

# 共价和极化对 $^{119}\text{Sn}$ 、 $^{129}\text{I}$ 穆斯堡尔谱位移的影响

高发明\*

(燕山大学材料化工学院, 秦皇岛 066004)

摘要: 利用化学键的介电理论研究了 $^{119}\text{Sn}$ 、 $^{129}\text{I}$  穆斯堡尔谱同质异能位移, 发现由共价性  $f_c^\mu$  和极化率  $\alpha_L^\mu$  定义的化学环境因子  $h$  与穆斯堡尔谱同质异能位移  $\delta$  存在线性关系:  $\delta = \delta_0 + bh$ ,  $h = (\sum_{\mu} \alpha_L^\mu f_c^\mu)^2$ 。

关键词: 同质异能位移; 共价性; 极化率; 线性关系

中图分类号: O641.13, O481.4 文献标识码: A

## 1 引言

固体中穆斯堡尔谱的同质异能位移是指在不同化学环境中, 共振吸收谱的形心有一个相对位移, 也称“化学位移”。它是由于核电荷与侵入核体积内的 s 电子电荷间发生静电相互作用引起的。这样就能够使我们从同质异能位移的测量中得到很多化学信息。人们对 $^{119}\text{Sn}$ 和 $^{129}\text{I}$ 的同质异能位移机理研究较早, 分别建立了泡令电负性与 $^{119}\text{Sn}$ 的同质异能位移关系和 5p 轨道电子空穴数与 $^{129}\text{I}$ 的同质异能位移线性关系<sup>[1]</sup>, 前者较为粗略, 后者关系较好。尽管如此, 到目前为止还没有统一的化学键模型能够解释各种元素同质异能位移的变化趋势<sup>[1]</sup>。我们在研究光谱的红移<sup>[2]</sup>现象时, 曾利用 Phillips 离子性的电介质模型<sup>[3]</sup>得到很好的结果。本文拟利用这种化学键模型给出 $^{119}\text{Sn}$ 和 $^{129}\text{I}$ 的同质异能位移的统一说明。

## 2 化学键理论公式<sup>[4]</sup>

在 PV 理论中, 按下式将平均能隙  $E_g^\mu$  分成同极能隙  $E_h^\mu$  和异极能隙  $C^\mu$ :

$$(E_g^\mu)^2 = (E_h^\mu)^2 + (C^\mu)^2 \quad (1)$$

$$E_h^\mu = 39.74(d^\mu)^{0.48} \quad (2)$$

$$C^\mu = 14.4b^\mu \exp(-k_s^\mu r_0^\mu) [Z_A^\mu - nZ_B^\mu] / r_0^\mu \quad (3)$$

$$r_0^\mu = d^\mu / 2$$

$$f_t^\mu = \left( \frac{C^\mu}{E_g^\mu} \right)^2 \quad (4)$$

$$f_c^\mu = \left( \frac{E_h^\mu}{E_g^\mu} \right)^2 \quad (5)$$

\* E-mail: cxy@ysu.edu.cn

其中,  $f_i^\mu$  和  $f_c^\mu$  分别为  $\mu$  键的离子性和共价性,  $d^\mu$  为键长,  $\exp(-k_s^\mu r_0^\mu)$  为 Thomas - Fermi 屏蔽因子,  $Z_A^\mu$ 、 $Z_B^\mu$  为 A、B 原子在  $\mu$  键中的有效价电子,  $b^\mu$  为结构因子, 且:

$$b^\mu = \beta (N_c^\mu)^\gamma \quad (6)$$

其中,  $N_c^\mu$  为平均配位数;  $\beta$  为待定参数, 由介电常数  $\epsilon$  拟合而得。

$$\chi^\mu = (\eta \Omega_p^\mu)^\gamma / 4\pi (E_g^\mu)^\gamma \quad (7)$$

$$\epsilon^\mu = 1 + \chi^\mu \quad (8)$$

其中,  $\Omega_p^\mu$  为等离子体频率。一些晶体化学键参数的计算结果列于表 1 和表 2, 其中未知折射率的晶体采用同构物质的  $\beta$  值进行计算。

表 1 二元晶体化学键参数

Table 1 Chemical bond parameters of the crystal

| Crystal                  | SnCl <sub>4</sub> | SnBr <sub>4</sub> | SnI <sub>4</sub> | GeI <sub>4</sub> | SiI <sub>4</sub> | PbS   | SnO <sub>2</sub> |
|--------------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|-------|------------------|
| Structure <sup>[5]</sup> | SnBr <sub>4</sub> | SnBr <sub>4</sub> | SnI <sub>4</sub> | SnI <sub>4</sub> | SnI <sub>4</sub> | NaCl  | TiO <sub>2</sub> |
| Ref.[ 6 ]                | 1.512             |                   | 2.106            |                  |                  | 4.1   | 2.0              |
| $d^\mu$                  | 2.280             | 2.41              | 2.69             | 2.60             | 2.40             | 2.968 | 2.052            |
| $V_b^{\mu*}$             | 40.540            | 48.741            | 57.77            | 54.542           | 54.135           | 8.716 | 5.958            |
| $N_c^\mu$                | 8/5               | 8/5               | 8/5              | 8/5              | 8/5              | 6     | 4                |
| $E_h^\mu$                | 5.149             | 4.486             | 3.415            | 3.716            | 4.532            | 2.676 | 6.684            |
| $C^\mu$                  | 12.160            | 10.841            | 7.048            | 7.772            | 10.239           | 2.896 | 12.697           |
| $f_c^\mu$                | 0.152             | 0.146             | 0.188            | 0.186            | 0.164            | 0.477 | 0.217            |
| $\chi^\mu$               | 1.290             | 1.60              | 3.44             | 2.828            | 1.342            | 15.81 | 3.0              |
| $\beta$                  | 0.168             | 0.168             | 0.15             | 0.15             | 0.15             | 0.04  | 0.0816           |

\* The volume of  $\mu$  bond<sup>[4]</sup>.

表 2 多元晶体化学键参数

Table 2 Chemical bond parameters of the crystal

|                                  | Ref <sup>[6]</sup> | Bond type          | $d^\mu$ | $V_b^\mu$ | $E_h^\mu$ | $C^\mu$ | $f_c^\mu$ | $\chi^\mu$ | $\beta$ |
|----------------------------------|--------------------|--------------------|---------|-----------|-----------|---------|-----------|------------|---------|
| K <sub>2</sub> GeF <sub>6</sub>  | 1.382              | KF <sub>12/6</sub> | 2.902   | 5.046     | 2.830     | 16.082  | 0.030     | 0.040      | 0.0915  |
|                                  |                    | GeF <sub>6/5</sub> | 1.792   | 1.185     | 9.325     | 45.347  | 0.041     | 2.823      |         |
| Cs <sub>2</sub> SnF <sub>6</sub> |                    | KF <sub>12/6</sub> | 3.147   | 6.819     | 2.314     | 13.386  | 0.029     | 0.460      | 0.0915  |
|                                  |                    | SnF <sub>6/5</sub> | 1.952   | 1.627     | 7.566     | 37.531  | 0.039     | 3.185      |         |

### 3 化学键参数与同质异能位移 $\delta$ 的关系

从化学原理上讲, 穆斯堡尔谱同质异能位移是由于化学环境造成的, 我们只要引进一个能够表征局域化学环境的量, 就可以研究这种同质异能位移。在我们对光谱红移现象的研究中, 已经建立了一个表征化学环境的因子  $h^{[2,7]}$ :

$$h = \left( \sum_{\mu} \alpha_L^\mu f_c^\mu \right)^{1/2} \quad (9)$$

式中,  $f_c^\mu$  为  $\mu$  键的共价性;  $\alpha_L^\mu$  为  $\mu$  键中配体的键极化率, 它可由配体离子电子极化率的实验平均值  $\alpha_B$  求得:  $\alpha_L^\mu = \alpha_B / N_B$ ,  $N_B$  为阴离子的配位数。一些晶体  $h$  的计算结果列于表 3, 我们作  $\delta \sim h$  图, 如图 1、2, 发现它们之间也存在一种线性关系:

$$\delta = \delta_0 + bh \tag{10}$$

这里,  $b$  为斜率, 是  $\text{Sn}^{4+}$  和  $\text{I}^-$  的内禀参量。当  $h = 0$  时,  $\delta = \delta_0$ , 为自由离子状态;  $\delta_0$  为裸离子  $\text{Sn}^{4+}$  和  $\text{I}^-$  的同质异能位移, 我们不难拟合出:

$$\text{Sn}^{4+} \quad \delta = -0.69 + 1.14h \tag{11}$$

$$\text{I}^- \quad \delta = -0.85 + 0.59h \tag{12}$$

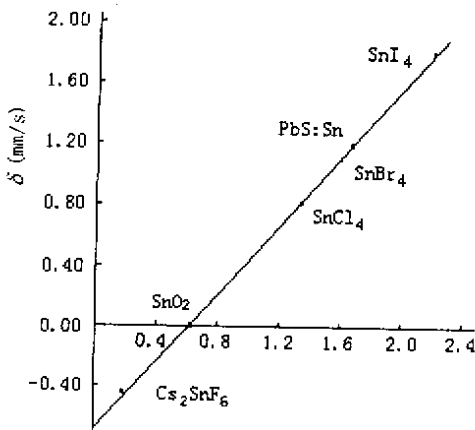


图 1  $\text{Sn}^{4+}$  的同质异能位移  $\beta$  和  $h$

Fig.1 Mossbauer isomer shift  $\beta$  and  $h$  of  $\text{Sn}^{4+}$

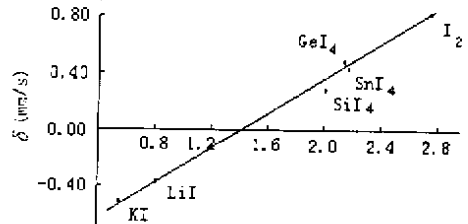


图 2  $\text{I}^-$  的同质异能位移  $\delta$  和  $h$

Fig.2 Mossbauer isomer shifts and  $h$  of  $\text{I}^-$

表 3 晶体中  $h$  的值

Table 3  $h$  values of the crystals

|                  | $\text{Cs}_2\text{SnF}_6$ | $\text{SnO}_2$      | $\text{SnCl}_4$ | $\text{SnBr}_4$ | $\text{PbS:Sn}$     | $\text{SnI}_4$     |
|------------------|---------------------------|---------------------|-----------------|-----------------|---------------------|--------------------|
| $f_c^\mu$        | 0.039                     | 0.217               | 0.152           | 0.146           | 0.477               | 0.188              |
| $\alpha_B^{[8]}$ | 0.759                     | 0.9                 | 2.974           | 4.13            | 5.591               | 6.199              |
| $h$              | 0.188                     | 0.625               | 1.345           | 1.559           | 1.633               | 2.159              |
| $\delta^{[11]}$  | -0.44                     | 0.00                | 0.80            | 1.10            | 1.18 <sup>[9]</sup> | 1.80               |
|                  | KI                        | LiI                 | $\text{SiI}_4$  | $\text{GeI}_4$  | $\text{SnI}_4$      | $\text{I}_2$       |
| $f_c^\mu$        | 0.05 <sup>[3]</sup>       | 0.11 <sup>[3]</sup> | 0.164           | 0.186           | 0.188               | 1.00               |
| $\alpha_B^{[8]}$ | 6.199                     | 6.199               | 6.199           | 6.199           | 6.199               | 7.584 <sup>b</sup> |
| $h$              | 0.557                     | 0.820               | 2.016           | 2.148           | 2.159               | 2.754              |
| $\delta^{[11]}$  | -0.51                     | -0.38               | 0.26            | 0.48            | 0.43                | 0.82               |

a. Relative to  $\text{SnO}_2$ . b. The value calculated by author. c. Relative to  $\text{ZnTe}$ .

### 4 讨论

对于  $\text{Sn}^{4+}$  裸离子, 它的同质异能位移是由于  $1s$ 、 $2s$ 、 $3s$ 、 $4s$  电子云对核的侵入产生的。在化合物中, 由于共价成键的作用, 将有部分  $5s$  电子仍作用在  $\text{Sn}$  上, 这样随着共价性的增加, 波函数  $\Psi_{5s}(0)$  也将增大, 由于  $\text{Sn}$  的  $\Delta R/R$  是正值, 就会表现出  $\delta$  增大, 另一方面, 由于极化影响  $5s$  电子云分布形状, 极化越大, 电子云在键方向上密度越大, 从而使  $\Psi_{5s}(0)$  增大,  $\delta$  增大。图 1

中反应出这种变化趋势。

对于  $I^-$  裸离子, 它的同质异能位移是由于  $1s$ 、 $2s$ 、 $3s$ 、 $4s$ 、 $5s$  电子云对核的侵入产生的。化学键对它的影响是通过  $5p$  电子对  $5s$  电子的屏蔽作用发生的。在实际化合物当中, 由于共价成键的作用  $I^-$  只能部分夺得一个  $5p$  电子, 随着共价性的增大, 该  $5p$  电子在  $I^-$  上的几率减少, 同时它对  $5s$  电子的屏蔽减少, 使得  $\Psi_{5s}(0)$  增大。由于  $^{129}I$  的  $\Delta R/R$  是正值, 同质异能位移  $\delta$  会增大。

我们从图 1、2 中可以看出,  $\delta$  随着  $h$  的变化, 斜率大, 变化较快, 而  $^{129}I$  相对变化比较缓。这反映出两者的化学键对同质异能位移影响机理有所不同, 前者是一种直接影响, 即通过改变价电子壳层中  $s$  电子的布局产生的; 后者属间接影响, 即通过  $5p$  电子对  $5s$  电子的屏蔽作用产生的。

值得一提的是  $^{119}Sn$  的  $\delta$  变化顺序与电子云扩大效应相同, 这一点在文献中都已指出<sup>[1,10]</sup>, 我们的计算给出了很好的说明。

## 5 结 论

决定离子同质异能位移的主要因素是化学键的共价性和配位离子的极化率, 我们定义的化学环境因子能够很好地表征同质异能位移的变化, 给出了计算  $Sn^{4+}$ 、 $I^-$  同质异能位移的方法, 说明了  $^{119}Sn$  同质异能位移与电子云扩大效应相同变化顺序的原因。

## 参 考 文 献

- [1] Ma Ruzhang, Xu Yingting. Mossbauer Spectroscopy(穆斯堡尔谱学), Science press (科学出版社), Beijing(北京), 1998
- [2] Gao F M Zhang S Y. *J. Chem. Phys. Solids*, 1997, **58**: 1991
- [3] Phillips J C. *Mod. Rev. Phys.*, 1970, **42**: 317
- [4] Zhang Siyuan(张思远). *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), 1991, **4**: 109
- [5] Wyckoff R W G. *Crystal Structures*, New York, Interscience, 1963
- [6] Weast R C, Astle M J, Beyer W H. *Handbook Chem. Phys.* 69th ed, Florida, CRC. Press, 1989
- [7] Gao Faming(高发明), Zhang Siyuan(张思远). *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), 1993, **6**: 321
- [8] Tessman J R, Kahn A H, Shockley Y. *Phys. Rev.*, 1953, **92**: 890
- [9] Nasredinov F S, Prokfeva L V. *Sov. Phys. Solid State*, 1985, **26**: 522
- [10] Gibb T. C. *Principles of Mossbauer Spectroscopy*, London, Chapman and Hall, 1976

# Influence of Susceptibilities and Covalency on $Sn^{4+}$ and $I^-$ Mossbauer isomer shifts

Gao Faming

(Yanshan University, Qinghuangdao, 066004)

**Abstract** By using the chemical bond theory of dielectric description, the  $Sn^{4+}$ ,  $I^-$  Mossbauer isomer shifts is studied. A linear relationship between the isomer shifts and the chemical surrounding factor  $h$  defined by the covalency of chemical bond  $f_c^\mu$  and the polarizabilite of ligand bond volume  $\alpha_L^\mu$  is achieved:  $\delta = \delta_0 + bh$ ,  $h = (\sum_{\mu} \alpha_L^\mu f_c^\mu)^{1/2}$ .

**Key word** Mossbauer isomer shift, Covalency, Polarizabilite, Linear relationship