}$ . Мессбауэровские спектры  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) и  $^{67}\text{Ga}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) снимались при 4.2 К с поглотителем  $^{67}\text{ZnS}$ .

## 2. Экспериментальные результаты

Мессбауэровские спектры  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) представляли собой наборы шести линий приблизительно равной интенсивности (рис. 1, а), и были разложены на два квадрупольных триплета одинаковой интенсивности. Выбор варианта разложения экспериментальных спектров на триплеты и идентификацию триплетов с центрами  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  в узлах  $\text{Cu}(1)$  и  $\text{Cu}(2)$  мы провели, исходя из того, что окружение  $\text{Cu}(2)$  в  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  схоже с окружением  $\text{Cu}(2)$  в  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Поэтому естественно было потребовать для узлов  $\text{Cu}(2)$  в  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  равенства нулю параметра асимметрии тензора ГЭП, как это наблюдается



**Рис. 1.** Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$  (a) и  $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$  (b) соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  при 4.2 К. Показано положение всех линий спектра  $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$  (они пронумерованы), а также положение компонент квадрупольных триплетов, отвечающих зонду  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  в узлах Cu(1), Cu(2) и Y.

для узлов Cu(2) в  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [1]. Оказалось, что этому требованию удовлетворяет только триплет (2–4–6), который и следует отнести к центрам  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  в узлах Cu(2) (рис. 1, a). Соответственно триплет (1–3–5) на рис. 1, a относится к центрам  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  в узлах Cu(1). Равенство интенсивностей двух триплетов соответствует равенству заселенностей узлов Cu(1) и Cu(2). Параметры ядерного квадрупольного взаимодействия для центров  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  в узлах Cu(1) и Cu(2) приведены в таблице.

Спектры  $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$  представляли собой квадрупольные триплеты (рис. 1, b), отвечающие единственному состоянию центра  $^{67}\text{Zn}^{2+}$ . Исходя из данных [2], мы предположили, что эти спектры соответствуют центрам  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  в узлах РЗМ. Параметры ядерного квадрупольного взаимодействия для центров  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  в узлах R представлены в таблице.

Параметры ЭМС  $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$  и  $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$

Соединение	Узел	$C(\text{Zn})$ , МГц	$\eta$
$\text{SmBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	Cu(1)	14.1 (2)	0.75 (5)
	Cu(2)	12.0 (2)	< 0.2
$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	Y	-2.5 (2)	0.30 (5)
	Cu(1)	14.3 (1)	0.70 (5)
	Cu(2)	12.3 (1)	< 0.2
$\text{ErBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	Cu(1)	14.4 (2)	0.68 (5)
	Cu(2)	12.2 (2)	< 0.2

### 3. Обсуждение экспериментальных результатов

Для определения атомных зарядов в узлах решеток  $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  необходимо провести сравнение экспериментально определенных и рассчитанных параметров ядерного квадрупольного взаимодействия для зонда  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  в узлах меди. В общем случае измеренная величина константы квадрупольного взаимодействия  $C$  представляет собой сумму двух членов

$$C = eQU_{zz} = eQ(1 - \gamma)V_{zz} + eQ(1 - R_0)W_{zz}, \quad (1)$$

где  $eQ$  — квадрупольный момент ядра-зонда,  $U_{zz}$ ,  $V_{zz}$  и  $W_{zz}$  — главные компоненты тензоров суммарного, кристаллического (создается ионами кристаллической решетки) и валентного (создается несферическими валентными электронами атома-зонда) ГЭП,  $\gamma$  и  $R_0$  — коэффициенты Штернхеймера атома-зонда.

Для зонда  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  вкладом в тензор суммарного ГЭП от валентных электронов можно пренебречь [1], тогда из (1) имеем

$$C(\text{Zn}) \approx eQ(1 - \gamma)V_{zz}. \quad (2)$$

Тензор кристаллического ГЭП был рассчитан в рамках модели точечных зарядов. Компоненты тензора кристаллического ГЭП подсчитывались по формулам

$$V_{pp} = \sum_k e_k^* \sum_i (1/r_{ki}^3) [(3p_{ki}^2/r_{ki}^2) - 1] = \sum_k e_k^* G_{ppk},$$

$$V_{pq} = \sum_k e_k^* \sum_i (3p_{ki}q_{ki}/r_{ki}^5) = \sum_k e_k^* G_{pqk}, \quad (3)$$

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  $30 \text{ \AA}$  (большой радиус суммирования не давал изменения в результатах). Использовались структурные данные [5], решетка представлялась в виде:  $\text{RBa}_2\text{Cu}(1)_2\text{Cu}(2)_2\text{O}(1)_2\text{O}(2)_2\text{O}(3)_2\text{O}(4)_2$ .

На рис. 2 приведена элементарная ячейка решетки  $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  с обозначением всех атомных узлов. Индексу суммирования  $k$  в (3) приписывались значения от 1 до 8 для подрешеток R, Ba, Cu(1), Cu(2), O(1), O(2), O(3) и O(4) соответственно.

Для определения зарядов атомов решеток  $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  по данным ЭМС  $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$  имеется система четырех уравнений [1]: уравнение для отношения констант квадрупольного взаимодействия для центров  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  в узлах Cu(1) и Cu(2)  $P_{34} = eQU_{zz3}/eQU_{zz4}$

$$\sum_k e_k^* [G_{zzk3} - P_{34}G_{zzk4}] = 0; \quad (4)$$

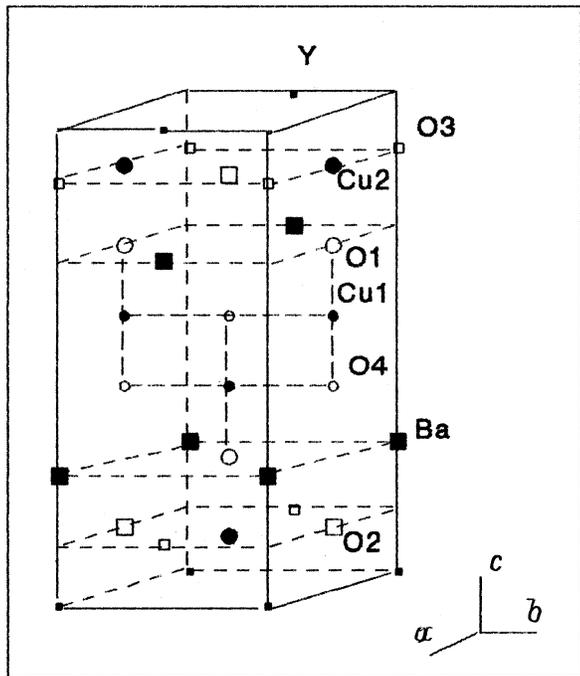


Рис. 2. Элементарная ячейка соединений  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  с обозначением позиций атомов.

уравнения для параметров асимметрии тензора ГЭП в узлах Cu(1)  $\eta_3$  и Cu(2)  $\eta_4$

$$\sum_k e_k^* [G_{xxk3} - G_{yyk3} - \eta_3 G_{zzk3}] = 0, \quad (5)$$

$$\sum_k e_k^* [G_{xxk4} - G_{yyk4} - \eta_4 G_{zzk4}] = 0; \quad (6)$$

уравнение электронейтральности

$$e_1^* + 2e_2^* + 2e_3^* + 2e_4^* + 2e_5^* + 2e_6^* + 2e_7^* + 2e_8^* = 0. \quad (7)$$

Все уравнения (4)–(7) однородные, поэтому составленная из них система может определить заряды атомов лишь в единицах заряда одного из них. В качестве такого заряда удобно выбрать заряд ионов R, который следует ожидать близким к их формальному химическому заряду ( $+3e$ ). Это подтверждается данными мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{155}\text{Gd}$ , согласно которым в структуре  $\text{Gd}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  атомы гадолиния оказываются трехвалентными [6].

Уравнений (4)–(7) недостаточно для определения зарядов атомов семи подрешеток. Однако, учитывая, что коэффициенты перед зарядами анионов на порядок или больше превосходят коэффициенты перед зарядами катионов, система (4)–(7) позволяет определить заряды анионов с точностью до малых поправок, зависящих от зарядов катионов. Мы сделали ряд допущений относительно зарядов катионов: отношение зарядов атомов R и Ba равно 3:2 (это следует из традиционных химических соотношений для валентных состояний РЗМ и

бария в их соединениях); заряды атомов Ba и O(1) должны быть равны по абсолютной величине (для соблюдения электронейтральности слоев Ba–O в решетке); отношение зарядов Cu(1) и Cu(2) может варьироваться от 1:3 до 3:1 (в согласии с возможными валентными состояниями меди).

Кроме того, следует иметь в виду, что исходя из симметрии локального окружения для узлов Cu(2) ось z тензора кристаллического ГЭП должна совпадать с кристаллографической осью c и согласно нашим измерениям,  $V_{zz4} > 0$ . Для узлов Cu(1) можно выделить две области, в которых выполняются экспериментальные условия  $\eta_3 \approx 0.7$  и  $V_{zz3} > 0$ : область A вблизи  $e_5^*/e_8^* \approx 1.5$  (где  $|V_{bb3}| < |V_{cc3}|$ ) и область B вблизи  $e_5^*/e_8^* \approx 0.3$  (где  $|V_{bb3}| > |V_{cc3}|$ ).

В соответствии с этими предположениями существует два набора  $e_k^*$ , удовлетворяющих экспериментальным значениям  $P_{34}$ ,  $\eta_3$  и  $\eta_4$ . Если исходить из предположения стандартных валентностей атомов R, Ba и Cu ( $e_1^* = 3$ ,  $e_2^* = 2$ ,  $e_3^* = 2$ ,  $e_4^* = 2$ ), то для области A получим

$$\begin{aligned} e_5^* &= -2.025, & e_6^* &= -2.035, \\ e_7^* &= -1.986, & e_8^* &= -1.454, \end{aligned} \quad (A1)$$

для области B получим

$$\begin{aligned} e_5^* &= -0.715, & e_6^* &= -2.076, \\ e_7^* &= -2.031, & e_8^* &= -2.678 \end{aligned} \quad (B1)$$

(все заряды даны в единицах заряда электрона).

Необходимы независимые критерии выбора между решениями типа A и B. Для соединений  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  в качестве таких критериев в работе [1] мы использовали данные ЯМР  $^{17}\text{O}$ . Поскольку для  $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  также имеются данные ЯМР  $^{17}\text{O}$  [3], то можно попытаться использовать эти данные в качестве критерия отбора физически обоснованных решений.

Анализ решения A1 показывает, что атомы O(1), O(2) и O(3) имеют эффективные заряды, соответствующие почти заполненным валентным оболочкам кислорода, т.е. ГЭП на ядрах  $^{17}\text{O}$  в узлах O(1), O(2) и O(3) должен создаваться ионами кристаллической решетки. Следовательно, уравнения (4)–(6) для области A могут быть дополнены тремя уравнениями типа (4)–(6), составленными для любой пары узлов O(1) и O(2), O(1) и O(3), O(2) и O(3)

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

$$\sum_k e_k^* [G_{xxkm} - G_{yykm} - \eta_m G_{zzkm}] = 0, \quad (9)$$

$$\sum_k e_k^* [G_{zzkl} - P_{lm} G_{zzkm}] = 0, \quad (10)$$

где индексы l и m нумеруют узлы кислорода, к которым относятся данные ЯМР  $^{17}\text{O}$  [3], и могут иметь значения 5

и 6, 5 и 7, 6 и 7 для указанных выше пар узлов;  $\eta_m$  и  $\eta_i$  — экспериментальные значения параметров асимметрии тензора ГЭП;  $P_{lm} = eQU_{z1}/eQU_{z2m}$  — отношение экспериментальных констант квадрупольного взаимодействия для  $^{17}\text{O}$  в соответствующих узлах.

Согласно модели B1, близкой к заполненной должна быть валентная оболочка ионов кислорода в узлах O(2), O(3) и O(4). Следовательно, для области B уравнения (8)–(10) могут быть записаны для пар узлов O(2) и O(3), O(2) и O(4), O(3) и O(4).

Таким образом, для определения семи неизвестных ( $e_2^* - e_8^*$ ) имеется система из семи уравнений (4)–(10) (заряд атомов  $R$  принимается равным  $+3e$ ). При вычислении коэффициентов этой системы учитывалось, что главные оси тензоров кристаллического ГЭП для узлов O(1), O(2), O(3) и O(4), имеющих заполненные оболочки, должны совпадать с кристаллографическими осями  $c, b, a, b$  [3]. Оси  $x$  и  $y$  тензора ГЭП были выбраны совпадающими с кристаллографическими осями  $b$  и  $a, c$  и  $a, c$  и  $b, c$  и  $a$  для узлов O(1), O(2), O(3) и O(4) соответственно [3]. Неопределенность знака  $eQU_{zz}$  для  $^{17}\text{O}$  приводила к необходимости подставлять в уравнения (8)–(10) значения  $P_{lm}$  как с положительными, так и с отрицательными знаками. Как не имеющие физического смысла отбрасывались решения, для которых получались отрицательный заряд катионов или положительный заряд анионов.

Однако для всех приемлемых в физическом отношении решений из областей A и B при задании шести экспериментальных параметров для остальных параметров обнаруживаются существенные различия между расчетными и экспериментальными величинами. Кроме того, зарядовые состояния зондов  $^{17}\text{O}$ , данные ЯМР для которых были использованы в системе уравнений (4)–(10), оказались противоречащими исходному предположению о кристалличности этих зондов, а зарядовое состояние атомов бария всегда существенно отличалось от традиционного значения  $+2$ . Все это свидетельствует о невозможности использовать данные ЯМР  $^{17}\text{O}$  для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  в качестве критерия выбора между решениями типа A и B.

Можно попытаться в качестве критериев выбора между решениями типа A и B использовать корреляционные соотношения, установленные между данными ЭМС  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) и ЯМР  $^{63}\text{Cu}$  для узлов меди в решетках металлоксида меди. На рис. 3, a приведена диаграмма  $C(\text{Cu}) - C(\text{Zn})$ , построенная в [7] по измеренным с помощью ЯМР  $^{63}\text{Cu}$  значениям константы квадрупольного взаимодействия  $C(\text{Cu})$  для зонда  $^{63}\text{Cu}$  и по измеренным методом ЭМС  $C(\text{Zn})$  для зонда  $^{67}\text{Zn}$  в узлах меди одних и тех же металлоксида меди. Оказалось, что большая часть данных укладывается на прямую

$$C(\text{Cu}) = 197 - 11.3C(\text{Zn}), \quad (11)$$

где  $C(\text{Cu})$  и  $C(\text{Zn})$  даны в МГц.

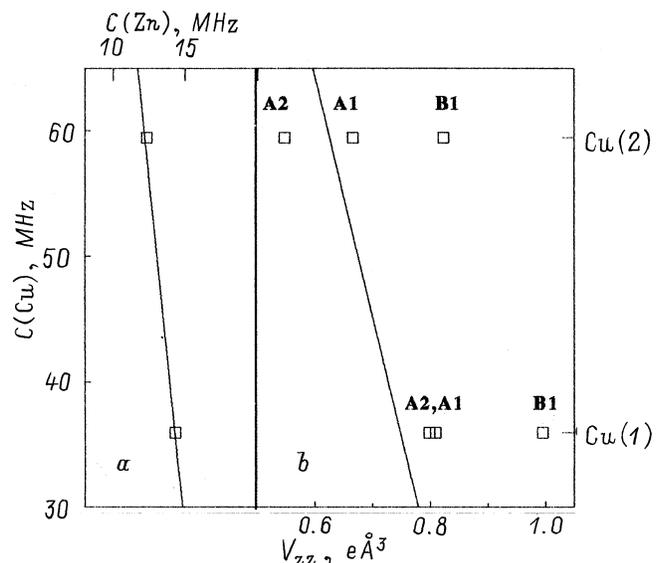


Рис. 3. Диаграммы  $C(\text{Cu}) - C(\text{Zn})$  (a) и  $C(\text{Cu}) - V_{zz}$  (b) для металлоксида меди. Точками нанесены данные для узлов Cu(1) и Cu(2) в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ . Индексы A1, A2 и B1 обозначают модели зарядового распределения, использованные при расчетах  $V_{zz}$ .

Эта линейная зависимость является следствием постоянства валентного вклада в ГЭП для центров  $^{63}\text{Cu}^{2+}$  в различных металлоксидах меди. Основная причина отклонения от прямой (11) — отличие валентности меди от  $+2$ . Кроме того, в [7] показано, что между величинами  $C(\text{Cu})$  и  $V_{zz}$  существует соотношение

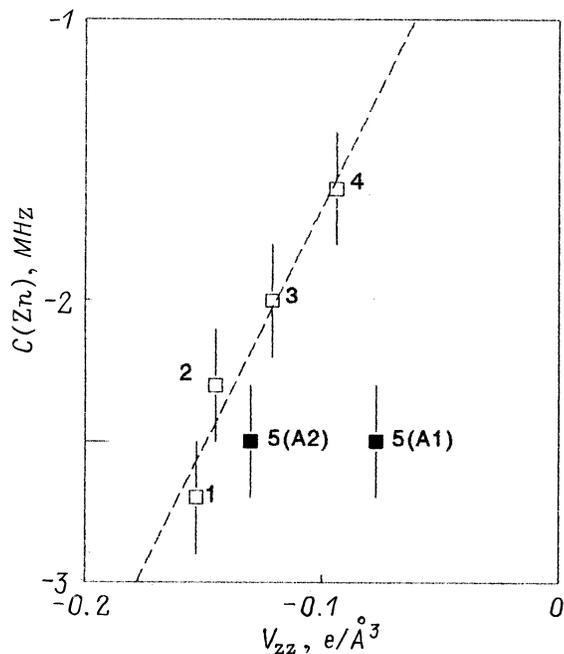
$$C(\text{Cu}) = 179 - 191.4V_{zz}, \quad (12)$$

где  $V_{zz}$  — рассчитанные главные компоненты тензора кристаллического ГЭП  $V_{zz}$  для позиций меди, в которых методом ЯМР  $^{63}\text{Cu}$  измерены  $C(\text{Cu})$ .

Диаграмма  $C(\text{Cu}) - V_{zz}$  представлена на рис. 3, b и для нее существует еще одна причина отклонения от прямой (11) — неправильный расчет тензора кристаллического ГЭП из-за несовершенства выбора зарядов атомов. Поэтому положение точек на диаграммах  $C(\text{Cu}) - C(\text{Zn})$  и  $C(\text{Cu}) - V_{zz}$ , отвечающих одинаковой позиции меди, можно использовать для отбора возможных вариантов распределения зарядов в решетке.

На рис. 3, a представлены узлы Cu(1) и Cu(2) в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  (данные ЯМР  $^{63}\text{Cu}$  взяты из [4]). Видно, что обе точки удовлетворительно укладываются на прямую (11), подтверждая двухвалентность меди в решетке  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ . Точки узлов Cu(1) и Cu(2), для которых  $V_{zz}$  рассчитаны по модели A1, находятся вблизи прямой (11) на рис. 3, b, тогда как расчет по модели B1 приводит к существенному отклонению обеих точек от прямой (12). Очевидно, этот факт может служить подтверждением справедливости модели A1.

В работе [2] была обнаружена линейная зависимость между величинами  $C(\text{Zn})$ , определенными в узлах РЗМ решеток  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  методом ЭМС  $^{67}\text{Ga}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ), и глав-



**Рис. 4.** Диаграмма  $C(\text{Zn}) - V_{zz}$  для узлов РЗМ соединений  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (1),  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (2),  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (3),  $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (4) и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  (5). Индексы A1 и A2 обозначают модели зарядового распределения, использованные при расчетах  $V_{zz}$ . Данные для  $\text{RbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  взяты из [2].

ной компонентой тензора кристаллического ГЭП в узлах РЗМ  $V_{zz}$ , рассчитанной в рамках модели точечных зарядов. Эта линейная зависимость является следствием "кристалличности" зонда  $^{67}\text{Zn}^{2+}$ . Как видно из рис. 4, точка, соответствующая соединению  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ , выпадает из этой зависимости (в последнем случае расчет  $V_{zz}$  проводился для модели A1).

Имеющееся отклонение означает необходимость внесения поправок в модель A1 распределения зарядов по узлам решетки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ . Для требуемого увеличения  $V_{zz}$  необходимо разместить в подрешетках O(2) и O(3) дырки. Поскольку в решетках типа  $\text{RbBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  неизвестны независимые источники дырок, то мы перераспределили заряды между подрешетками O(1), O(2), O(3) и Cu(1) (оставляя  $e_1^* = 3$ ,  $e_2^* = 2$ ,  $e_4^* = 2$ ) и в итоге получили

$$\begin{aligned} e_3^* &= 1.85, & e_5^* &= -2.15, & e_6^* &= -1.9, \\ e_7^* &= -1.85, & e_8^* &= -1.45. \end{aligned} \quad (\text{A2})$$

Как видно из рис. 4, для модели A2 имеется удовлетворительное согласие с зависимостью  $C(\text{Zn}) - V_{zz}$ . Отметим, что модель A2 практически не изменяет положение точки Cu(1) на рис. 3, b, однако несколько смещает точку Cu(2), хотя последнее смещение оказывается в разумных пределах.

Существенное отличие эффективных зарядов всех атомов кислорода от  $-2e$  в модели A2 объясняет невоз-

можность использования данных ЯМР на изотопе  $^{17}\text{O}$  для решения системы уравнений (3)–(9), требующей "кристалличности" кислородного зонда.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 97-02-16216).

## Список литературы

- [1] V.F. Masterov, P.P. Seregin, F.S. Nasreдинov, N.P. Seregin, M.A. Sagatov. *Phys. Stat. Sol. (b)* **196**, 11 (1996).
- [2] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, Н.П. Серегин, П.П. Серегин. *ФТТ* **38**, 1986 (1996).
- [3] I. Mangelschots, M. Mali, J. Roos, D. Brinkmann, S. Rusiecki, J. Karpinski, E. Kaldis. *Physica* **C194**, 277 (1992).
- [4] D. Brinkmann. *Z. Naturforsch.* **45a**, 393 (1990).
- [5] D.E. Morris, J.H. Nickel, J.Y.T. Wei, N.G. Asml, J.S. Scott, J.E. Post, P.J. Heanly, D.R. Veblen, R.M. Hazen. *Phys. Rev.* **B39**, 7347 (1989).
- [6] H.J. Bornemann, D.E. Morris, C. Steinleitner, G. Czjzek. *Phys. Rev.* **B44**, 12 567 (1991).
- [7] P.P. Seregin, V.F. Masterov, F.S. Nasreдинov, N.P. Seregin. *Phys. Stat. Sol. (b)* **201**, 269 (1997).