

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

КООРДИНАЦИОННАЯ
ХИМИЯ

Том 9

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

11

МОСКВА · 1983

УДК 541.66—68 + 541.128

ЗНАТДИНОВ А. М., ДАВИДОВИЧ Р. Л., ШЕВЧЕНКО В. Я.

ЭПР И КОНФИГУРАЦИЯ МАГНИТНЫХ ФРАГМЕНТОВ
 $M^{II}(H_2O)_6^{2+}$ ($M^{II} = Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$) В КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЯХ ТИПА $AVF_6 \cdot 6H_2O$

Многие координационные соединения содержат в качестве структурной единицы магнитный фрагмент [1, 2]. Последнее широко используется в ряде физических методов, в частности, в оптической спектроскопии [3], в магнитном резонансе [4], в люминесценции [5] и в некоторых других методах для выяснения структуры и свойств вещества. Однако когда магнитный фрагмент является примесным в кристаллической решетке, возникает проблема: есть ли соответствие между конфигурацией магнитного фрагмента и аналогичных фрагментов матрицы [5]? Иначе говоря, можно ли примесный магнитный фрагмент рассматривать как метку или он представляет собой самостоятельный объект исследования? Если для магнитных фрагментов с орбитально-вырожденным основным состоянием ответ на этот вопрос в какой-то степени предсказуем [2, 6], то для магнитных фрагментов с орбитально-невырожденным основным состоянием еще многое неясно, и в каждом конкретном случае проблема требует самостоятельного изучения.

Настоящая работа посвящена исследованию спектров ЭПР примесных ионов Mn^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} в ряде соединений типа $AVF_6 \cdot 6H_2O$ (где А — двухвалентный переходный металл, В — четырехвалентный элемент) и обсуждению вопросов, связанных с определением конфигурации магнитного фрагмента $M^{II}(H_2O)_6^{2+}$ (где $M^{II} = Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$) в них.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Из множества кристаллов $AVF_6 \cdot 6H_2O$ в качестве матриц для исследований были выбраны соединения состава: $ZnGeF_6 \cdot 6H_2O$, $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$, $NiGeF_6 \cdot 6H_2O$ и $NiZrF_6 \cdot 6H_2O$. Согласно результатам работ [7—9], все они содержат изолированные комплексные ионы $[A(H_2O)_6]^{2+}$ и $[VF_6]^{2-}$, упакованные в рамках структурного типа $CsCl$ с тригональным искажением, и относятся к пр. гр. симметрия $R\bar{3}$ с $Z = 1$.

Для ЭПР экспериментов на основе указанных выше соединений были получены монокристаллы состава: $Mn_xA_{1-x}BF_6 \cdot 6H_2O$ ($A = Zn, Ni, B = Ge, Zr, x = 0,01; 0,1$), $Ni_xZn_{1-x}BF_6 \cdot 6H_2O$ ($B = Ge, x = 0,01; 0,03; 0,1; 0,5; 1$; $Zr, x = 0,01; 0,5; 1$) и $Co_xZn_{1-x}ZrF_6 \cdot 6H_2O$ ($x = 0,01; 0,05$)¹, которые, как правило, были хорошо огранены и имели форму продолговатых тригональных призм, вытянутых вдоль оси c_3 .

Изучение спектров ЭПР парамагнитных монокристаллов проводили при температурах 4,2; 77 и 300 К и различных концентрациях магнитных ионов с помощью радиоспектрометров РЭ 1301 (X-диапазон) и Е-12 (X- и Q-диапазоны) фирмы «Varian».

Ориентацию монокристаллов в постоянном магнитном поле (\vec{H}_0) в X-диапазоне осуществляли с помощью гониометров с двумя независимыми взаимно ортогональными вращениями, в Q-диапазоне — вращением образца на гониометре в вертикальной, а магнита — в горизонтальной плоскостях. Точность выведения оси во всех случаях была не хуже 1 град.

¹ Здесь и далее все приводимые содержания ионов в кристаллах соответствуют условиям синтеза.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ЭПР кристаллов $Ni_xZn_{1-x}BF_6 \cdot 6H_2O$ ($B = Ge, Zr$). При $\vec{H}_0 \parallel c_3$ спектр ЭПР Ni^{2+} в кристаллах фтороцирконата в X -диапазоне не наблюдается. В Q -диапазоне при $\vec{H}_0 \parallel c_3$ спектр состоит из одной симметричной линии, которая появляется при $\vec{H}_0 \approx 7900$ Гс и положение которой сильно зависит от ориентации \vec{H}_0 , смещаясь при отклонении \vec{H}_0 от оси c_3 в сторону более высоких значений поля. Когда $\theta > 30^\circ$ (θ — угол между \vec{H}_0 и c_3), линия, в силу смещения его положения за предельно достижимые значения магнитного поля ($\vec{H}_0 \approx 23\ 000$ Гс), не наблюдается.

При отклонении \vec{H}_0 от оси c_3 в обоих частотных диапазонах обнаружена линия, интенсивность которой растет по мере увеличения угла θ . В Q -диапазоне положению этой линии соответствует предельное значение магнитного поля при $\theta = 70^\circ$. При больших значениях угла θ в обоих частотных диапазонах спектр не зафиксирован. Характер зависимостей интенсивности и положения второй из описанных выше линий от ориентации \vec{H}_0 типичен для так называемого «запрещенного» перехода Ni^{2+} с правилом отбора $\Delta M = \pm 2$ [4]. Отсутствие этой линии при $\vec{H}_0 \parallel c_3$ согласуется с ожидаемой аксиальной симметрией комплексов $Ni(H_2O)_6^{2+}$ и их ориентацией во фтороцирконате [8, 9].

Анализ угловой зависимости спектра ЭПР Ni^{2+} во фтороцирконате был проведен с помощью гамильтониана:

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta\vec{H}_0\vec{S} + D[\hat{S}_z^2 - 1/3 S(S+1)], \quad (1)$$

где $S = 1$. Значение фактора спектроскопического расщепления установили на основе изучения угловой зависимости «запрещенного» перехода при небольших отклонениях θ от оси c_3 . Параметр тонкой структуры основного состояния Ni^{2+} определили, исходя из результатов измерения положения линии, наблюдаемой при $\vec{H}_0 \parallel c_3$ в X - и Q -диапазонах. Знак D установлен на основе сравнения интенсивностей при 300 и 4,2 К в Q -диапазоне при $\theta = 20^\circ$. Параметры гамильтониана (1) для нескольких фиксированных температур и различных концентраций Ni^{2+} приведены в табл. 1, в которой также указаны значения ширины линий (δH) перехода $|0\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$, измеренные от пика до пика первой производной линии поглощения.

Спектр ЭПР Ni^{2+} в кристаллах фторогерманата при комнатной температуре и $\vec{H}_0 \parallel c_3$ в обоих частотных диапазонах состоит из двух линий одинаковой интенсивности. Изучение их угловой зависимости показало, что спектр хорошо описывается спиновым гамильтонианом (1) с $z \parallel c_3$. Параметры этого гамильтониана приведены в табл. 2.

При понижении температуры в кристаллах $Ni_xZn_{1-x}GeF_6 \cdot 6H_2O$ ($x = 0,01; 0,03; 0,1$) при $T < 190$ К происходит структурный фазовый переход, который подробно рассмотрен нами ранее в работах [10—12]. Поэтому здесь ограничимся рассмотрением данных, относящихся только к высокотемпературным фазам кристаллов $Ni_xZn_{1-x}GeF_6 \cdot 6H_2O$. Отметим также, что в кристаллах указанного типа с $x = 0,5$ и 1 вплоть до 20 К каких-либо аномалий в температурной зависимости спектра ЭПР Ni^{2+} не наблюдалось.

ЭПР кристаллов $Mn_xA_{1-x}BF_6 \cdot 6H_2O$ ($A = Zn, Ni, B = Ge, Zr$). Спектры ЭПР Mn^{2+} в кристаллах фторогерманата цинка (до фазового перехода) и фтороцирконата цинка имеют осевой характер с осью $z \parallel c_3$. Спектры хорошо описываются стандартным спиновым гамильтонианом вида

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta\vec{H}_0\vec{S} + D[\hat{S}_z^2 - 1/3 S(S+1)] + \hat{P}(a) + + iA_{\parallel}\hat{S}_z \cdot \hat{I}_z + A_{\perp}(\hat{S}_x \cdot \hat{I}_x + \hat{S}_y \cdot \hat{I}_y), \quad (2)$$

где обозначения общепринятые, а $S = I = 5/2$. Параметры этого гамильтониана для соединений, активированных 1%-ным Mn^{2+} , приведены в табл. 3. Концентрационные изменения магнитных параметров не превышают ошибки эксперимента. Знак D гамильтониана (2) выбран отрицатель-

Параметры спектра ЭПР Ni²⁺ в кристаллах Ni_xZn_{1-x}ZrF₆·6H₂O при различных температурах

x	D, см ⁻¹ при T, К			g при T, К			δH, Гс при T, К		
	300	77	4,2	300	77	4,2	300	77	4,2
0,01	-2,07 (1)	-2,20 (1)	-2,22 (1)	2,26 (1)	2,26 (1)	2,26 (1)	350	120	80
0,5	-2,06 (2)	-2,20 (2)	-2,22 (2)	2,27 (3)	2,26 (2)	2,26 (2)	1075	900	850
1	-2,06 (2)	-2,20 (2)	-2,22 (2)	2,27 (3)	2,27 (3)	2,26 (3)	600	550	550

Таблица 2

Параметры спектра ЭПР Ni²⁺ в кристаллах Ni_xZn_{1-x}GeF₆·6H₂O при 300 К

x	D, см ⁻¹	g	δH, Гс
0,01	-0,887 (1)	2,245 (4)	750
0,03	-0,880 (2)	2,245 (8)	860
0,1	-0,861 (2)	2,25 (1)	1000
0,5	-0,820 (3)	2,25 (1)	1250
1	-0,804 (2)	2,25 (1)	800

Таблица 3

Параметры спектра ЭПР Mn²⁺ в кристаллах ABF₆·6H₂O (A=Zn, Ni, B=Ge, Zr) при 300 К *

Состав	D·10 ⁻⁴ , см ⁻¹	(A -A _⊥)·10 ⁻⁴ , см ⁻¹	a·10 ⁻⁴ , см ⁻¹	g
NiGeF ₆ ·6H ₂ O	-169 (2)	-90 (1)	7,5 (2,0)	2,001 (1)
ZnGeF ₆ ·6H ₂ O	-178 (1)	-89,0 (5)	+7,5 (1,0)	2,0010 (5)
NiZrF ₆ ·6H ₂ O	-174 (3)	-91 (1)	+7,5 (2,0)	2,000 (1)
ZnZrF ₆ ·6H ₂ O	-174 (1)	-91 (1)	+7,5 (1,0)	2,0005 (5)

* Ошибки в определении параметров даны для кристаллов с содержанием марганца 1%.

ным на основе анализа интенсивностей переходов ($M = +5/2 \leftrightarrow M = +3/2$) и ($M = -5/2 \leftrightarrow M = -3/2$) при 300 и 4,2 К. Знак $A_{||}$ определили, исходя из различия средних значений расстояний между линиями сверхтонкой структуры (СТС) для тех же переходов.

Спектр ЭПР Mn²⁺ в парамагнитных кристаллах фторогерманата и фтороцирконата никеля обладает рядом интересных особенностей, обязанных сильному магнитному взаимодействию и кросс-релаксации между ионами Mn²⁺ и Ni²⁺.

Во-первых, спектры Mn²⁺ в этих матрицах достаточно хорошо наблюдаются только при комнатной температуре, с понижением T происходит сильное уширение линий СТС. Во-вторых, вид спектра Mn²⁺ зависит от частоты микроволнового поля, причем для каждой матрицы по-своему. По этой причине спектр Mn²⁺ во фторогерманате никеля оказалось возможным исследовать только в Q -диапазоне, а во фтороцирконате никеля — только в X -диапазоне. И наконец, в-третьих, ширины линий СТС Mn²⁺ сильно зависят от ориентации \vec{H}_0 , а характер этой зависимости для различных групп СТС разный. На рис. 1 сказанное частично проиллюстрировано на примере спектра ЭПР кристалла фторогерманата никеля, активированного 1%-ным Mn²⁺. Интенсивная линия, наблюдаемая в случае б справа от центральной пачки линий СТС Mn²⁺, принадлежит никелю.

Анализ угловой зависимости спектра Mn²⁺ в кристаллах фторогерманата и фтороцирконата никеля при 300 К показал, что во всем диапазоне наблюдения она описывается гамильтонианом вида (2) с параметрами, приведенными в табл. 3. Концентрационные изменения магнитных пара-

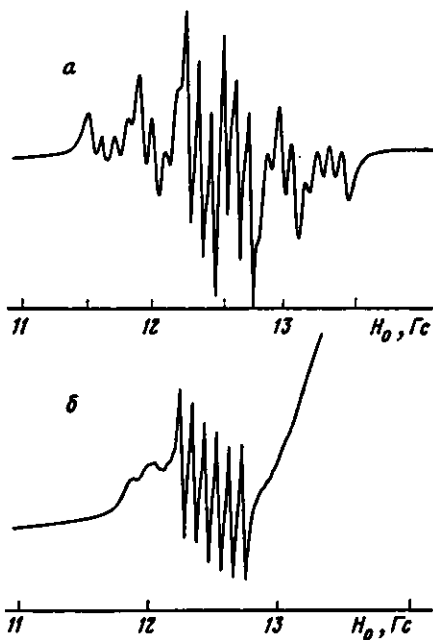


Рис. 1

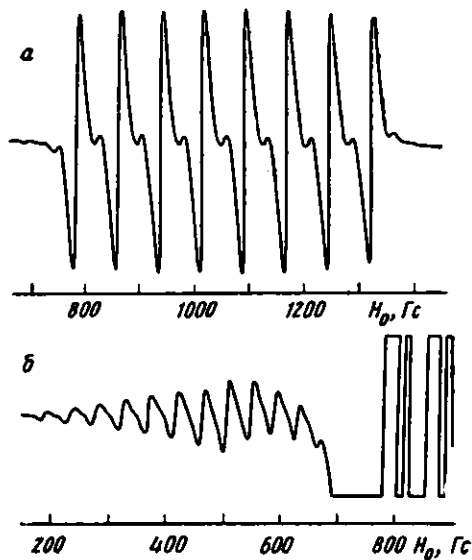


Рис. 2

Рис. 1. Вид спектра ЭПР Mn^{3+} в $Mn_{0,01}Ni_{0,99}GeF_6 \cdot 6H_2O$ при $\nu \approx 35 \text{ ГГц}$, $T = 300 \text{ К}$: $\vec{H}_0 \parallel c_3$ (а), $\vec{H}_0 \perp c_3$ (б)

Рис. 2. Вид спектра ЭПР Co^{2+} в $Co_{0,01}Zn_{0,99}ZrF_6 \cdot 6H_2O$ при $\vec{H}_0 \parallel c_3$, $T = 4,2 \text{ К}$, $\nu \approx 35$ (а), $9,5 \text{ ГГц}$ (б): спектр одиночных ионов (а), спектр обменно-связанных пар (половинные поля) (б)

метров и в этом случае не превышают ошибки эксперимента. Отметим также, что приводимые в табл. 3 знаки параметров выбраны с учетом отсутствия особенностей в изменении этих величин при вариации концентрации никеля в кристаллах $Mn_xNi_yZn_{1-x-y}BF_6 \cdot 6H_2O$ от 0 до 1—x.

ЭПР кристаллов $Co_xZn_{1-x}ZrF_6 \cdot 6H_2O$. Спектр ЭПР Co^{2+} в кристаллах фтороцирконата цинка наблюдается только при низких температурах ($T < 30 \text{ К}$). При 4,2 К спектр состоит из октета линий СТС и достаточно хорошо описывается гамильтонианом вида

$$\hat{\mathcal{H}} = g_{\parallel} \beta H_{0z} \hat{S}_z + g_{\perp} \beta (H_{0x} \hat{S}_x + H_{0y} \hat{S}_y) + A_{\perp} (\hat{S}_x \cdot \hat{I}_x + \hat{S}_y \cdot \hat{I}_y) + A_{\parallel} \hat{S}_z \cdot \hat{I}_z \quad (3)$$

при $S = 1/2$ и $I = 7/2$. Параметры этого гамильтониана равны: $|A_{\parallel}| = 230(3) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $|A_{\perp}| = 34(3) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $g_{\parallel} = 6,52(1)$, $g_{\perp} = 2,97(2)$. Главная ось спектра совпадает с направлением c_3 .

Вблизи линий спектра одиночного иона Co^{2+} наблюдаются дополнительные линии более слабой интенсивности (рис. 2, а). Однако изучение угловой зависимости и экспериментальное определение природы этих линий было затруднено из-за их наложения на спектр одиночных ионов Co^{2+} .

В половинных по отношению к спектру одиночных ионов Co^{2+} магнитных полях наблюдается спектр еще меньшей (чем у «дополнительного» спектра) интенсивности (рис. 2, б). При $\vec{H}_0 \parallel c_3$ линии этого спектра также частично накладываются на спектр одиночных ионов кобальта. Интенсивности же тех 11 линий, которые наблюдаются достаточно хорошо, относятся как 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 7 : 6 : 5. Чрезвычайно слабая интенсивность рассматриваемого спектра, значения магнитного поля, при которых он наблюдается, а также распределение интенсивностей его сверхтонких компонентов по биномиальному закону указывают на его обменную природу. Именно такого рода спектр и должен наблюдаться при одновремен-

ной переориентации спинов двух ионов Co^{2+} , образующих пару [13]. Спектр ЭПР в «половинных» полях характеризуется параметрами: $2|A_{\parallel}'| = 256(4) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; $2|A_{\perp}'| = 34(4) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; $2g_{\parallel}' = 13,24(2)$, $2g_{\perp}' = 5,94(3)$.

Если принять, что «дополнительные» линии у спектра одиночных ионов Co^{2+} имеют обменное происхождение, то, исходя из положений крайних из них, абсолютное значение параметра изотропного обменного взаимодействия $|J|$ для пар $\text{Co}-\text{Co}$ можно ограничить сверху величиной порядка $8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$.

Рассмотрим вначале природу концентрационной зависимости параметра тонкой структуры Ni^{2+} в исследуемых кристаллах.

Из табл. 1 видно, что абсолютное значение параметра тонкой структуры во фтороцирконате растет с понижением температуры и практически не зависит от концентрации никеля. Этот факт обращает на себя внимание, поскольку в других изученных соединениях типа $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{BF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ аналогичные исследования привели к несколько иным результатам. Так, например, в кристаллах $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ величина $|D|$ уменьшается от $0,5 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре до $0,12 \text{ см}^{-1}$ при 20 К и ниже [14], а при разбавлении Zn^{2+} изменение D может составить $1/8$ его значения в концентрированной соли никеля [14]. Концентрационная зависимость D наблюдается и в изученных нами кристаллах фторогерманата. В них значение D при 300 К изменяется от $0,887 \text{ см}^{-1}$ для $x = 0,01$ до $0,804 \text{ см}^{-1}$ для $x = 1$ (табл. 2), т. е. увеличивается по мере разбавления цинком на $\sim 10\%$.

Для объяснения температурно-концентрационной зависимости D в кристаллах типа $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{BF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ выдвигались различные модели. В частности, в качестве причин сильной температурной зависимости D указывались изменения фотонного вклада в D [15, 16] и изменение величины ковалентных связей Ni^{2+} с лигандами [17]. Что же касается концентрационной зависимости D , в работе [18] было высказано предположение, что она, возможно, связана с обменным взаимодействием между ионами Ni^{2+} . Однако данные ЭПР Ni^{2+} в кристаллах фторогерманата и фтороцирконата никеля позволяют подойти к этому вопросу с несколько иных позиций.

Действительно, из табл. 3 видно, что абсолютное значение параметра тонкой структуры Ni^{2+} во фторогерманате никеля несколько меньше его значения в диамагнитной матрице фторогерманата цинка. Во фтороцирконате же никеля величина D с точностью до ошибки эксперимента совпадает со значением соответствующего параметра Ni^{2+} во фтороцирконате цинка. Сказанное с учетом заметной концентрационной зависимости D Ni^{2+} в $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{GeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и отсутствием таковой в кристаллах $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{ZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ дает основание считать, что наблюдаемая в ряде кристаллов типа $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{BF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ зависимость D от содержания Ni^{2+} обусловлена изменением степени искажения окружения парамагнитного иона. Отсутствие же концентрационной зависимости D во фтороцирконате никеля, очевидно, объясняется большей стабильностью параметров этой решетки, что, в частности, может быть связано с более плотной упаковкой комплексных ионов в цирконатах. В пользу такого понимания концентрационной зависимости D говорят и результаты рентгеноструктурного анализа кристаллов фторосиликата никеля и цинка [19]. В результате исследования структур этих веществ было установлено, что комплексы $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ во фторосиликате никеля слегка сжаты по оси третьего порядка, а комплекс $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ во фторосиликате цинка имеет форму правильного октаэдра.

Тригональное искажение комплексов $[\text{A}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ можно охарактеризовать величиной $\Delta\beta = (\beta - \beta_0)$, где β — угол между осью c_3 и направлением от парамагнитного иона к ближайшей молекуле H_2O (β_0 — тот же угол для неискаженного октаэдра). Согласно результатам работы [20], знак искажения ближайшего окружения Ni^{2+} , характеризуемый $\Delta\beta$, однозначно связан со знаком D , причем в случае $D > 0$ октаэдр ближайшего окружения Ni^{2+} вытянут вдоль оси c_3 ($\Delta\beta < 0$), а при $D < 0$ сжат вдоль той же оси ($\Delta\beta > 0$). Поэтому если тригональное кристаллическое поле на Ni^{2+} в кристаллах типа $\text{NiBF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ обусловлено в основном искаже-

Атомные, кристаллографические и магнитные параметры кристаллов типа $\text{NiBF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ *

Состав	r, Å	Параметры ячейки		D, см ⁻¹	Ссылка
		a, Å	α_R , град		
$\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,39	6,215	96,19	-0,5	[14]
$\text{NiGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,44	6,35	95,54	-0,804	[12]
$\text{NiTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,64	6,40	96,00	-1,3 **	[23]
$\text{NiSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,67	6,52	96,10	-(?) 1,7	[17]
$\text{NiPbF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,76	6,58	96,01	(~-2?)	
$\text{NiHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,82	6,56	96,00	(~-2?)	
$\text{NiZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,82	6,56	96,00	-2,06	Наст. работа, табл. 1

* Значения ионных радиусов V^{4+} и параметры элементарных ячеек взяты соответственно из работ [24] и [17, 25].

** $T = 190 \text{ K}$. $|D|$ при повышении T слабо возрастает.

нием октаэдра его ближайшего окружения (справедливость этого допущения обоснуем немного позже), то с учетом сказанного выше можно считать, что в кристаллах $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{GeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($T > 190 \text{ K}$) и $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{ZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ комплексы $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ сжаты вдоль оси c_3 ($\Delta\beta > 0$).

Для Mn^{2+} , наоборот, отрицательный знак параметра тонкой структуры соответствует тригонально вытянутому октаэдру [9, 21]. Таким образом, комплексы $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ в кристаллах $\text{Mn}_x\text{A}_{1-x}\text{GeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($T > 190 \text{ K}$, $A = \text{Ni}, \text{Zn}$) и $\text{Mn}_x\text{A}_{1-x}\text{ZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Ni}, \text{Zn}$) вытянуты вдоль оси c_3 ($\Delta\beta < 0$).

Более трудной является задача выявления связи между магнитными параметрами спектра Co^{2+} и знаком тригонального искажения его ближайшего окружения. Однако конкретно в нашем случае решение этой задачи облегчается тем обстоятельством, что для кристаллов фторосиликата кобальта известны как магнитные параметры его спектра ЭПР ($g_{\parallel} = 5,82(12)$, $g_{\perp} = 3,44(7)$, $|A_{\parallel}| = 184(4) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $|A_{\perp}| = 47(2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ [22]), так и данные о его структуре ($\Delta\beta < 0$ [19]). Поэтому из сопоставления данных ЭПР Co^{2+} в кристаллах фторосиликата и фтороцирконата можно заключить, что и в последнем из них аквокомплексы кобальта вытянуты вдоль оси c_3 .

В силу большой величины спин-орбитального взаимодействия у ионов Co^{2+} параметры его спектра ЭПР чрезвычайно чувствительны к малым искажениям структуры. В частности, из данных ЭПР пар и одиночных ионов Co^{2+} во фтороцирконате следует, что $2 \cdot |A'_{\parallel}| \neq |A_{\parallel}|$ и $g'_{\parallel} \neq g_{\parallel}$, т. е. стереометрия ближайшего окружения Co^{2+} (видимо, и не только этого иона) в рассматриваемой матрице хотя и слабо, но зависит от рода иона в ближайшем узле кристаллической решетки.

Далее, значение параметра D иона Ni^{2+} в кристаллах типа $\text{NiBF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ сопоставимо со значениями параметров ромбоэдрических элементарных ячеек этих кристаллов и r -радиусом четырехвалентного иона V^{4+} . Учитывая, что для кристаллов $\text{NiBF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ структурные данные имеются лишь для 300 K, ограничимся рассмотрением значений параметра их тонкой структуры при этой же температуре.

Из табл. 4, где собраны все указанные сведения, видно, что по мере увеличения ионного радиуса V^{4+} размеры ромбоэдрической элементарной ячейки в целом возрастают при относительном постоянстве величины его тригонального искажения. Наиболее примечательным моментом является симбатность изменения абсолютной величины параметра тонкой структуры, размеров элементарной ячейки и ионного радиуса четырехвалентного элемента.

Основываясь на обнаруженной эмпирической закономерности, можно предположить, что при 300 K значение параметра D иона Ni^{2+} в ромбоэдрической фазе кристаллов $\text{NiPbF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ будет порядка -2 см^{-1} . Следует также отметить, что если в работе [17], посвященной

анализу спектров ЭПР Ni^{2+} в $\text{NiSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, знак параметра D иона Ni^{2+} не был определен, то на основе анализа данных табл. 4 можно утверждать, что он должен быть отрицательным.

Уолш [16], исходя из данных ЭПР Ni^{2+} в $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, высказал предположение, что в этой матрице основной вклад в тригональное кристаллическое поле на Ni^{2+} , возможно, вносит вторая координационная сфера, составленная из восьми комплексов SiF_6^{2-} , расположенных по вершинам куба, сжатого вдоль оси c_3 . К такому пониманию природы тригонального поля на Ni^{2+} в этом кристалле склоняется и Рубенс [26]. Однако данные табл. 4 указывают на несправедливость указанной точки зрения. Действительно, из табл. 4 следует, что при изменении значения параметра D иона Ni^{2+} от $-0,5 \text{ см}^{-1}$ в $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до $-2,06 \text{ см}^{-1}$ в $\text{NiZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ величина тригонального искажения ромбоэдрической элементарной ячейки практически не меняется. Следовательно, если указанная выше координационная сфера и вносит вклад в тригональное поле на Ni^{2+} , то он не доминирующий. Именно поэтому можно считать, что величина и знак параметра тонкой структуры Ni^{2+} в кристаллах типа $\text{NiBF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (и, очевидно, в $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{BF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) определяются стереометрией его ближайшего окружения, т. е. комплексы $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ во всех этих соединениях сжаты вдоль оси c_3 .

В целом полученные результаты убедительно свидетельствуют, что даже при отсутствии орбитального вырождения парамагнитный ион может вносить вклад в формирование величины потенциала внутрикристаллического поля, вплоть до изменения знака аксиального искажения. Причем конфигурация магнитных фрагментов $\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ в соединениях типа $\text{ABF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ может зависеть не только от природы комплексообразующего катиона, но и от его содержания в кристалле и природы ионов в ближайших к нему узлах кристаллической решетки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Оргель Л. Е. Введение в химию переходных металлов. М.: Мир, 1964, 210 с.
2. Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1976. 352 с.
3. Вонсовский С. В., Грум-Гржимайло С. В., Черепанов В. И. Теория кристаллического поля и оптические спектры примесных ионов с незаполненной d -оболочкой. М.: Наука, 1969.
4. Альтшулер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972. 672 с.
5. Кюри Д. Люминесценция кристаллов. М.: ИЛ, 1961. 199 с.
6. Виокуров В. М. В сб.: Проблема изоморфных замещений в кристаллах. М.: Наука, 1971. 210 с.
7. Кузнецов В. Г. и др. Ж. структ. химии, 1968, т. 9, № 3, с. 471.
8. Давидович Р. Л. и др. Изв. АН СССР. Неорганич. матер., 1970, т. 6, № 3, с. 493.
9. Зарипов М. М., Зиятдинов А. М., Яблоков Ю. В., Давидович Р. Л., Левчишина Т. Ф. Физика тверд. тела, 1975, т. 17, № 4, с. 1164.
10. Zarirov M. M., Ziatdinov A. M., Yablokov Yu. V. In: Magnetic resonance and related phenomena. Heidelberg etc.: Groupement Ampere, 1976, p. 625.
11. Yablokov Yu. V., Zarirov M. M., Ziatdinov A. M., Davidovich R. L. Chem. Phys. Lett., 1977, v. 48, No. 3, p. 443.
12. Зиятдинов А. М., Давидович Р. Л., Яблоков Ю. В., Зарипов М. М. В сб.: Радиоспектроскопия твердого тела. Красноярск, 1979, с. 141.
13. Francis C. L., Calvahaouse I. W. J. Chem. Phys., 1977, v. 66, No. 3, p. 1089.
14. Кожухарь А. Ю. и др. Физика тверд. тела, 1975, т. 17, № 6, с. 1870.
15. Цинцадзе Г. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. Киев: Ин-т полупровод. АН УССР, 1975.
16. Walsh W. M. Yr. Phys. Rev., 1959, v. 114, No. 5, p. 1473.
17. How T., Sware J. Phys. Scripta, 1974, v. 9, No. 1, p. 40.
18. Валешев Р. М. В кн.: Парамагнитный резонанс. Казань: Казанск. ун-т, 1968, № 3.
19. Ray S., Zalkin A., Templeton O. H. Acta crystallogr., 1973, v. 29B, No. 7, p. 2741.
20. Васюков В. И. и др. Физика тверд. тела, 1978, т. 20, № 8, с. 2260.
21. Леушин А. М. В сб.: Парамагнитный резонанс. Казань: Казанск. ун-т, 1964, с. 42.
22. Bleany B., Ingram O. I. E. Proc. Roy. Soc., 1951, v. 208 A, p. 143.
23. Karnezos M., Friedberg S. A. J. Appl. Phys., 1978, v. 49, No. 3, part 2, p. 1382.
24. Божий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 460 с.
25. Давидович Р. Л. и др. Атлас инфракрасных спектров поглощения и рентгенометрических данных комплексных фторидов металлов IV и V групп. М.: Наука, 1972. 252 с.
26. Rubins R. S. J. Chem. Phys., 1977, v. 66, No. 7, p. 3297.

Институт химии
ДВНЦ АН СССР

Поступила в редакцию
13.XII.1982