

## О ЗНАКЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЗАРЯДОВОГО РАДИУСА ЯДРА $\text{Sn}^{II9}$

Л.М.Крижанский, Б.И.Рогозов, Г.В.Попов

В работах [1,2] в результате анализа экспериментальных данных по химическим сдвигам ( $\delta$ ) в месбауэровских спектрах поглощения тетрагалогенидов олова было определено, что относительное изменение зарядового радиуса ядра  $\text{Sn}^{II9}$  при переходе из основного в первое возбужденное состояние положительно, т.е.  $\Delta R/R > 0$ .

Позднее в работах [3-5] при более тщательном рассмотрении вопроса о знаке изменения зарядового радиуса ядра  $\text{Sn}^{II9}$  было показано, что принятое в [1,2] допущение о 1) 100%-ной ионности соединения  $\text{SnF}_4$  и 2) о решающем влиянии на электронную плотность на ядре только внешних  $s$ -электронов, по-видимому, не обосновано. При этом авторы на базе данных о тетрагалогенидах олова сделали вывод, что для  $\text{Sn}^{II9}$   $\Delta R/R < 0$ .

Нами исследовалось методом Я.Г.Р. - спектроскопии поведение твердых растворов  $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$  в области перехода из параэлектрического в сегнетоэлектрическое состояние. Из анализа данных по температурной зависимости химического сдвига в спектрах поглощения таких твердых растворов в области перехода и сравнением их с аналогичными данными для  $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_3$  [6] также можно сделать заключение о знаке изменения зарядового радиуса ядра  $\text{Sn}^{II9}$ .

Работа проводилась на установке, описанной в работе Крижанского и Круглова [7]. Источником являлась двуокись олова. Температура поглотителя менялась от комнатной до  $-170^\circ\text{C}$  и поддерживалась в течение опыта с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

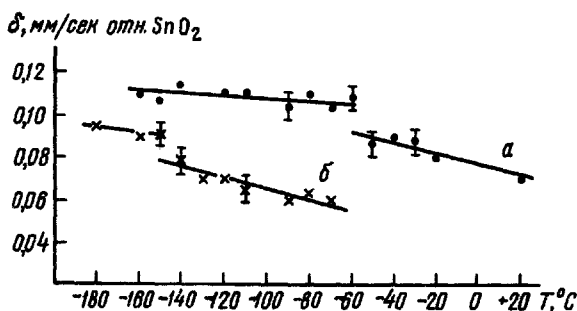
Температурная зависимость химического сдвига в спектрах исследованных соединений показана на рисунке. При температурах выше

$-60^{\circ}\text{C}$  (а) и  $-150^{\circ}\text{C}$  (б) соответствующие твердые растворы находятся в параэлектрической фазе, принадлежащей к кубической centrosимметричной точечной группе  $m\bar{3}m$  (структура типа перовскита).

В этой фазе сдвиг центра тяжести линии поглощения линейно зависит от температуры с коэффициентом наклона  $(3,0 \pm 1) \cdot 10^{-4} \frac{\text{мм/сек}}{\text{град}}$ .

Эта зависимость легко объясняется температурным смещением вследствие квадратического эффекта Доплера. Однако при температурах  $-60^{\circ}$  (а) и  $-150^{\circ}\text{C}$  (б) имеет место разрыв непрерывности и происходит скачок в величине химического сдвига. Наличие скачков в температурной зависимости  $\delta$  не может быть объяснено температурным смещением и должно быть интерпретировано как следствие структурных (фазовых) изменений в исследуемом образце.

В данном случае изменение химического сдвига может быть вызвано искажением элементарной ячейки и связанного с ним изменения длины и углов связей при сегнетоэлектрическом фазовом переходе [8].



Зависимость сдвига центра тяжести линии резонансного поглощения от температуры:  
 а — для  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,8}, \text{Sn}_{0,2})\text{O}_3$ , б — для  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,7}, \text{Sn}_{0,3})\text{O}_3$

Данные для  $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_3$  (также имеющей структуру перовскита) показывают, что структурные изменения при переходе в сегнетоэлектрическую фазу приводят к увеличению электронной плотности на ядре Fe.

Поскольку в обоих случаях характер искажения решетки определяется основной компонентой —  $\text{BaTiO}_3$ , а  $\text{BaFeO}_3$  и  $\text{BaSnO}_3$

являются лишь небольшой частью твердого раствора, можно принять, что при сегнетоэлектрическом переходе имеет место увеличение электронной плотности также и на ядре  $\text{Sn}^{II}$ . Из рисунка видно, что переход из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу сопровождается увеличением (относительно  $\text{SnO}_2$ ) химического сдвига линии поглощения. Тогда из формулы

$$\delta = \text{const} \left\{ |\psi(0)|_{\text{полн}}^2 - |\psi(0)|_{\text{учм}}^2 \right\} \frac{\Delta R}{R}$$

следует, что для  $\text{Sn}^{II}$   $\Delta R/R < 0$ , в согласии с работами [3-5].

Авторы приносят глубокую благодарность В.А.Бокову за предоставление образцов и полезные обсуждения и А.Н.Переведенцеву за помощь в работе.

Поступило в редакцию

5 марта 1966 г.

#### Литература

- [1] В.С.Шпинель, В.А.Бржханов, Н.Н.Делягин. ЖЭТФ, 41, 1767, 1961.
- [2] A.J.F. Boyle, D.S.Bunbury, C.Edwards. Proc. Phys.Soc., 79, 416, 1962.
- [3] V.I.Goldanskij, E.F.Makarov. Phys.Lett., 14, III, 1965.
- [4] Н.Б.Берсукер, В.И.Гольданский, Е.Ф. Макаров. ЖЭТФ, 49, 669, 1965.
- [5] V.A.Belyakov. Phys. Lett., 17, 1965.
- [6] W.G.Bhide, M.S. Multani, Phys.Rev., 139A, 1983, 1965.
- [7] Л.М.Крижанский, Е.М.Круглов. ЖЭТФ, 43, 2050, 1962.
- [8] H.D.Megaw. Acta Cryst., 5, 739, 1952; 7, 187, 1954.

---

Т06211. Подписано к печати 12/IV-1966г. Тираж 985 экз. Зак. 133/644  
 Формат бумаги 70 x 108 1/16. Печ. л. 2,5+1 вкл. Бум. л. 1,25. Уч.-изд. л. 2,4

Офсетное производство 3-й типографии издательства "Наука"  
 Москва, Армянский пер., 2