

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

КООРДИНАЦИОННАЯ
ХИМИЯ

Том 9

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТЕСК)

1

МОСКВА · 1983

УДК 539.219.1

ЗНАТДИНОВ А. М., ШЕВЧЕНКО В. Я., ЯБЛОКОВ Ю. В.

ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС, СТРУКТУРА И ДИНАМИКА
ПРОТОКЛАСТЕРОВ ПРИМЕСНЫХ ЯН — ТЕЛЛЕРОВСКИХ
ЦЕНТРОВ Cu^{2+} В КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ТИПА
 $\text{ABF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

За последние два десятилетия интенсивно развивается концепция влияния электронного распределения в молекулах и кристаллах на конфигурацию ядерного остова, наиболее известным проявлением которого является эффект Яна — Теллера (Я-Т) [1]. В отличие от прежних представлений, когда роль электронов учитывалась лишь в среднем, новые представления электронно-ядерных (вибронных) взаимодействий показывают, что возникающее в определенных условиях электронное вырождение приводит к неустойчивости ядерной конфигурации по отношению к деформациям, снимающим это вырождение. Сказанное находит отражение не только в макроскопическом изменении кристаллической структуры в явлениях полиморфизма и морфотропии [2], но и приводит к специфической (иногда весьма сложной) динамике ядерного остова [3—5].

К настоящему времени собрана и обобщена богатая информация о проявлениях вибронных взаимодействий в молекулах и кристаллах [6—12]. Получены убедительные доказательства влияния вибронных взаимодействий на оптические, магнитные, электрические и другие свойства вещества [6, 7, 9—11]. Однако наряду с этим многие принципиально возможные аспекты проявлений вибронных взаимодействий в твердых телах стали актуальны только сейчас, по достижении определенного уровня развития исследований.

К числу задач, порожденных развитием исследований вибронных взаимодействий, относится, в частности, важная в прикладных аспектах проблема поиска и исследования свойств небольших групп Я-Т-активных центров (Я-Т-кластеров) в кристаллах. Несмотря на широкое использование концепции Я-Т-кластеров при интерпретации свойств кристаллов, активированных Я-Т-ионами (особенно кристаллических систем типа шпинели и перовскита [13—16]), и процессов, происходящих в них, сами они до недавнего времени оставались практически не изученными. Не было ясности даже относительно методики поиска таких образований в кристаллах. Причем такая ситуация сложилась в равной мере как из-за экспериментальных трудностей исследования Я-Т-кластеров, так и из-за недостаточно развитых теоретических представлений о свойствах Я-Т-кластеров в реальных кристаллах.

Ранее в работах [17—19] вкратце сообщалось об обнаружении методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) пар (протокластеров) примесных Я-Т-ионов Cu^{2+} в кристаллах гексагидрата гексафтороцирконата цинка ($\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и о предварительных результатах их исследования. В настоящей работе обобщены результаты предшествующих исследований и на основе более полных экспериментальных данных по обменным парам примесных Я-Т-ионов Cu^{2+} в кристаллах $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а также в кристаллах гексагидрата гексафторосиликата цинка ($\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) рассмотрены некоторые принципиально новые моменты, реализующиеся в Я-Т-кластерах и не имеющие аналогов в обменных кластерах не Я-Т-ионов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллы $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ относятся к обширному классу комплексных соединений с общей формулой $\text{ABF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (где А — двухвалентный переходный металл, В — четырехвалентный элемент), в которых почти правильные октаэдры $[\text{A}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{BF}_6]^{2-}$ упаковываются в рамках структурного типа CsCl с тригональным искажением. Точечная группа симметрии комплексных ионов — S_6 (группа симметрии кристаллов $R\bar{3}$, $z = 1$ [20, 21]). Детальные структурные данные кристаллов $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ отсутствуют. Последующие рассуждения о кристаллах фторцирконата цинка опираются на структурные данные, полученные в [22] для $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, и на заключение [21] об изоструктурности этих соединений.

Монокристаллы фторцирконата и фторсиликата цинка с примесными ионами Cu^{2+} получали путем добавления к водным растворам этих веществ рассчитанного количества соответствующей соли парамагнитного катиона и последующей кристаллизацией по указанной в [23] методике. Образующиеся при этом голубоватые кристаллы, как правило, хорошо огранены и имеют форму продолговатых призм, вытянутых вдоль оси C_2 .

Изучение спектров ЭПР Cu^{2+} в кристаллах фторосиликата и фтороцирконата цинка проводили в широком температурном диапазоне 4,2—300 К при различных концентрациях парамагнитного иона с помощью радиоспектрометров РЭ-1301 ($\nu \cong 9,5$ ГГц), РЭ-1303 ($\nu \cong 37$ ГГц) и Е-12 ($\nu_1 \cong 9,3$ ГГц, $\nu_2 \cong 35$ ГГц) — фирмы «Вариан». Измерение напряженности постоянного магнитного поля (H_0) осуществляли с помощью приборов марки Е 11-2 и Ш 1-1 по общепринятой методике. Для определения частот клистронов использовали серийные частотомеры соответствующих диапазонов.

Ориентацию монокристаллов в магнитном поле осуществляли либо с помощью гониометров с двумя независимыми взаимно-ортогональными вращениями, либо (за исключением спектрометров Е-12 (ν_1) и РЭ-1301) вращением образца на гониометре в вертикальной, а магнита — в горизонтальной плоскости. Точность выведения оси во всех случаях была не ниже 1° .

Температурные измерения проводили в трехсантиметровом диапазоне (спектрометр Е-12) с помощью кварцевого дьюара. Изменение температуры осуществляли путем регулировки скорости испаряемого потока гелия, проходящего через этот дьюар. Измерение температуры осуществляли с помощью термометра медь — константан с опорной точкой либо при 4,2 К (жидкий гелий), либо при 272,2 К (температура таяния льда). Точность измерений температуры $\pm 1^\circ$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

ЭПР Cu^{2+} в $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Из теории эффекта Я-Т следует [1, 3—5], что тригонально-искаженная октаэдрическая конфигурация ядер $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в кристаллах фтороцирконата (и фторосиликата) цинка должна быть неустойчивой по отношению к низкосимметричным колебаниям кристалла, снимающим двухкратное орбитальное вырождение Cu^{2+} . В результате, в этом соединении при гелиевых температурах должен наблюдаться характерный спектр ЭПР, отвечающий трем типам магнитно-эквивалентных аквокомплексов Cu^{2+} , различающихся направлениями осей аксиального искажения [5, 6, 8]. В полном соответствии с ожидаемым спектр ЭПР Cu^{2+} во фтороцирконате цинка при 4,2 К состоит из трех наборов линий сверхтонкой структуры (СТС), для каждого из которых одно из направлений $\langle 100 \rangle$ определяет осевую симметрию спектра (рис. 1). Количество линий СТС в наборе зависит от ориентации кристалла во внешнем магнитном поле, изменяясь от 4 при $\vec{H}_0 \parallel \langle 100 \rangle$ до 12 и более при приближении \vec{H}_0 к одной из плоскостей $\{1\bar{1}0\}$. Анализ угловой и частотной зависимостей положений и интенсивностей линий СТС (аналогичный проведенному в работах [24, 25]) указывает на наличие относительно сильного

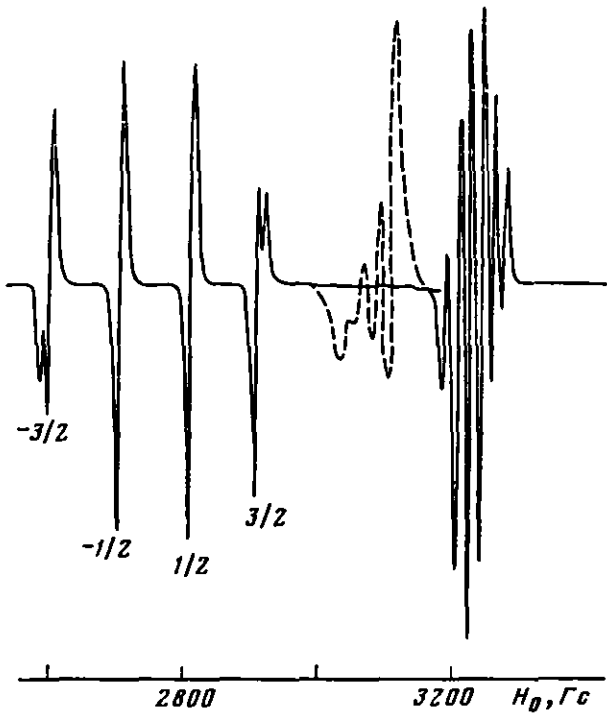


Рис. 1. Спектр ЭПР Cu^{2+} в $\text{Cu}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{ZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 4,2 К (сплошная линия); при 77 К (пунктирная); $\vec{H}_0 \parallel \langle 100 \rangle$, $\nu \cong 9,5 \text{ ГГц}$

квадрупольного взаимодействия в исследуемых образцах; последним, в частности, объясняется появление интенсивных запрещенных переходов при приближении \vec{H}_0 к плоскостям $\{1\bar{1}0\}$.

В каждом наборе СТС при соответствующем выборе направления оси z линии, относящиеся к переходам с правилом отбора $\Delta M = \pm 1$, $\Delta m = 0$, хорошо описываются спиновым гамильтонианом аксиальной симметрии:

$$\hat{\mathcal{H}} = g_{\parallel} \beta H_{0z} \hat{S}_z + g_{\perp} \beta (H_{0x} \hat{S}_x - H_{0y} \hat{S}_y) + A_{\parallel} \hat{S}_z \hat{I}_z + A_{\perp} (\hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y) + P_{\parallel} \left\{ \hat{I}_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right\} \quad (1)$$

с $S = 1/2$ и $I = 3/2$. При 4,2 К параметры этого гамильтониана равны: $g_{\parallel} = 2,472 \pm 0,002$; $g_{\perp} = 2,102 \pm 0,002$; $A_{\parallel} (\text{Cu}^{63}) = (-105 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; $A_{\parallel} (\text{Cu}^{65}) = (-112 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; $A_{\perp} = (17 \pm 3) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; $|P_{\parallel}| = (9 \pm 3) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

При 77 К спектр ЭПР Cu^{2+} состоит из одного слабоанизотропного квартета линий СТС (рис. 1). Ось симметрии спектра параллельна тригональной оси кристалла C_3 . При дальнейшем повышении температуры линии СТС перестают разрешаться, однако направление $[111]$ остается осью симметрии спектра. Параметры гамильтониана (1) с $z \parallel [111]$ и $P_{\parallel} = 0$ при 77 К равны: $g_{\parallel} = 2,233 \pm 0,002$; $g_{\perp} = 2,221 \pm 0,002$; $A_{\parallel} = (-22 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; $A_{\perp} = (-26 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. При выборе знаков параметров СТС Cu^{2+} при 4,2 и 77 К мы полагали $A_{\parallel} |_{4,2 \text{ К}} < 0$, как это было найдено для соответствующего параметра статического Я-Т-спектра Cu^{2+} в двойных нитратах [26], и опирались на соотношения

$$(A_{\parallel} + 2A_{\perp}) |_{4,2 \text{ К}} = (A_{\parallel} + 2A_{\perp}) |_{77 \text{ К}} \quad (2a)$$

и

$$(g_{\parallel} + 2g_{\perp}) |_{4,2 \text{ К}} = (g_{\parallel} + 2g_{\perp}) |_{77 \text{ К}} \quad (2b)$$

характерные для Я-Т-спектров ЭПР.

Детальное исследование трансформации статического спектра в динамический, наблюдаемых соответственно при 4,2 и 77 К, было проведено с образцами, содержащими $\leq 1\%$ Cu^{2+} .

Когда \vec{H}_0 параллельно направлению $\langle 100 \rangle$ и $\nu \cong 9,5$ ГГц (ν — частота микроволнового кванта), переход от статического спектра к динамическому происходит в диапазоне 40—60 К. По мере приближения к данной области температур общая протяженность спектра убывает, а линии СТС центров с $z \parallel \vec{H}_0$ сильно уширяются и исчезают, причем значительно раньше линий центров $z \perp \vec{H}_0$. При $T > 40$ К наблюдается только линия статического спектра, соответствующая центрам с $z \perp \vec{H}_0$. При дальнейшем повышении температуры на крыле этой линии со стороны низких полей появляется и увеличивается по интенсивности линия динамического спектра ЭПР, у которой при $T > 60$ К разрешается СТС. В узком диапазоне температур (47—55 К) оба типа спектров наблюдаются одновременно. Указанные изменения вида спектров ЭПР поясняет рис. 2.

При $\nu \cong 37$ ГГц вся описанная выше картина трансформации статического Я-Т-спектра в динамический, конечно, также имеет место, однако со сдвигом на ~ 15 К в сторону более высоких температур.

При $\vec{H}_0 \parallel \langle 111 \rangle$ независимо от ν трансформация статического спектра в динамический происходит в диапазоне 8—28 К, т. е. наблюдаемый тип спектра ЭПР определяется не только T , но и ориентацией \vec{H}_0 к кристаллографическим осям. Вблизи линий статического спектра одиночных ионов Cu^{2+} наблюдаются сателлитные линии более слабой интенсивности (рис. 3). Их интенсивности увеличиваются с изменением концентрации примерно по квадратичному закону, в то время как интенсивность спектра одиночных ионов зависит от концентрации линейно. Это обстоятельство указывает на возможную принадлежность дополнительных линий к обменным парам ионов Cu^{2+} . Однако изучение угловой зависимости и однозначное определение природы этих линий было затруднено из-за их наложения на спектр одиночных ионов Cu^{2+} . В то же время известно [27, 28], что при наличии в кристалле обменных пар ионов с $S = 1/2$ в «половинных» по отношению к спектру одиночных ионов магнитных полях в принципе должны наблюдаться и линии так называемого запрещенного спектра, обязанного своим происхождением одновременной переориентации спинов двух ионов, образующих пару. Поэтому с целью решения вопроса о наличии обменно-связанных пар Cu^{2+} во фтороцирконате цинка вообще, о природе сателлитных линий в частности, нами был изучен ЭПР этого соединения и в «половинных» по отношению к спектру одиночного иона Cu^{2+} магнитных полях.

Действительно, при концентрациях иона меди $\geq 10\%$ в «половинных» полях наблюдается спектр ЭПР примерно в 100 раз меньшей интенсивности, чем сателлитный (рис. 4, А и Б). Указанный спектр состоит из трех наборов линий СТС, для каждого из которых одно из направлений $\langle 100 \rangle$ определяет его осевую симметрию. В частности, при $\vec{H}_0 \parallel \langle 100 \rangle$ спектр состоит из семи линий СТС, пиковые интенсивности которых относятся друг к другу достаточно хорошо как 1 : 2 : 3 : 4 : 3 : 2 : 1, и интенсивной линии с неразрешенной СТС (рис. 4, А). Положения линий спектра с точностью до ошибки эксперимента совпадают с ожидаемыми значениями частот для линий «запрещенного» спектра обменно-связанных пар эквивалентных ионов Cu^{2+} [29], т. е. ионов меди с одинаковыми зеемановскими состояниями:

$$\nu(M) = [2g_i\beta H_0 + A_i M]/h \quad (i = \parallel, \perp), \quad (3)$$

где $M = m_1 + m_2$ (m_1 и m_2 — ядерные магнитные квантовые числа, принимающие значения $\pm 1/2, \pm 3/2$); g_i и A_i ($i = \parallel, \perp$) равны соответствующим значениям спектра ЭПР одиночных ионов меди при 4,2 К. Величина A_{\perp}^* , определенная из приближенного равенства:

$$6A_{\perp}^* \cong \delta H,$$

где δH — ширина линии характеризуемой g_{\perp} , измеренная от пика до пи-

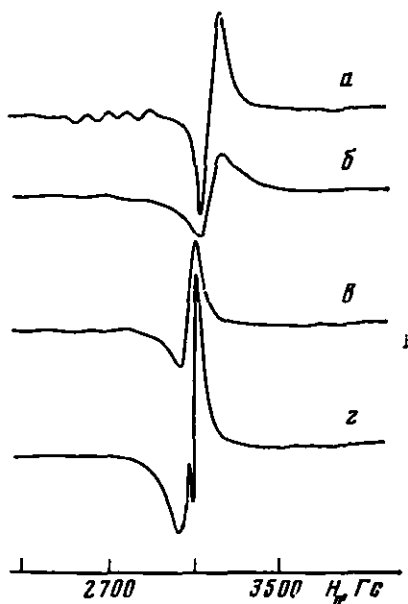


Рис. 2

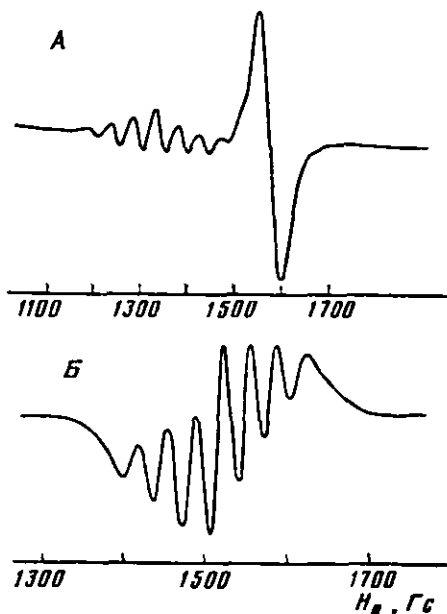


Рис. 4

Рис. 2. Спектр ЭПР Cu^{2+} в $\text{Cu}_{0,91} \cdot \text{Zn}_{0,09} \text{ZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 35 (а), 40 (б), 57 (в) и 70 К (з); $\vec{H}_0 \parallel \langle 100 \rangle$, $\nu \cong \cong 9,5 \text{ ГГц}$

Рис. 3. Положения линий спутникового спектра около линий одиночных центров Cu^{2+} $[\text{c} \parallel \vec{H}_0]$ в $\text{Cu}_{0,5} \text{Zn}_{0,5} \text{ZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Рис. 4. Спектр ЭПР Cu^{2+} в $\text{Cu}_{0,5} \text{Zn}_{0,5} \text{ZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («половинные» поля): $\vec{H}_0 \parallel \langle 100 \rangle$, $\nu \cong 9,3 \text{ ГГц}$ (А); $\vec{H}_0 \parallel \langle 111 \rangle$, $\nu \cong 9,5 \text{ ГГц}$ (Б) при 4,2 К

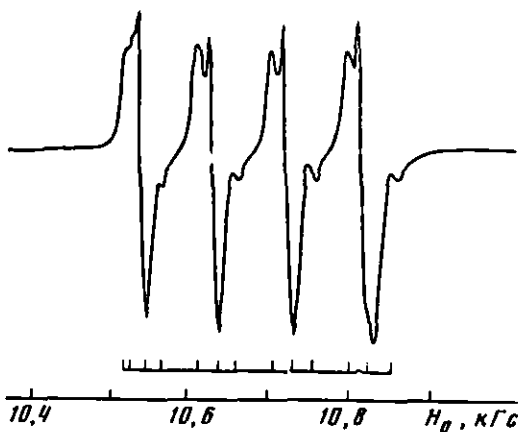


Рис. 3

ка первой производной линии поглощения, с точностью до ошибки эксперимента совпадает со значением A_{\perp} статического спектра одиночных ионов меди.

При $\vec{H}_0 \parallel [111]$ СТС всех трех наборов хорошо разрешена. Однако в этой ориентации в силу совпадения эффективных значений магнитных параметров всех трех наборов наблюдается только семь линий СТС, интенсивности которых примерно подчиняются биномиальному закону (рис. 4, Б).

Симметрия спектра ЭПР в «половинных» полях, количество пространственно-неэквивалентных позиций парамагнитных центров, порождающих его, и взаимная ориентация канонических направлений их магнитных параметров, количество линий СТС в каждом наборе и распределение их интенсивностей по биномиальному закону с учетом хороших количественных соответствий между большинством параметров спектра одиночных ионов и спектра в «половинных» полях, однозначно указывают, что последний обязан своим происхождением одновременной переориентации спинов двух эквивалентных ионов Cu^{2+} , образующих пару. Иначе говоря, в исследованных образцах содержатся обменно-связанные пары ионов Cu^{2+} . Все это дает основание считать, что спутничные линии, наблюдаемые у спектра одиночных ионов Cu^{2+} , с учетом концентрационной зависимости их интенсивностей, также имеют обменное происхождение. Опираясь на сказанное и зная положения крайних из спутничных линий,

абсолютное значение параметра изотропного обменного взаимодействия $|J|$ для пар Cu^{2+} во фтороцирконате цинка можно ограничить сверху величиной порядка 10^{-2} см^{-1} .

В кристаллах фтороцирконата цинка, содержащих менее 1% Cu^{2+} , спектр ЭПР в «половинных» полях не регистрируется. Однако положения сателлитных линий не зависят от концентрации примесного иона. Это позволяет заключить, что и в кристаллах с низким содержанием меди присутствуют обменные пары. Отсутствие же спектра в «половинных» полях,

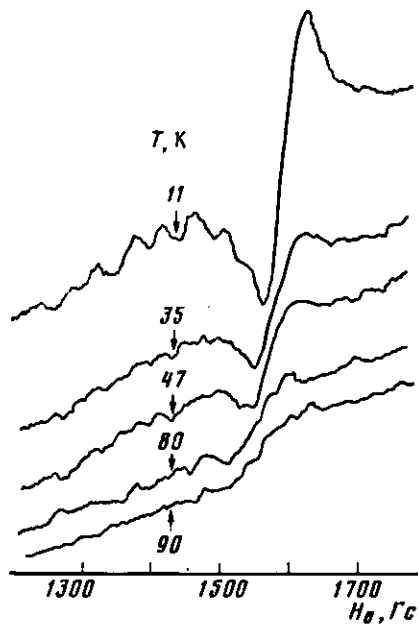


Рис. 5. Температурная зависимость спектра ЭПР Cu^{2+} в $\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{ZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («половинные» поля); $H_{011} \ll 100$, $\nu \approx 9,3 \text{ ГГц}$

видимо, связано в этом случае со слабой интенсивностью линий (которая, согласно [27], должна быть примерно на пять — шесть порядков меньше интенсивности спектра одиночных ионов Cu^{2+}), находящейся за порогом чувствительности использованных спектрометров.

Нами была изучена и температурная зависимость спектра ЭПР протокластеров Cu^{2+} в «половинных» полях. (Наблюдение температурной зависимости сателлитного спектра было затруднено из-за его наложения на спектр одиночных ионов Cu^{2+} .) Результаты исследования сводятся к следующему.

1. По мере повышения температуры линии спектра ЭПР пар меди, наблюдаемые в «половинных» полях, сильно уширяются. Причем линии спектра, характеризуемого параметрами $2g_{\perp}$ и A_{\parallel} , уширяются и перестают наблюдаться значительно раньше (выше 20 К) линии, характеризуемой параметром $2g_{\perp}$, следы которой можно обнаружить вплоть до температур порядка 95 К.

2. При повышении температуры одновременно с уширением линий общая протяженность спектра убывает.

3. Во всем диапазоне температурных измерений каких-либо заметных следов новых спектров в «половинных» полях не обнаружено.

Указанные выше температурные изменения вида спектра ЭПР протокластеров Cu^{2+} в «половинных» полях поясняет рис. 5.

Из всего сказанного, а также из рис. 5 следует, что наблюдаемая в «половинных» полях картина трансформации спектра ЭПР пар Cu^{2+} в кристаллах фтороцирконата цинка в таких его аспектах, как температурные зависимости ширины и положений линий СТС, качественно схожа с соответствующей зависимостью спектра ЭПР одиночного Я-Т-центра Cu^{2+} . Однако имеются и существенные отличия.

Во-первых, максимальные температуры ($\sim 95 \text{ К}$), при которых еще наблюдаются следы спектра в «половинных» полях, заметно выше соответствующих температур ($\sim 55 \text{ К}$) для статического Я-Т-спектра ЭПР одиночного иона Cu^{2+} в этой же матрице.

Во-вторых, если статический спектр одиночного иона Cu^{2+} в диапазоне 40—60 К исчезает, трансформируясь в новый, динамический спектр ЭПР, то спектр в «половинных» полях перестает наблюдаться (при $T > 95 \text{ К}$) до появления каких-либо новых линий поглощения.

ЭПР Cu^{2+} в $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В начале 50-х годов исследование ЭПР Cu^{2+} во фторсиликате цинка позволило экспериментально доказать существование эффекта Я-Т [30]. Позже, кристаллы фторосиликата цинка, активированные ионами Cu^{2+} , не раз служили в качестве модельных объектов

для проверки ряда положений и выводов теории вибронных взаимодействий в кристаллах [5, 6, 8].

Спектры ЭПР одиночных ионов Cu^{2+} во фторосиликате и фтороцирконате цинка качественно идентичны друг другу. Причем сказанное относится не только к угловым, но и к температурным зависимостям спектров [8, 31]. При 4,2 К статический спектр Cu^{2+} во фторосиликате цинка описывается гамильтонианом (1) и с параметрами [8, 32]: $g_{\parallel} = 2,460 \pm 0,005$; $g_{\perp} = 2,100 \pm 0,005$; $A_{\parallel}(\text{Cu}^{63}) = (-106 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; $A_{\parallel}(\text{Cu}^{65}) = (-113 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; $A_{\perp} = (14 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Значение $|P_{\parallel}|$, по на-

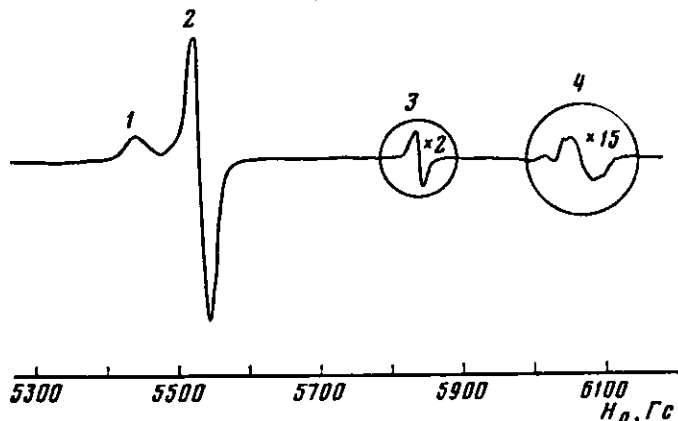


Рис. 6. Спектр ЭПР Cu^{2+} в $\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{SiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («половинные» поля); $\vec{H}_0 \parallel \langle 100 \rangle$, $\nu \cong 9,3 \text{ ГГц}$, 4,2 К

шим данным, порядка $8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Параметры динамического спектра при 77 К равны [6]: $g_{\parallel} = 2,22 \pm 0,01$; $g_{\perp} = 2,23 \pm 0,01$; $A_{\parallel} = (-21 \pm \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; $A_{\perp} = (-29 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

В кристаллах фторосиликата цинка, содержащих Cu^{2+} , около спектра одиночных ионов Cu^{2+} , также наблюдаются сателлитные линии слабой интенсивности [32]. Однако в спектрах этих кристаллов они разрешены значительно лучше, чем в спектрах кристаллов фтороцирконата цинка, активированных Cu^{2+} . Указанное обстоятельство позволило авторам [32, 33] провести исследование концентрационной, частотной и угловой зависимости сателлитного спектра и отнести его к обменно-связанным парам неэквивалентных ионов Cu^{2+} , т. е. одинаковых ионов меди, но с различными зеемановскими состояниями. Этот результат довольно неожиданный, поскольку, как было установлено выше, в изоструктурных кристаллах фтороцирконата цинка присутствуют только протокластеры эквивалентных ионов Cu^{2+} . Сказанное, с учетом принципиально важных результатов, полученных нами при исследовании «запрещенного» спектра обменных пар Cu^{2+} в кристаллах фтороцирконата цинка, предопределило необходимость изучения соответствующего спектра и в кристаллах фторосиликата цинка.

При наличии в кристаллах $(\text{Cu}, \text{Zn})\text{SiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ протокластеров неэквивалентных ионов Cu^{2+} линии СТС отвечающего им спектра в «половинных» полях при $\vec{H}_0 \parallel \langle 100 \rangle$ и 4,2 К, согласно [29], должны характеризоваться частотами:

$$\nu(m_1, m_2) = [(g_{\parallel} + g_{\perp}) \beta H_0 + A_{\parallel} m_1 + A_{\perp} m_2] / h, \quad (4)$$

где g_i и A_i ($i = \parallel, \perp$) — параметры статического Я-Т-спектра Cu^{2+} во фторосиликате цинка при 4,2 К; остальные параметры, входящие в (4), были определены нами ранее. Однако из рис. 6, на котором представлен спектр в «половинных» полях одного из исследованных образцов, видим, что против ожидания «запрещенный» спектр при $\vec{H}_0 \parallel \langle 100 \rangle$ состоит из четырех линий поглощения, характеризующихся соответственно эффективными значениями g -фактора: $g_1 = 2 \cdot 2,30 \pm 0,01$ (I); $g_2 = 2 \cdot 2,26 \pm$

$\pm 0,01$ (2); $g_3 = 2,2,14 \pm 0,01$ (3) и $g_4 = 2,2,06 \pm 0,01$ (4). Как видим, спектр протокластеров Cu^{2+} во фторосиликате цинка в «половинных» полях не отвечает ожидаемому в соответствии с формулой (4) и качественно отличается от «запрещенного» спектра обменных пар меди во фторопироклате цинка. В целом полученные результаты свидетельствуют о более сложном, чем полагалось в [32, 33], характере взаимодействия Я-Т-центров Cu^{2+} во фторосиликате цинка.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В общем случае вид Я-Т-спектра ЭПР определяется соотношением между величинами туннельного расщепления 3Γ , деформационного расщепления вибронных состояний δ_e и энергией анизотропного магнитного взаимодействия Δ_z [6, 11, 31]. Правильный выбор указанного соотношения является важнейшей предпосылкой успешной интерпретации свойств Я-Т-центров в кристаллах.

Для Я-Т-центров Cu^{2+} в кристаллах $\text{ABF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ детальный анализ совокупности экспериментальных данных [8, 31] свидетельствует в пользу солюдения во всем температурном диапазоне усреднения статического спектра условий $\bar{\delta}_e \gg 3\Gamma$, Δ_z и $\bar{\delta}_e < kT$ ($\bar{\delta}_e$ — среднее значение δ_e ; под Δ_z здесь и далее будем подразумевать его максимальное значение, принимаемое при $\vec{H}_0 \parallel \langle 100 \rangle$ и равное $|g_{\parallel} - g_{\perp}| \beta H_0$). Т. е., согласно [6], в рассматриваемых кристаллах доминирующая роль в стабилизации тетрагональных Я-Т-искажений аквокомплексов меди принадлежит локальным деформациям кристаллической решетки, а динамический спектр обязан своим происхождением релаксационному усреднению туннельных состояний без переворачивания спина. В рамках этой модели получает достаточно простое объяснение и установленная в промежуточной области температур (т. е. в температурной области трансформации неусредненного Я-Т-спектра в усредненный) зависимость наблюдаемого типа спектра ЭПР от ориентации \vec{H}_0 к кристаллографическим осям. Поясним сказанное.

При $\vec{H}_0 \parallel \langle 100 \rangle$ оси квантования электронных (ядерных) спинов в трех низших вибронных состояниях комплекса $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, отвечающих трем возможным направлениям его тетрагонального искажения, совпадают друг с другом и в этой ориентации магнитного поля при пренебрежении различием заселенностей указанных вибронных состояний условие усреднения статического Я-Т-спектра сводится к выполнению неравенства $v_c \gg \Delta_z$, где v_c — скорость перехода с одного вибронного уровня на другой [8, 31]. Однако при направлениях \vec{H}_0 , не совпадающих с осями $\langle 100 \rangle$, и в частности при $\vec{H}_0 \parallel [111]$, оси квантования электронных (ядерных) спинов в различных вибронных состояниях более не совпадают друг с другом, т. е. направления квантования спинов зависят от времени. Это обстоятельство существенно сказывается на механизме усреднения статического Я-Т-спектра и приводит к отмеченным особенностям его угловой зависимости [8, 31]. Действительно, так как в исследуемых веществах $\bar{A} \ll \bar{\Omega}$ и $\Delta_z \gg \bar{A}$ (\bar{A} и $\bar{\Omega}$ — изотропные части сверхтонкого и зеемановского взаимодействий), то в принципе, даже при $v_c < \Delta_z$, начиная с некоторых температур возможно выполнение условий

$$\bar{A} \ll v_c \ll \bar{\Omega}$$

Следовательно, при $\vec{H}_0 \parallel [111]$ ядерный спин может иметь единственную усредненную ось квантования при сохранении трех различных осей квантования электронного спина. Иначе говоря, в этой ориентации поля, усреднение линий СТС может произойти значительно раньше, чем статического спектра, наблюдаемого при $\vec{H}_0 \parallel \langle 100 \rangle$ и спектра в целом.

В силу случайного характера распределения локальных деформаций следовало ожидать, что при низких температурах в кристаллах $\text{ABF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ будут наблюдаться два типа обменно-связанных пар бли-

жайших ионов Cu^{2+} : пары с а) параллельными и б) перпендикулярными направлениями аксиальных осей g -тензоров образующих их ионов (соответственно ферро- и антиферродисторсионные пары). Действительно, структура кристаллов $\text{ABF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ допускает возникновение обменных взаимодействий между ионами Cu^{2+} обоих типов пар, поскольку две вершины одного комплекса $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ связаны двумя независимыми структурными мостиками, включающими водородные связи, с двумя вершинами другого комплекса [22]. В то же время, как это легко понять

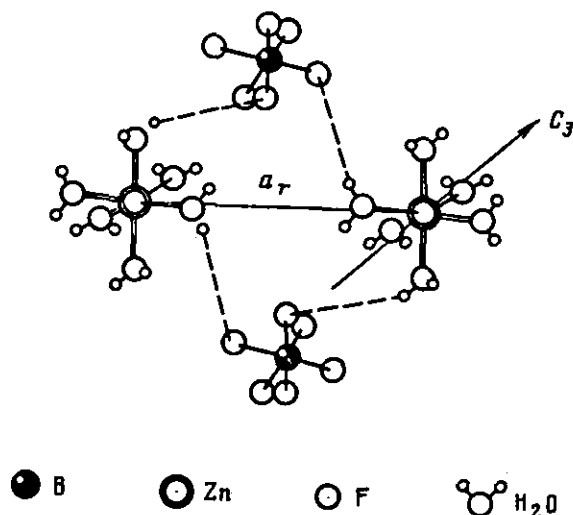


Рис. 7. Схематическое изображение фрагмента структуры кристаллов $\text{ZnBF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{B} = \text{Si}^{4+}, \text{Zr}^{4+}$). (Показаны два аквакомплекса, занимающих ближайшие узлы кристаллической решетки, и два независимых структурных мостика, соединяющих эти комплексы; расстояние между ближайшими ионами Zn^{2+} $a_T \cong 6,30 \text{ \AA}$ [22] и $6,56 \text{ \AA}$ [20]; c_3 — ось элементарной ячейки.)

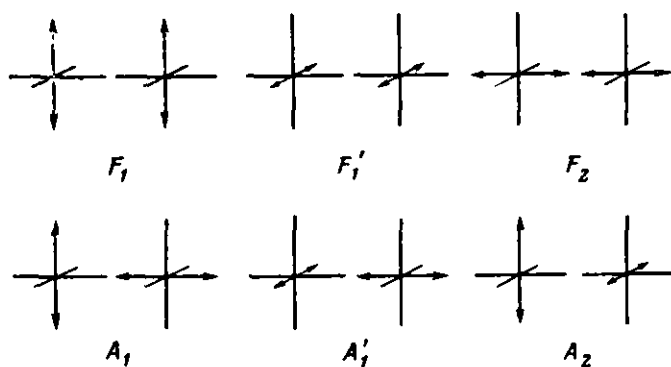


Рис. 8. Возможные конфигурации искажений пары Я-Т-центров Cu^{2+} в кристаллах типа $\text{ABF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

с помощью рис. 7, вероятность возникновения обменных взаимодействий между $d_{x^2-y^2}$ -орбиталями ближайших ионов Cu^{2+} , образующих ферродисторсионные пары, в три раза меньше соответствующей вероятности для ионов, образующих антиферродисторсионные пары, т. е. в спектр ЭПР обменно-связанных ферродисторсионных пар Cu^{2+} будет вносить вклад только одна треть всех реально присутствующих в кристалле пар указанного типа. Очевидно и то, что каждому данному направлению тетрагонального искажения Я-Т-комплекса соответствует только одно параллельное и два перпендикулярных к нему направления искажения ближайшего Я-Т-комплекса (рис. 8). Отсюда следует, что при отсутствии

корреляционных эффектов образование обменно-связанных антиферродисторсионных пар в шесть раз более вероятно, чем образование обменно-связанных ферродисторсионных пар. Далее из рис. 8 видно, что не все ферродисторсионные (антиферродисторсионные) пары эквивалентны между собой. Действительно, *a priori* не следует, что ферродисторсионные (антиферродисторсионные) пары F_2 (A_2) будут характеризоваться теми же значениями структурных и магнитных параметров, что и пары F_1 и F_1' (A_1 и A_1'). В спектрах же ЭПР, очевидно, в первую очередь должны наблюдаться магнитно-связанные пары типа F_1' (F_1), A_1' (A_1) и A_2 . При отсутствии коррелирующих эффектов следует ожидать, что они будут представлены в кристалле соответственно в отношении 1 : 1 : 2.

Анализ спектра «запрещенных» переходов, наблюдаемых в кристаллах фтороцирконата цинка, активированных Cu^{2+} , свидетельствует об образовании в них только ферродисторсионных пар. Действительно, из всего сказанного ранее следует, что в случае образования антиферродисторсионных пар линии СТС отвечающего им спектра ЭПР в «половинных» полях при $\vec{H}_0 \parallel \langle 100 \rangle$ в первом приближении (без учета возможных дополнительных искажений в паре) должны были характеризоваться частотами (3) с $i = \perp$ и (4). Заметим, что наличие спектра, характеризуемого частотами (3) с $i = \perp$, и соответствующего ему сателлитного спектра не очевидно при формальном, без учета налагаемых вибронным эффектом условий, рассмотрении пар неэквивалентных ионов и не было учтено в работах [32, 33] при интерпретации спектра обменных пар Cu^{2+} во фторосиликате цинка. С учетом возможных конфигураций Я-Т-искажений пары нетрудно показать, что он отвечает антидисторсионным парам Cu^{2+} , для которых \vec{H}_0 перпендикулярно плоскости, параллельной обеим осям тетрагонального Я-Т-искажения комплексов, образующих пару. Природа же спектров в «половинных» полях такова [27—29], что даже при одинаковой вероятности образования обоих типов пар спектр, соответствующий парам неэквивалентных ионов, должен быть значительно интенсивней спектра пар эквивалентных ионов. Однако в половинных полях отсутствуют заметные следы спектра антиферродисторсионных пар и наблюдаются только линии, характеризуемые при $\vec{H}_0 \parallel \langle 100 \rangle$ частотами (3), т. е. линии ферродисторсионных пар Cu^{2+} . Иначе говоря, направления тетрагональных искажений Я-Т-комплексов, образующих пару, скоррелированы.

В кристаллах фторосиликата цинка вибронное взаимодействие в протокластерах Cu^{2+} также приводит к упорядочению Я-Т-искажений. Однако в данной матрице реализуется антиферродисторсионная картина искажений. Действительно, в свете развитых нами представлений о возможных конфигурациях Я-Т-искажений в парах Cu^{2+} , спектр ЭПР кристаллов $(\text{Cu}, \text{Zn}) \text{SiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в «половинных» полях (рис. 6) можно интерпретировать, как обусловленный обоими возможными типами антиферродисторсионных пар. А именно линии, характеризуемые g_1 и g_4 , можно отнести¹, например, к парам типа A_1 (A_1'), а линии, характеризуемые g_2 и g_3 , — к парам типа A_2' . Причем сравнение интенсивностей линий различных типов пар показывает, что вероятности их образования в рассматриваемых кристаллах различаются значительно больше (примерно в четыре раза), чем это следует из качественных рассуждений, без учета корреляционных эффектов (в два раза). Далее, как видим, линии пар обоих типов описываются параметрами спектроскопического расщепления, несколько отличающимися от ожидаемых в соответствии с формулами (3) при $i = \perp$ и (4). Это означает, что искажения аквокомплексов меди в протокластере отличаются от искажений одиночных Я-Т-центров в этом же соединении. Однако низкосимметричная компонента возмущения, действующая в антиферродисторсионной паре на аквокомплекс меди со стороны его «партнера», значительно меньше энергии Я-Т-стабилизации

¹ Отнесение линий спектра в «половинных» полях к определенным типам антиферродисторсионных пар условно, поскольку вычисление вероятностей образования различных типов пар и их магнитных параметров сопряжено с трудоемкими количественными расчетами, учитывающими тонкие особенности реальной структуры кристалла.

комплекса $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. На это, согласно [34], указывает соблюдение с точностью до ошибки эксперимента равенства

$$2(g_{\parallel} + 2g_{\perp}) = (2g_1 + g_4) = (2g_2 + g_3),$$

где g_{\parallel} и g_{\perp} — параметры спектра одиночных ионов Cu^{2+} во фторосиликате цинка. Иными словами, искажения аквокомплексов меди в протокластере остаются существенно ян-теллеровскими. Отсутствие же у линий «запрещенного» спектра СТС связано, очевидно, с усредняющим воздействием обменных и релаксационных эффектов [28].

С повышением температуры всевозрастающую роль в формировании вида наблюдаемых спектров ЭПР протокластеров Cu^{2+} начинают играть процессы, приводящие к переходам системы в другие возможные состояния, характеризующиеся иной конфигурацией Я-Т-искажений. Причем в общем случае наблюдаемые температурные эффекты могут иметь двойное происхождение. Во-первых, они могут быть обусловлены фонон-индуцированным тунелированием между энергетически эквивалентными состояниями протокластера. Во-вторых, по мере повышения температуры могут заметно возрасти и заселенности возбужденных состояний, отвечающих другим возможным конфигурациям Я-Т-искажений. Последнее при больцмановском усреднении по основным и возбужденным состояниям, очевидно, также может привести к температурным изменениям спектра обменных пар. В рассматриваемых кристаллах протокластеры меди имеют четыре энергетически различных состояния, которым отвечают конфигурации F_1 (F_1'), F_2 , A_1 (A_1') и A_2 . Однако в силу отсутствия обменных каналов, связывающих ионы меди в парах типа F_1 и F_2 , усреднение только по ферродисторсионным состояниям в первом приближении должно влиять лишь на ширины линий спектра, но не на их положение. Поэтому, исходя из характера температурной зависимости «запрещенного» спектра пар Cu^{2+} во фтороцирконате цинка (рис. 5), можно заключить, что в этом соединении в нее вносит вклад и больцмановское усреднение по возбужденным состояниям. Далее, полагая для упрощения расчетов, что: 1) все пары с одноименными конфигурациями Я-Т-искажений обладают одинаковой энергией и 2) аквокомплексы меди, образующие пару, не испытывают дополнительных разворотов и искажений, из температурной зависимости спектра «в половинных» полях можно оценить разность энергий стабилизации ферро- и антиферродисторсионных состояний протокластера (Δ). При больцмановском усреднении по указанным состояниям пар, для эффективных значений g -факторов, характеризующих спектр в «половинных» полях, исходя из очевидных соображений, имеем:

$$g_{\parallel}'(T) = 2 [g_{\parallel} + (g_{\parallel} + 2g_{\perp}) K] / (1 + 3K), \quad (5a)$$

$$g_{\perp}'(T) = 2 [g_{\perp} + (g_{\parallel} + 2g_{\perp}) K] / (1 + 3K), \quad (5b)$$

где $K = 1/2 \exp(-\Delta/kT)$; g_i ($i = \parallel, \perp$) — параметры спектра ЭПР одиночных ионов Cu^{2+} . Вычисления, проведенные по формуле (5b) для ряда температур, приводят к значению $\Delta \approx 10^2 \text{ см}^{-1}$. Косвенным подтверждением правильности указанной оценки порядка величины Δ служит и наблюдение в изоморфных фтороцирконату цинка кристаллах фторосиликата меди при $T_c = 294,2 \pm 0,2 \text{ К}$ кооперативного эффекта Я-Т [34]. Следовательно, в кристаллах $\text{ABF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, несмотря на значительные ($\approx 6 \text{ \AA}$) расстояния между Я-Т-центрами и отсутствие у Я-Т-комплексов общих лигандов, взаимодействие между ними может быть значительным и привести к корреляции их электронных и ядерных движений. В целом полученные нами результаты свидетельствуют о локальной природе кооперативного эффекта Я-Т и обосновывают возможность его модельного теоретического описания.

Суммируя и опираясь на результаты исследований протокластеров Cu^{2+} в кристаллах фтороцирконата и фторосиликата цинка, очевидно можно также утверждать, что кластеры Я-Т-ионов обладают более богатым спектром свойств, чем кластеры не Я-Т-ионов. В частности, это проявляется: 1) в многообразии возможных комбинаций Я-Т-искажений ком-

плексов, образующих кластер; 2) в немагнитном взаимодействии между Я-Т-центрами, приводящем к энергетическому различию возможных Я-Т-конфигураций кластера и 3) в специфической динамике Я-Т-кластера с сохранением корреляции электронных и ядерных движений его Я-Т-фрагментов в широком температурном диапазоне. Ряд этих и других задач, связанных с изучением свойств Я-Т-кластеров, уже привлек внимание исследователей, но они еще отнюдь не решены. Мы надеемся, что результаты данной работы в какой-то мере стимулируют дальнейшее развитие исследований кластеров Я-Т-ионов в кристаллах.

В заключение авторы считают приятным долгом поблагодарить М. М. Зарипова, И. Б. Берсукера, Б. С. Цукерблата и Б. Г. Вехтера за интерес к работе и полезные дискуссии. Авторы также признательны Р. Л. Давидовичу за предоставленные образцы монокристаллов фторосиликата и фтороцирконата цинка, активированных Cu^{2+} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Jahn H. A., Teller E. Proc. Roy. Soc. London, 1937, v. A161, N 1, p. 220.
2. Бокий Г. Б., Лазарев В. Б., Дворянкин В. Ф., Шевченко В. Я., Изотов М. Х., Белов Н. В., Смирнова Н. Л., Альтшулер А. М., Векилов Ю. Х., Умаров Г. Р. Закономерность морфотропии в гомологических рядах полупроводник-металл. Открытие № 196. В сб.: Открытия в СССР — 1978, 1979, № 12, с. 8.
3. Берсукер И. Б. Явление туннельных расщеплений уровней энергии многоатомных систем в состоянии электронного вырождения. Открытие № 202. В сб.: Открытия СССР — 1978, 1979, № 12, с. 10.
4. Берсукер И. Б. Ж. эксперим. теорет. физики, 1962, т. 43, № 4(10), с. 1315.
5. Берсукер И. Б. Ж. эксперим. теорет. физики, 1963, т. 44, № 4, с. 1239.
6. Ham F. S. In: Electron paramagnetic resonance/Ed. Geshwind S. N. Y.: Plenum Press, 1972, p. 1.
7. Englman R. The Jahn-Teller effect in Molecules and Crystals. London — N. Y. — Sydney — Toronto: Wiley-Intersci., 1972.
8. Le Si Dang, Buisson R., Williams F. I. B. J. Phys. (France), 1974, t. 35, № 1, p. 49.
9. Берсукер И. Б., Вехтер Б. Г., Огурцов И. Я. Успехи физ. наук, 1975, № 4, с. 605.
10. Gehring G. A., Gehring K. A. Rep. Prog. Phys., 1975, v. 38, № 1, p. 1.
11. Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1976. 352 с.
12. Берсукер И. Б., Вехтер Б. Г., Полингер В. З. В кн.: Проблемы магнитного резонанса. М.: Наука, 1978. с. 31.
13. Goodenough J. V. J. Appl. Phys., 1965, v. 36, № 11, p. 2342.
14. Krupicka S., Simsa S., Smetana Z. Czech. J. Phys., 1968, v. B18, № 8, p. 1016.
15. Novak P. Czech. J. Phys., 1970, v. B20, № 3, p. 259.
16. Rogers D. B., German R. W., Arnott R. J. J. Appl. Phys., 1965, v. 36, № 8, p. 2338.
17. Зарипов М. М., Зиятдинов А. М., Яблоков Ю. В., Давидович Р. Л. Тезисы докл. Всес. совещ. «Физические и математические методы в координационной химии». Кшипяев: Штгипва, 1977, с. 57.
18. Зарипов М. М., Зиятдинов А. М., Яблоков Ю. В., Давидович Р. Л. Физика тв. тела, 1977, т. 19, № 10, с. 3165.
19. Zarirov M. M., Ziatdinov A. M., Yablokov Yu. V. In: Magnetic resonance and related phenomena. Berlin etc., 1979, p. 268.
20. Давидович Р. Л., Левчишина Т. Ф., Кайдалова Е. А., Буслаев Ю. А. Неорган. матер., 1970, т. 6, № 3, с. 493.
21. Зарипов М. М., Зиятдинов А. М., Яблоков Ю. В., Давидович Р. Л., Левчишина Т. Ф. Физика тв. тела, 1975, т. 17, № 4, с. 1164.
22. Ray S., Zalkin A., Templeton D. H. Acta Crystallorg., 1973, v. 29, part 7, p. 27.
23. Тананаев И. В., Авдеевская К. А. Ж. неорган. химии, 1960, т. 5, № 1, с. 63.
24. Vleaneu V., Bowers K. D., Pryce M. H. L. Proc. Roy. Soc. London, 1955, v. A228, № 2, p. 166.
25. Miha G. H. J. Magn. Reson., 1978, v. 32, p. 121.
26. Vreen O. P., Krupka D. S., Williams F. I. B. Phys. Rev., 1969, v. 179, № 2, p. 241.
27. Альтшулер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972. 672 с.
28. Абрагам А., Блими Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1972, т. 1. 652 с.
29. Calvahaouse J. W., Shinke D. P. Phys. Rev., 1969, v. 187, № 2, p. 671.
30. Vleaneu V., Ingram D. J. E. Proc. Roy. Soc. London, 1950, v. 63A, № 4, p. 408.
31. Зиятдинов А. М., Зарипов М. М., Яблоков Ю. В., Давидович Р. Л. Деп. ВИНТИ № 3550-77 от 30 авг. 1977 г.; Р. Ж. Физ., 1978, № 1, реф. 1Д734.
32. Кожужарь А. Ю., Лукин С. Н., Цинцадзе Г. А. Физ. низких темп., 1975, т. 1, № 12, с. 1535.
33. Кожужарь А. Ю., Цинцадзе Г. А. Физ. низких темп., 1978, т. 4, № 3, с. 517.
34. Быков А. М., Ганенко В. Е., Штейнгарт Ф. А. Тезисы докл. Всес. симпози. по хим. неорган. фторидов. М.: Наука, 1977, с. 65.

Институт химии ДВНЦ АН СССР

Поступила в редакцию
7.XII.1981