

ФТТ

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

ТОМ
16

ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ЛЕНИНГРАД 1974

На рис. 2 приведены ЭС для Be, Mg, Ca, Sr, Ba и W, полученные при $E_p = 50$ эв. Заметные особенности, наблюдаемые на ЭС, можно объяснить

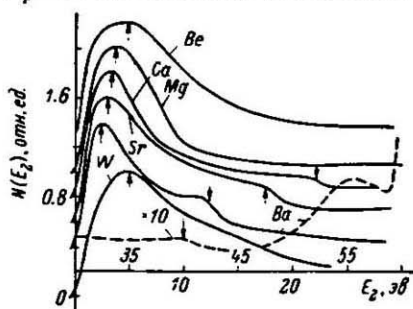


Рис. 2. Распределение ИВЭ при $E_p = 50$ эв, нормированные на максимум ЭС.

Каждая кривая сдвинута относительно предыдущей вверх на 0.2. Верхняя шкала по оси абсцисс соответствует части ЭС для Ba при $E_p = 60$ эв (штриховая кривая). Значения E_{2m} (эв) для Be, Mg, Ca, Sr, Ba, W составляют 4.8, 3.0, 3.4, 3.5, 2.4, 5.0 соответственно.

ведены в таблице. Видно, что все наблюдаемые Оже-пики соответствуют процессу iVV [6], при этом энергия E_2^* приблизительно равна разности E_A работы выхода и $e\varphi$. Оже-пики такого типа для Be и Mg приходятся на область больших энергий E_2 [6, 7].

Положение атомных уровней и Оже-пики

Элемент	E_2^* , эв	Атомные уровни	E_A , эв	$e\varphi$, эв	Оже-переход
Ca	22.2	M_2, M_3	25.4	3.0	$M_{2,3}VV$
Sr	17.5	N_2, N_3	19.9	2.5	$N_{2,3}VV$
Ba	12.3, 40	O_2, O_3, O_1	14.6, 16.6, 39.1	2.5	$O_{2,3}VV, O_1VV$

Л и т е р а т у р а

- [1] И. М. Броштейн, Б. С. Фрайман. Вторичная электронная эмиссия. «Наука», М., 1969.
- [2] С. И. Артамонов, Б. Б. Болотов, М. В. Кремков. Изв. АН СССР, сер. физ., 37, 2495, 1973.
- [3] G. H. Nagrower. Phys. Rev., 104, 52, 1956.
- [4] J. A. Bearden, A. F. Burr. Rev. Mod. Phys., 39, 125, 1967.
- [5] E. N. Sickafus. Surf. Sci., 36, 472, 1973.
- [6] M. Suleman, E. B. Pattinson. Surf. Sci., 35, 75, 1973.
- [7] D. M. Zehner, N. Barbullesco, L. H. Jenkins. Surf. Sci., 34, 385, 1973.

Ленинградский государственный педагогический институт им. А. И. Герцена

Поступило в Редакцию 29 мая 1974 г.

ЭПР ИОНОВ Cu^{2+} И V^{4+} В Н-ФОРМЕ Nb_2O_5

В. С. Грукин, В. А. Иоффе, И. Б. Патрина,
Р. М. Рахманкулов, Д. К. Торопов, А. М. Зиятдинов

Nb_2O_5 кристаллизуется в большом числе различных структурных модификаций, поэтому является удобным объектом для исследования электронного строения различных структурных типов одного и того же вещества. Нами уже исследовались спектры ЭПР ионов V^{4+} в низкотемпературной В-форме Nb_2O_5 [1]. В настоящей статье мы сообщаем об исследовании спектров ЭПР ионов Cu^{2+} ($3d^9$) и V^{4+} ($3d^1$) в высокотемпературной Н-форме Nb_2O_5 .

Структура $H-Nb_2O_5$ описывается пространственной группой $P 2$, угол моноклинности $\beta=120^\circ$ [2]. Она построена из блоков октаэдров типа ReO_3 двух различных размеров (3×4 , 3×5). При соединении этих блоков образуются тетраэдрические пустоты, наполовину заполненные атомами Nb. Элементарная ячейка содержит 14 формульных единиц Nb_2O_5 , 27 атомов Nb имеют октаэдрическую координацию и один — тетраэдрическую.

Монокристаллы $H-Nb_2O_5$ с примесями меди и ванадия (0.5% по синтезу) получены методом Вернейля.

Спектры ЭПР исследовались на спектрометре JES-ME-3 (100 кгц), $\lambda \sim 3.2$ см при $T \sim 300^\circ K$.

Спектр иона Cu^{2+} в $H-Nb_2O_5$ описывается спин-гамильтонианом осевой симметрии с константами

$$S = \frac{1}{2}, \quad I = \frac{3}{2},$$

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= 2.174, & A &= 195 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \\ g_{\perp} &= 2.046, & B &= 24 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \\ & & Q' &\approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}; \end{aligned}$$

ось z направлена вдоль моноклинной оси b , линии отдельных изотопов меди не разрешаются. Волновая функция основного состояния [3] имеет вид

$$0.999 |x^2 - y^2\rangle + 0.020 |xy\rangle + 0.024 |xz\rangle + 0.024 |yz\rangle.$$

В таблице приведены параметры κ (примесь S -состояния), $P = 2g_N \beta_N \beta_N \times \langle r^{-3} \rangle$ и константы спин-орбитальной связи $\lambda_{кр}$ иона Cu^{2+} в $H-Nb_2O_5$, а также положение уровней верхнего триплетта; оценка проводилась по обычным формулам теории возмущений во втором порядке [4].

Спектр ЭПР монокристаллов $H-Nb_2O_5$ с примесью ванадия состоит из двух сигналов, налагающихся друг на друга. Первый, с хорошо разрешенной СТС из восьми линий, описывается спин-гамильтонианом ромбической симметрии с константами

$$S = \frac{1}{2}, \quad I = \frac{7}{2},$$

$$\begin{aligned} g_z &= 1.918, & A_z &= 160.4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \\ g_x &= 1.965, & A_x &= 56.9 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \\ g_y &= 1.971, & A_y &= 52.5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \end{aligned}$$

ось z совпадает с моноклинной осью b . Установить ориентацию двух других осей относительно кристаллографических не удалось из-за плохой огранки кристаллов.

Расчет волновой функции основного состояния по формулам [5] приводит к виду

$$0.965 |x^2 - y^2\rangle + 0.020 |3z^2 - r^2\rangle - 0.020 |xy\rangle + 0.017 |yz\rangle - 0.014 |zx\rangle.$$

Константы κ , P , $\lambda_{кр}$, E_i для иона V^{4+} в $H-Nb_2O_5$ также приведены в таблице.

Значения параметров κ и P , $\lambda_{кр}$, E_i (см⁻¹)

	κ	P	$\lambda_{кр}$	E_i
$H-Nb_2O_5: Cu^{2+}$	0.33	$276 \cdot 10^{-4}$	640	$\left\{ \begin{array}{l} E_{yx, zx} \approx 30\,000 \\ E_{xy} \approx 27\,000 \end{array} \right.$
$H-Nb_2O_5: V^{4+}$	0.72	$115 \cdot 10^{-4}$	167	$\left\{ \begin{array}{l} E_{xy} \approx 15\,800 \\ E_{xz} \approx 11\,700 \\ E_{yz} \approx 9\,800 \end{array} \right.$

Описанный выше сигнал налагается на широкую линию со слабой угловой зависимостью и плохо разрешенной СТС. В образцах с малым содержанием ванадия (10^{-3} — 10^{-4} вес. % по данным спектрального анализа) наблюдается только спектр второго типа. Это позволило установить, что он характерен для иона V^{4+} в сильно разупорядоченном окружении. Из-за малой интенсивности спектра его константы не определялись.

Как следует из структурных данных, для ионов примеси в $H-Nb_2O_5$ имеются два положения замещения — в октаэдре и в тетраэдре. Кроме того, структура содержит тетраэдрические пустоты, а также каналы квадратного сечения, вытянутые вдоль моноклинной оси.

Согласно [2], октаэдрические положения Nb в структуре $H-Nb_2O_5$ сильно различаются по величине и направлению связей Me—O. Так, например, длина кратчайшей связи Nb—O октаэдра меняется в элементарной ячейке от 1.73 до 1.92 Å, а направление этой связи для разных октаэдров ячейки — в пределах 90° . Очевидно, что если парамагнитные примесные ионы замещают Nb в октаэдрах, их спектр будет близок к спектру в разупорядоченной среде. Мы полагаем поэтому, что спектр второго типа в образцах $H-Nb_2O_5$ с примесью ванадия обусловлен ионами V^{4+} в октаэдрических позициях. Для ионов V^{4+} , дающих спектр с хорошо разрешенной СТС, равновероятно как тетраэдрическое, так и восьмерное кислородное окружение, так как и в том и другом случаях нижним орбитальным уровнем для состояния $^2D\ 3d^1$ является $d_{x^2-y^2}$, а константы спектра удовлетворяют соотношению: $g_1 < g_1$, $A > B$, что мы и наблюдаем на опыте.

Соотношение между константами спектра Cu^{2+} в $H-Nb_2O_5$, сильное осевое поле в месте нахождения иона Cu^{2+} и волновая функция основного состояния характерны для окружения типа сильно вытянутого октаэдра, поэтому мы полагаем, что ионы Cu^{2+} находятся в каналах структуры и имеют кислородное окружение в виде плоского квадрата, что характерно для структурного положения примесных ионов Cu^{2+} в целом ряде соединений.

Л и т е р а т у р а

- [1] В. С. Грунин, В. А. Иоффе, И. Б. Патрина, Д. К. Торопов. ФТТ, 16, 954, 1974.
- [2] В. М. Gatchouse, A. D. Wadsley. Acta Cryst., 17, 1545, 1964.
- [3] М. М. Зарипов, Г. К. Чиркин. Сб. «Парамагнитный резонанс», вып. 3, стр. 55, 1968.
- [4] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, 1, стр. 506. «Мир», М., 1972.
- [5] В. В. Влеану, К. С. Bowers, D. J. E. Ingam. Proc. Roy. Soc., 228, 147, 1955.

Институт химии силикатов
им. И. В. Гребенщикова АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
6 июня 1974 г.

ФЕРМИ-РЕЗОНАНС И ДВУХЧАСТИЧНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В КРИСТАЛЛЕ ЦИКЛОГЕКСАНА

Г. Н. Жижин, Е. Б. Перминов

Ряд эффектов в спектрах ИК поглощения является следствием ангармонизма внутри- и межмолекулярных колебаний вещества. В этой статье мы рассматриваем Ферми-резонанс и двухчастичные кристаллические состояния.

В спектре ИК поглощения жидкого и кристаллического циклогексана наблюдаются две полосы примерно равной интенсивности с частотами 1019 и 1042 cm^{-1} . Многие авторы [1, 2] относят их к компонентам Ферми-резо-