

Туннелирование $6s^2$ -электронов в PbO и Bi_2O_3 : XANES-спектроскопия и DFT-расчеты

С. П. Габуда⁺¹⁾, С. Г. Козлова⁺, С. Б. Эренбург^{+*}, Н. В. Бауск^{+*}, Р. Л. Давидович[△], В. В. Зырянов[□],
Ю. М. Юхин[□]

⁺ Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

^{*} Институт ядерной физики им. Г. И. Будкера Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

[△] Институт химии ДВО РАН, 690022 Владивосток, Россия

[□] Институт химии твердого тела Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 29 мая 2002 г.

По результатам XANES-спектроскопии и DFT-расчетов обнаружены аномальные электронные переходы $2p_{2/3} \rightarrow 6s_{1/2}$ в оксидах свинца(II) и висмута(III) и показано, что найденные переходы могут быть связаны с эффектом туннелирования внешних $6s^2$ -электронов.

PACS: 61.10.Lx

Одной из нерешенных проблем физики конденсированного состояния является механизм необычных структурных искажений и понижения симметрии ряда оксидов тяжелых p -элементов, находящихся в низших степенях окисления [1, 2]. В частности, монооксид свинца PbO, в отличие от большинства соединений типа АВ с простой кубической структурой NaCl или CsCl, кристаллизуется в форме двух более низкосимметричных модификаций α -PbO и β -PbO [3]. Понижение симметрии PbO связывается с некоторым изменением состояния внешнего ($6s^2$) электронного слоя ионов Pb^{2+} , однако механизм этого изменения остался невыясненным [1, 2]. В настоящей работе мы исследовали особенности электронного строения ионов Pb^{2+} по результатам анализа тонкой структуры края рентгеновской абсорбции (XANES). Для сравнения, аналогичное исследование выполнено для соединений висмута. Результаты измерений сопоставлены с данными расчетов, проведенных с помощью методов теории функционала плотности (DFT).

Эксперименты по измерению XANES-спектров проводили в Центре синхротронного излучения накопителя ВЭПП-3 (ИЯФ СО РАН) на станции EXAFS. Режим работы накопителя во время измерений: энергия 2.00 ГэВ; ток 50–100 мА. В качестве мониторирующего детектора использовали ионизационную камеру с Ag/He наполнением. В качестве двухкристального монохроматора использовался монокристалл кремния (плоскость {111}). Съемку спектров пропускания про-

водили на образцах, прессованных с инертным наполнителем (целлюлозой). Описание методик получения и анализа образцов α -PbO, β -PbO и β -PbO₂ (структурного типа рутила) содержится в [4]; синтез и свойства кубического смешанно-валентного оксида $\text{BiO}_2 (= \text{Bi}^{\text{III}}\text{Bi}^{\text{V}}\text{O}_4)$ структурного типа флюорита (CaF_2) описаны в [5]; оксид $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3$ марки х.ч. Для сравнения исследовали также структурно близкие к α -PbO соединения BiOCl (х.ч.) и PbClF , полученных взаимодействием в водном растворе эквивалентных количеств $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, NH_4Cl и NH_4F . В качестве стандарта использовались металлические свинец и висмут. Все расчеты проводили методами DFT с помощью программного комплекса ADF с учетом релятивистских поправок нулевого порядка (ZORA) [6].

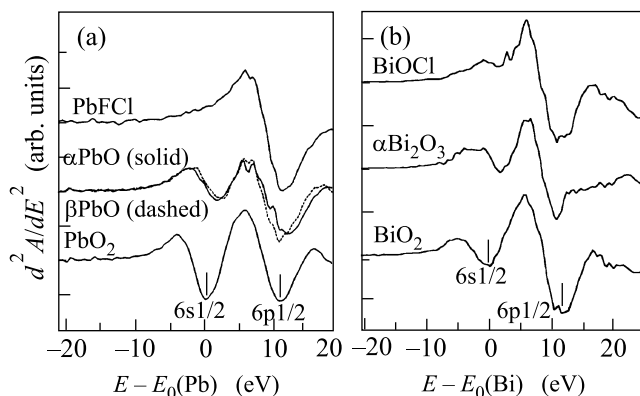
Изучалась тонкая структура $L(3)$ -края рентгеновской абсорбции, связанной с возбуждением электронных дипольных переходов с глубокого уровня $2p_{3/2}$ на незаполненные верхние уровни энергии. Для металлических Pb и Bi край рентгеновской абсорбции соответствует разрешенным переходам на уровни $6d_{5/2}$ и $7s_{1/2}$, причем табулированные значения энергий края поглощения равны $\text{Pb}^0L(3) = 13.034$ кэВ, и $\text{Bi}^0L(3) = 13.418$ кэВ [7]. При переходе к соединениям двух- и четырехвалентного свинца основной пик края поглощения закономерно смещается в сторону более высоких энергий на 13 и 11 эВ, соответственно, при этом в области меньших энергий возникает тонкая структура. Более четко тонкая структура края поглощения видна на вторых производных кривых $L(3)$ -края рентгеновской абсорбции соединений двухвалентного свинца и PbO_2 (ри-

¹⁾ gabuda@casper.che.nsk.su

Расчетные и экспериментальные значения разностей энергий для уровней $6s_{1/2}$, $6p_{1/2}$, $6d_{5/2}$ и $7s_{1/2}$
(все величины в эВ)

| Ион, атом | $\Delta E(6s_{1/2} - 6p_{1/2})$ | | $\Delta E(6s_{1/2} - 6d_{5/2})$ | | $\Delta E(6s_{1/2} - 7s_{1/2})$ | |
|------------------|---------------------------------|-------------|---------------------------------|-------------|---------------------------------|-------------|
| | расчет | эксперимент | расчет | эксперимент | расчет | эксперимент |
| Pb ⁴⁺ | 10.36 | 10.5±0.5 | 26.91 | 27±2 | 27.22 | 27±2 |
| Pb ²⁺ | 8.72 | 8.5±0.5 | 21.68 | 20±2 | 19.87 | 20±2 |
| Pb ⁰ | 7.29 | – | 15.18 | – | 13.45 | – |
| Bi ⁵⁺ | 11.72 | 12±0.5 | 31.52 | 30±2 | 32.94 | 30±2 |
| Bi ³⁺ | 10.16 | 8±0.5 | 25.29 | 25±2 | 24.94 | 25±2 |
| Bi ⁰ | 8.33 | – | 17.99 | – | 16.18 | – |

сунк (а)). Полностью аналогичные результаты получены для соединений висмута (рисунок (б)).



Вторые производные PbL3 (а) и BiL3 (б) края рентгеновской абсорбции оксидов свинца и висмута, а также PbFCl и BiOCl. Вертикальные линии указывают пики поглощения, отнесенные к электронным переходам $2p_{3/2} \rightarrow 6s_{1/2}$ и $2p_{3/2} \rightarrow 6p_{1/2}$

Для отнесения компонент полученной тонкой структуры к конкретным электронным переходам были рассчитаны энергии переходов ΔE для атомов и ионов Pb и Bi: $\Delta E[\text{Pb}^0(2p_{3/2} \rightarrow 6d_{5/2})] = 12.9036$ кэВ и $\Delta E[\text{Pb}^0(2p_{3/2} \rightarrow s_{1/2})] = 12.9018$ кэВ, что менее чем на 1% отличается от экспериментального значения $\text{Pb}^0 L(3) = 13.034$ кэВ. Аналогичные расчеты для висмута дали значения $\Delta E[\text{Bi}^0(2p_{3/2} \rightarrow 6d_{5/2})] = 13.2866$ кэВ и $\Delta E[\text{Bi}^0(2p_{3/2} \rightarrow 7s_{1/2})] = 13.2948$ кэВ, что также близко к экспериментальному значению $\text{Bi}^0 L(3) = 13.418$ кэВ. В таблице приведены расчетные и измеренные значения энергетических интервалов, относящихся к тонкой структуре края рентгеновской абсорбции в изучавшихся системах.

Исходя из хорошего согласия рассчитанных и экспериментальных значений $\Delta E(6s_{1/2} - 6p_{1/2})$ можно заключить, что наблюдаемая тонкая структура $L(3)$ -края рентгеновской абсорбции PbO_2 и BiO_2 может быть объяснена за счет возбуждения электрон-

ных дипольных переходов $2p_{3/2} \rightarrow 6s_{1/2}$ и $2p_{3/2} \rightarrow 6p_{1/2}$ для ионов Pb^{4+} и Bi^{5+} . Первый из этих переходов является разрешенным, тогда как второй переход разрешен только по внутреннему квантовому числу ($\Delta j = \pm 1$), но запрещен по правилу $\Delta l = \pm 1$. Возможно, что причиной снятия данного запрета в рассматриваемых системах является влияние сильного спин-орбитального взаимодействия. Можно отметить также, что уменьшение амплитуды перехода $2p_{3/2} \rightarrow 6s_{1/2}$ для BiO_2 (по сравнению с таким же переходом для PbO_2) объясняется за счет двукратного уменьшения числа ионов, для которых могут наблюдаться переходы $2p_{3/2} \rightarrow 6s_{1/2}$. Таковыми являются только ионы Bi^{5+} (электронная конфигурация $5d^{10}$), тогда как для ионов Bi^{3+} (электронная конфигурация $5d^{10}6s^2$) подобные переходы наблюдаться не могут, поскольку у них уровень $6s^2$ заполнен.

Точно так же для ионов Pb^{2+} (электронная конфигурация $5d^{10}6s^2$) переходы $2p_{3/2} \rightarrow 6s_{1/2}$ не должны наблюдаться. Однако ожидаемое поведение рентгеновской абсорбции наблюдается лишь для PbFCl (рисунок (а)), а также для других соединений двухвалентного свинца [PbSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и др.] с искаженной структурой, для которых не зарегистрировано никаких особенностей в окрестности перехода $2p_{3/2} \rightarrow 6s_{1/2}$. В то же время, для оксидов α -PbO, β -PbO (рисунок (а)) и α -Bi₂O₃ (рисунок (б)) в окрестности перехода $2p_{3/2} \rightarrow 6s_{1/2}$ наблюдается рентгеновская абсорбция, которая физически не может иметь места для свободных ионов с заполненным $6s^2$ состоянием. Также неожиданно, что для ионов Bi^{3+} в BiOCl в окрестности перехода $2p_{3/2} \rightarrow 6s_{1/2}$ наблюдается слабый пик поглощения, хотя это соединение полностью аналогично PbFCl по его кристаллической и электронной структуре.

Возникновение аномальной рентгеновской абсорбции и переходов $2p_{3/2} \rightarrow 6s_{1/2}$ для ионов с электронными конфигурациями $5d^{10}6s^2$ указывает на существенное изменение электронного строения этих ионов в оксидах, обусловленное, например, образованием

химических связей. Однако проводившиеся детальные зонные расчеты подобных связей не обнаружили [1, 2]. Альтернативный механизм изменения электронного строения ионов Pb^{2+} и Bi^{3+} может быть связан с конечной вероятностью туннелирования $6s^2$ -электронов сквозь потенциальный барьер и с формированием виртуального уровня энергии [8]. Вследствие конечной прозрачности потенциального барьера, обеспечивающего локализацию $6s^2$ -электронов, имеет место туннельное расщепление уровня энергии, соответствующего волновой функции $\Psi_{LP}(6s^2)$. Порядок величины расщепления можно оценить [9] с помощью соотношения $\delta E \sim k(\hbar^2/mD^2)$, где k – коэффициент относительной прозрачности барьера, \hbar – постоянная Планка, m – масса электрона и D равно расстоянию туннельного переноса (для α - PbO это расстояние равно $D_{Pb-Pb} = 3.83 \text{ \AA}$ [3]). Таким образом, эффект туннельного переноса электронов $6s^2$ -пар приводит к возникновению близко расположенного возбужденного (незаселенного) уровня $\Psi(6s_{1/2})'$, что позволяет наблюдать электронные переходы $2p_{3/2} \rightarrow (6s_{1/2})'$.

Подтверждением предложенного механизма возникновения аномальных электронных переходов $2p_{3/2} \rightarrow 6s_{1/2}$ в оксидах может быть известная зависимость величины коэффициента относительной прозрачности барьера от напряженности электрического поля, действующего на атомы и ионы [10]. Это поле достигает максимальной величины именно в бинарных оксидах, в которых зарядовое распределение ближайшего окружения катионов резко асимметрично: катионы сгруппированы в двойные слои в α - PbO и β - PbO , а в α - Bi_2O_3 – в катионные пары [3], а отрицательно заряженные анионы O^{2-} расположены на внешней стороне слоев и пар. С другой стороны, в $PbFCl$ ионы Pb^{2+} расположены в центрах квадратных пирамид, образованных 4 однозарядными ионами F^- и одним Cl^- в вершине. Подобное расположение приводит к относительно более симметричному распределению отрицательно заряженных ионов в окружении Pb^{2+} и к уменьшенной величине электрического поля в месте локализации центрального иона. В изоструктурном $BiOCl$ ионы Bi^{3+} располагаются в центрах таких же квадратных пирамид, но образованных 4 двухзарядными ионами O^{2-} и одним Cl^- . По проведенной грубой оценке, в данном случае электрическое поле на ионах Bi^{3+} по величине

является промежуточным между полем на ионах Pb^{2+} в $PbFCl$ и значениями электрических полей на катионах Pb^{2+} и Bi^{3+} в бинарных оксидах, где эти поля максимальны по величине. Таким образом, интенсивность аномальных электронных переходов $2p_{3/2} \rightarrow 6s_{1/2}$ для ионов Pb^{2+} и Bi^{3+} грубо коррелирует с величиной электрического поля в местах расположения этих ионов в соединениях свинца(II) и висмута(III), что подтверждает взаимосвязь этих переходов с туннелированием $6s^2$ -электронов.

В заключение следует отметить, что туннелирование $6s^2$ -электронов и образование виртуальных уровней энергии сопровождается понижением энергии системы на величину порядка $\delta E \sim k(\hbar^2/mD^2)$. На качественном уровне такое понижение энергии может быть достаточным для стабилизации искаженных ионных группировок и понижения симметрии оксидов $Pb(II)$ и $Bi(III)$ и других близких по электронной структуре кристаллов. Однако для количественного описания обнаруженного механизма понижения симметрии ионных кристаллов необходимо более полное рассмотрение с учетом смешанного характера $6s^2$ -состояний ионов, находящихся под воздействием сильного поля. Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 02-03-32816).

1. G. Watson, S. C. Parker, and G. Kresse, *Phys. Rev.* **B59**, 8481 (1999).
2. H. Terpsta, R. A. deGroot, and C. Haas, *Phys. Rev.* **B52**, 11690 (1995).
3. A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th Ed. Clarendon, Oxford, 1984.
4. В. В. Зырянов, А. А. Гусев, *Неорганич. материалы* **37**, 323 (2001).
5. А. Н. Романов, Д. П. Шашкин, Е. В. Хаула, *Журн. Неорг. Химии* **45**, 570 (2000).
6. *Amsterdam Density Functional program*, Release 2000.02; Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands, 2000.
7. *XAFS Database International XAFS Society*, <http://ixs.csrii.iit.edu/database>; <http://www.csrii.iit.edu/periodic-table.html>.
8. Дж. Займан, *Вычисление блоховских функций*, М.: Мир, 1973.
9. S. Flugge, *Practical quantum mechanics I*, Task 20, Springer, Berlin, 1971.
10. Н. Б. Делоне, В. П. Крайнов, *УФН* **168**, 531 (1998).