Math-Net.Ru
All Russian mathematical portal

N. S. Ibraimov, R. N. Kuz'min, Isomeric chemical shifts in the case of tin alloys with *d*-metals, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1965, Volume 165, Number 3, 518–519

https://www.mathnet.ru/eng/dan31839

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you have read and agreed to these terms of use
https://www.mathnet.ru/eng/agreement

Download details:
IP: 18.97.14.85
December 16, 2025, 14:43:56

Доклады Академии наук СССР
1965. Том 165, № 3

УДК 539

ФИЗИКА

Н. С. ИБРАИМОВ, Р. Н. КУЗЬМИН

ИЗОМЕРНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ДЛЯ СПЛАВОВ ОЛОВА С *d*-МЕТАЛЛАМИ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 22 VII 1965)

Величина изомерного химического сдвига δ легко определяется по относительному положению мёссбауэровских линий поглотителя и источника. Эта величина пропорциональна изменению плотности электронов в области ядра $|\psi(0)|^2$ в атомах поглотителя по сравнению с атомами источника и изменению радиуса ядра при переходе от основного к возбужденному состоянию. Таким образом, получаемая информация относится как к ядру, так и к распределению электронов в твердом теле. Столь важные свойства δ привели к потребности систематизации величин изомерных химических сдвигов. Например, В. И. Гольданским [1] изомерные химические сдвиги соединений олова и железа были расположены на числовой оси; часто δ представляется в зависимости от электроотрицательности [1–3] или степени ионности связи, имеются корреляции с приведенной характеристикой $\theta_0^2 m_0$ [4] и т. д.

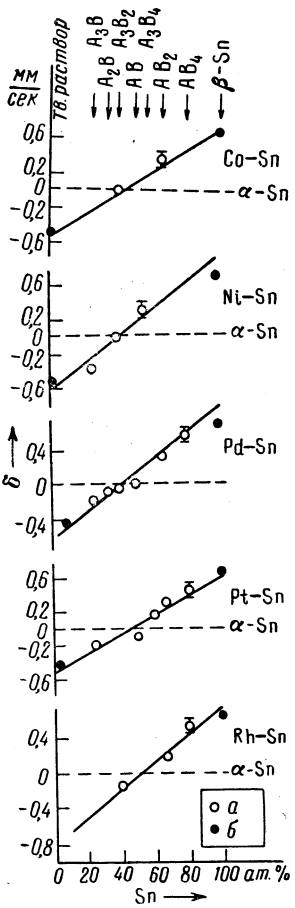

Рис. 1

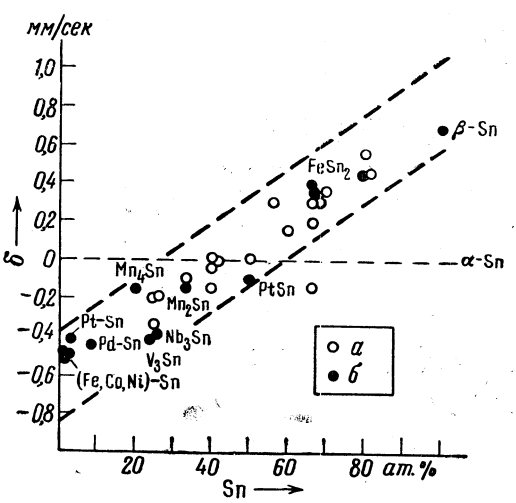

Рис. 2

Рис. 1. Иллюстрация линейной зависимости δ(*C*) в системах: Co — Sn, Ni — Sn, Pd — Sn, Pt — Sn, Rh — Sn. *а* — наши измерения, *б* — литературные данные

Рис. 2. Экспериментальные значения δ(*C*) для сплавов олова *d*-металлами для одного и того же состава имеют близкие значения. *а* — наши измерения, *б* — литературные данные

Нами было проведено исследование мёссбауэровских спектров для ряда соединений сплавов олова с элементами VIII группы: Co, Ni, Rh, Pd, Pt. Фазы идентифицировались рентгенографически; на эффект Мёссбауэра исследовались только те соединения, у которых наблюдалось полное соответствие с литературными данными ([5]). Полученные экспериментальные значения изомерных химических сдвигов δ были расположены для каждой бинарной системы в зависимости от атомной концентрации C олова в сплаве. Зависимость $\delta(C)$ оказалась близкой к линейной (см. рис. 1). Для системы Pd — Sn такая зависимость нами была обнаружена ранее ([4]). На рис. 2 сведены все наши экспериментальные результаты, дополненные литературными данными, взятыми из обзорной работы ([1]). Расположение экспериментальных точек $\delta(C)$ в узкой полосе отражает одинаковую природу химической связи исследованных сплавов. Таким образом, установленная в этой работе линейная зависимость изомерного химического сдвига от атомной концентрации является, по-видимому, универсальной, по крайней мере для металлических систем олова с d-металлами.

Этот результат легко объяснить. При образовании твердого тела валентные $5s$-электроны олова уже не связаны на орбитах свободного атома, а заполняют состояния всего кристалла. Для малых концентраций олова наиболее вероятен переход валентных электронов в полосу проводимости сплава, что соответствует «размазыванию» их волновых функций по всему кристаллу. По мере увеличения в сплаве концентрации атомов олова начинают проявляться их индивидуальные свойства, что приводит к образованию соединений с определяющим влиянием атомов олова на химическую связь. Соответственно с этим процессом происходит линейное изменение электронной плотности на ядре олова в зависимости от атомной концентрации сплава.

Предложенная нами в работе ([6]) нормировка волновой функции $|\psi_s(0)|^2$ подтверждается найденной общей закономерностью, но необходимо помнить, что ее применение возможно только для металлов и сплавов, в которых кристаллические решетки приближаются к плотным упаковкам, а коллективные свойства электронов наиболее выражены.

При рассмотрении неметаллических соединений олова нужно учитывать при анализе изомерных химических сдвигов атомно-кристаллическое строение соединений и в первую очередь межатомные расстояния и координацию. Для сложных соединений с направленной химической связью при одном и том же валентном состоянии атомов олова плотность $|\psi(0)|^2$ может оказаться различной из-за неодинакового перемещения энергетических уровней глубоко лежащих s-электронов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
21 VII 1965

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. И. Гольданский, Эффект Мёссбауэра и его применение в химии, 1963. [2] В. И. Гольданский, Г. М. Городинский, ДАН, 147, 127 (1962). [3] В. А. Брюханов, Н. Н. Делягин, Ю. Каган, ЖЭТФ, 46, 825 (1964). [4] Н. С. Ибраимов, Р. Н. Кузьмин, ЖЭТФ, 48, 103 (1965). [5] М. Хансен, К. Андерко, Структуры двойных сплавов, 1962.