

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

КООРДИНАЦИОННАЯ
ХИМИЯ

Том 9

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТЕСК)

12

МОСКВА · 1983

УДК 541.66—68 + 538.27

ЗНАТДИНОВ А. М., ДАВИДОВИЧ Р. Т., ШЕВЧЕНКО В. Я.,
ЯБЛЮКОВ Ю. В.

ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС, ПРИРОДА ИСКАЖЕНИЙ И ДИНАМИКИ КОМПЛЕКСОВ $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ В НИЗКОСИММЕТРИЧНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

При изучении свойств большинства низкосимметричных кристаллов, содержащих ионы двухвалентной меди, неизбежно возникает вопрос: обусловлено ли наблюдаемое расщепление электронно-вырожденного состояния ян-теллеровским (Я-Т) искажением или низкосимметричной компонентой кристаллического поля? Однако до сих пор из-за отсутствия надежных экспериментальных значений энергии Я-Т-стабилизации ($E_{\text{Я-Т}}$) для комплексов меди в различных соединениях и трудностей его теоретической оценки ответ на этот вопрос в целом остается нетривиальным и часто требует специального изучения. Сказанное, в частности, относится и к, казалось бы, «хорошо изученным» медным солям Туттона.

Долгое время при интерпретации спектроскопических и структурных данных медных солей Туттона исходили из допущения, что в них

$$2E_{\text{Я-Т}} \ll \Delta, \quad (1)$$

где $2 \cdot 2 E_{\text{Я-Т}}$ — расщепление орбитального дублета за счет линейного эффекта Я-Т, 2Δ — внешнее по отношению к акваионам меди низкосимметричное искажающее возмущение. Указанной точки зрения придерживались в своих известных работах Блини [1], Гриффитс [2] и Гил [3].

Однако по мере накопления экспериментальных данных [4—8] и развития теории эффекта Я-Т [9—12] становилось все более очевидным, что многие наблюдаемые особенности медных солей Туттона характерны для объектов динамического эффекта Я-Т. Поэтому в последние годы наметился новый подход к пониманию природы свойств медьсодержащих солей Туттона, основанный на идеях динамического эффекта Я-Т [4, 7, 8, 13, 14], и именно в этом направлении был достигнут наибольший прогресс. Вместе с тем при всей своей привлекательности слабой стороной нового динамического подхода остается постулирование соотношения

$$2E_{\text{Я-Т}} \gg \Delta, \quad (2)$$

лежащего в его основе. Похожая ситуация сложилась при изучении и других низкосимметричных медьсодержащих кристаллов, в частности $\text{Cu}(\text{T})_2(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Cu}(\text{T})_2(\text{NO}_3)_2$ (Т — *цис*, *цис*-1,3,5-триаминоциклогексан) [15], $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2)_6\text{Cl}_4\text{H}_2\text{O}$ [16], $\text{K}_2\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_4$ [17], $\text{K}_2\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{ZrF}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [8] и некоторых других.

Во всех упомянутых выше соединениях из-за начально заданных искажений комплексов меди решить экспериментально вопрос об их природе без изучения реакции систем на внешнее осевое давление не представляется возможным. Однако последнее также проблематично, поскольку упругие свойства большинства из них практически не позволяют воздействовать на испытываемую систему желаемым образом посредством внешнего механического напряжения. С учетом всего сказанного наиболее перспективным и информативным инструментом изучения поведений Я-Т-систем под воздействием внешних искажающих возмущений представляются структурные фазовые превращения, при которых нередко реализуются требуемые деформации решетки.

В настоящей работе сообщаются результаты изучения методом ЭПР кристаллов фторогерманата цинка $ZnGeF_6 \cdot 6H_2O$, активированных ионами Cu^{2+} и испытывающих при $T \sim 190$ К сегнетоэластический фазовый переход первого рода с изменением симметрии кристаллов от ромбоэдрической до моноклинной [18—20]. Использование нетрадиционных возможностей изучения Я-Т-систем в условиях структурного фазового перехода позволило решить однозначно вопрос о природе искажений и о динамике аквионов меди в моноклинной фазе этих кристаллов и открыло новые сравнительно простые возможности оценки некоторых важных параметров вибронного взаимодействия в низкосимметричных кристаллах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы $ZnGeF_6 \cdot 6H_2O$ относятся к обширному классу комплексных соединений с общей формулой $ABF_6 \cdot 6H_2O$ (А — двухвалентный переходный металл, В — четырехвалентный элемент), в которых комплексные ионы упакованы по типу CsCl с тригональным искажением. Точечная группа симметрии комплексных ионов S_6 (группа симметрии кристаллов $R\bar{3}$, $Z = 1$ [21]).

Монокристаллы фторогерманата цинка, активированные ионами двухвалентной меди, получали путем добавления к водным растворам $ZnGeF_6 \cdot 6H_2O$ рассчитанного количества соответствующей соли парамагнитного катиона и последующей кристаллизации по указанной в [21] методике. Образующиеся при этом голубоватые кристаллы, как правило, хорошо огранены и имеют форму продолговатых призм, вытянутых вдоль оси C_3 .

Изучение спектров ЭПР Cu^{2+} в кристаллах фторогерманата цинка проводили в широком температурном диапазоне 4,2—300 К при концентрациях парамагнитного иона 1, 10 и 20%¹ с помощью радиоспектрометров РЭ 1301 ($\nu \simeq 9,5$ гГц), РЭ 1308 ($\nu \simeq 37$ гГц) и Е-12 ($\nu_1 \simeq 9,3$ и $\nu_2 \simeq 35$ гГц) фирмы «Varian». Напряженность постоянного магнитного поля H_0 измеряли по общепринятой методике с помощью приборов марки Е 11-2 и Ш 1-1. Для определения частот клистронов использовали серийные частотомеры соответствующих диапазонов.

Монокристаллы в постоянном магнитном поле ориентировали либо при помощи 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 более 1°.

Температурные измерения в 3-сантиметровом диапазоне проводили в кварцевом дьюаре. Изменение температуры осуществлялось путем регулировки газового потока (гелиевого или азотного), проходящего через дьюар. При работе в 8-миллиметровом диапазоне в газовом потоке охлаждался непосредственно сам резонатор. В обоих случаях температуру измеряли термопарой медь — константан с опорной точкой либо при 4,2 (жидкий гелий), либо при 273,2 К (температура таяния льда). Точность измерений температуры не превышала 1°.

Исследование фазового перехода проводили только на монокристаллических образцах, а изучение температурной зависимости параметров спектра ЭПР Cu^{2+} — как на монокристаллах, так и на поликристаллических образцах фторогерманата цинка. Данные обоих видов измерений хорошо согласуются друг с другом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сегнетоэластический фазовый переход в кристаллах фторогерманата цинка исследовали по опытам на примесных ионах Mn^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} . Результаты изучения фазового перехода по спектрам ЭПР первых двух

¹ Здесь и далее концентрация Cu^{2+} во фторогерманате цинка соответствует процентному содержанию этого иона в исходном растворе, из которого были выращены монокристаллы.

Таблица 1

Параметры фазового перехода в кристаллах $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{GeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

x	Температура перехода, К		Гистерезис перехода, град.	Размытость * перехода, град.
	T_c охл	T_c нагр		
0,01	191 ± 2	202 ± 2	11	5
0,1	186 ± 2	198 ± 2	12	8
0,2	172 ± 3	185 ± 3	13	10

* Степень размытости фазового перехода характеризуется температурным интервалом, в пределах которого интенсивность спектра ЭПР изменяется на 90% от его значения до фазового перехода.

ионов изложены в работах [18—20]. Данные о температурах фазового перехода в кристаллах фторогерманата цинка, содержащих различные концентрации Cu^{2+} , приведены в табл. 1.

В целом картина фазового перехода в кристаллах, активированных Cu^{2+} , особенно в таких его аспектах, как удвоение ниже температуры перехода при охлаждении кристаллов $T_{c \text{ охл}}$ кратности позиций парамагнитных ионов, наличие температурного гистерезиса перехода, областей Кюри,

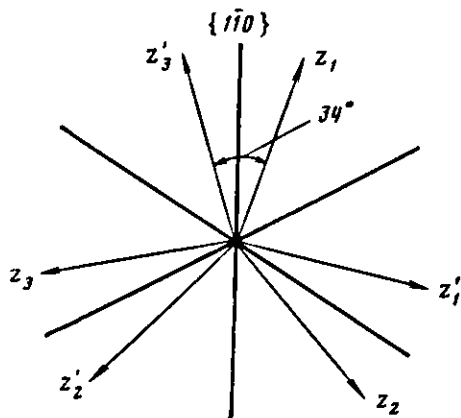


Рис. 1. Проекция осей z спектров ЭПР Cu^{2+} на плоскость (111) в моноклинной фазе кристаллов фторогерманата цинка. z_n и z'_n ($n = 1, 2, 3$) — проекции осей спектров одинаковой интенсивности

влияния концентрации примесного иона на степень размытости и величину гистерезиса перехода, аналогична той, которая наблюдалась ранее в кристаллах фторогерманата цинка, активированных ионами Ni^{2+} или Mn^{2+} [18—20]. Причем симбатность смещений критических температурных областей перехода при увеличении концентрации никеля и меди, а также возможность перехода кристаллов $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{GeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с $x \geq 0,1$ в метастабильное состояние путем их резкого охлаждения в жидком азоте или гелии указывают на схожесть влияний этих двух ионов на динамику кристаллической решетки в критической области температур. Однако между изменением спектров ЭПР меди и никеля (марганца) при фазовом переходе и их поведением в моноклинной фазе фторогерманата цинка имеются и существенные различия.

1. В результате фазового перехода магнитная симметрия спектров ЭПР Ni^{2+} и Mn^{2+} во фторогерманате цинка понижается от аксиальной (в ромбоэдрической фазе $R\bar{3}$) до ромбической (в моноклинной фазе $P2_1/c$) [19, 20]. Причем оси спектров этих ионов в моноклинной фазе фторогерманата цинка образуют с осью их аксиальной симметрии в ромбоэдрической фазе, совпадающей с направлением C_3 , небольшой угол порядка $6-8^\circ$. В противоположность этому спектры ЭПР Cu^{2+} в обеих фазах кристаллов фторогерманата цинка — аксиальные ², а оси z спектров Cu^{2+} в моноклинной фазе во всем температурном диапазоне измерений образуют с направлением оси симметрии спектра до фазового перехода (также совпадающего с направлением C_3) угол, равный 55° . Последнее значение угла в точности равно величине угла, образуемого осями статических Я-Т-

² Ниже 30 К абсолютное значение ошибки определения g_{\perp} при измерениях в Q -диапазоне равно 0,005; 0,006 и 0,008 соответственно для кристаллов, содержащих 1, 10 и 20% Cu^{2+} . Вблизи T_c величина указанной ошибки примерно в два раза больше, чем при $T \leq 30$ К.

спектров ЭПР Cu^{2+} в метастабильной ромбоэдрической фазе кристаллов фторогерманата цинка с направлением C_3 [22]. Аксиальные оси спектров равной интенсивности (от одного типа доменов) расположены симметрично относительно сохраняющейся при фазовом переходе плоскости отражения, а угол между их проекциями на плоскость (111) составляет $\sim 86^\circ$ (рис. 1).

2. В моноклинной фазе кристаллов фторогерманата цинка у ионов Ni^{2+} и Mn^{2+} прослеживается только слабая температурная зависимость параметров тонкой структуры их основного состояния [19, 20]. Температурные изменения остальных магнитных параметров этих ионов не превышает ошибки эксперимента. Что же касается магнитных параметров Cu^{2+} g_i и A_i ($i = \parallel, \perp$), то они, напротив, в моноклинной фазе фторогерманата цинка обладают необычно сильной температурной зависимостью, характеризующейся рядом интересных особенностей:

а) значения g -фактора спектра ЭПР Cu^{2+} в моноклинной фазе кристаллов $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{GeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ заметно зависят от T и концентрации Cu^{2+} (рис. 2), но сумма $g_{\parallel}(x, T) + 2g_{\perp}(x, T)$ такую зависимость не обнаруживает;

б) при повышении T кривые $g_i(x, T)$ ($i = \parallel, \perp$) стремятся к алгебраическому среднему главных значений g -фактора. Предельные значения g_i^* , к которым стремятся $g_i(x, T)$ при понижении T , равны соответствующим значениям параметров статического спектра Cu^{2+} в метастабильном состоянии этих же кристаллов: $g_{\parallel} = 2,472 \pm 0,002$ и $g_{\perp} = 2,102 \pm 0,004$ [22];

в) все сказанное выше о характере температурной и концентрационной зависимости g -фактора относится и к соответствующим изменениям параметров сверхтонкой структуры (СТС) меди (рис. 3). Однако в последнем случае имеется еще одна особенность: эффективный параметр СТС меди $A_{\perp}(x, T)$ при некоторой зависящей от x температуре меняет знак. На это указывает следующий факт: ширина линии с неразрешенной СТС центров с $z \perp \vec{H}_0$, измеренная от пика до пика первой производной линии поглощения (δH), проходит через минимум, причем при той же температуре, при которой кривая $A_{\perp}(x, T)$, аппроксимированная в область температур, где СТС не разрешается, достигает нуля (рис. 3).

3. В моноклинной фазе кристаллов фторогерманата цинка наблюдается сильная зависимость ширины линий СТС от значения магнитного квантового числа m_l (m_l -вариация), отличная от наблюдаемой для СТС Mn^{2+} в соответствующей фазе этих же кристаллов [19] (в частности, у ионов Mn^{2+} и Cu^{2+} различие в интенсивностях крайних линий СТС соответственно увеличивается и уменьшается при понижении температуры) и с характерной для динамических систем температурной зависимостью (рис. 4).

Анализ экспериментальных данных начнем с выяснения природы искажений аквокомплексов меди в моноклинной фазе кристаллов фторогерманата цинка.

В кристаллах моноклинной сингонии основное состояние Cu^{2+} не вырождено [23]. Поэтому если расщепление 2E -уровня Cu^{2+} в моноклинной фазе фторогерманата цинка обозначить через 2Δ , то в общем случае, очевидно, Δ может удовлетворять любому из трех соотношений: (1), (2) или

$$|\Delta| \sim 2|E_{Я-Т}|. \quad (3)$$

Однако в низкосимметричной фазе кристаллов фторогерманата цинка совокупность экспериментальных данных, а именно: 1) совпадение значений магнитных параметров Cu^{2+} при низких температурах в ромбической и моноклинной фазах; 2) стремление $g_i(T)$ и $A_i(T)$ ($i = \parallel, \perp$) при повышении температуры соответственно к алгебраическим средним главных значений g - и A -тензоров и 3) характерная для систем, находящихся в динамическом состоянии, m_l -вариация линий СТС Cu^{2+} , нельзя разумно объяснить ни в рамках допущения (1), ни (3). При выполнении же условия (2) все они находят себе сравнительно простое объяснение.

Аппроксимируем симметрию аквоионов в моноклинной фазе кристаллов фторогерманата цинка группой D_{2h} . Выберем направления связей $\text{M}-\text{O}_n$ ($n = 1, 2, \dots, 6$) в качестве осей координат и через u_x, u_y и u_z

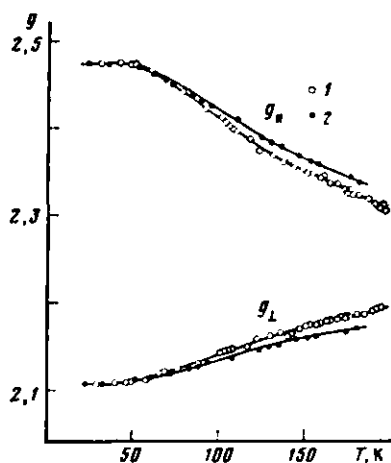


Рис. 2

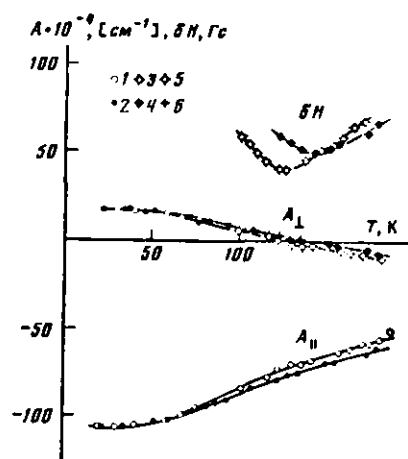


Рис. 3

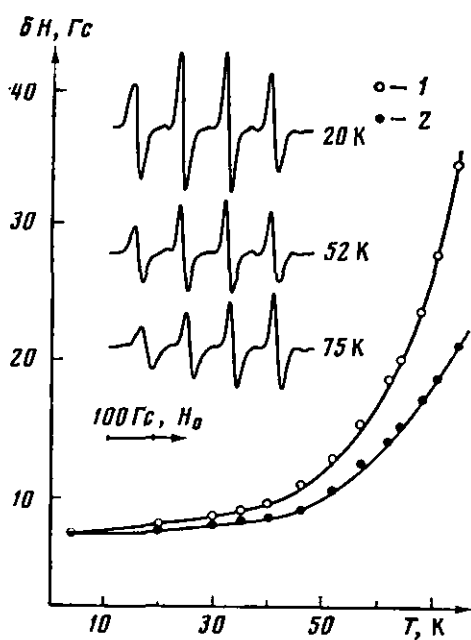


Рис. 4

Рис. 2. Температурная зависимость g -фактора спектра ЭПР Cu^{2+} в моноклинной фазе кристаллов $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{GeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Экспериментальные значения g -фактора в кристаллах с $x = 0,1$ (1) и $0,2$ (2)

Рис. 3. Температурная зависимость параметров и ширины линий СТС Cu^{2+} в моноклинной фазе кристаллов $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{GeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Экспериментальные значения параметров СТС (1, 2), ширины отгибающей «перпендикулярной» части спектра с неразрешенной СТС (3, 4) и вычисленные значения параметра A_{\perp} (5, 6) для кристаллов с $x = 0,1$ (1, 3, 5) и $0,2$ (2, 4, 6). Знаки параметров СТС Cu^{2+} при $4,2 \text{ К}$ выбраны с учетом результатов предшествующих исследований ЭПР в кристаллах типа $\text{ABF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [22]

Рис. 4. Температурная зависимость ширины линий СТС Cu^{2+} в моноклинной фазе кристаллов $\text{Cu}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{GeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Экспериментальные значения ширины линий СТС для переходов с $m_I = +1/2$ (1) и $-1/2$ (2) ($\vec{H}_0 \parallel z$, $\nu \cong 9,3 \text{ эГц}$)

обозначим искажения (при фазовом переходе) комплекса соответственно вдоль осей x , y и z . Далее, считая

$$\Delta_n \ll 2E_{Я-Т} \quad (4)$$

($2\Delta_n$ ($n = x, y, z$) — связанное с искажением u_n ($n = x, y, z$) расщепление дублета 2E), по аналогии с [11] понижение Я-Т-энергии комплекса под воздействием искажающего возмущения запишем в виде

$$\delta E_{Я-Т} = \Delta_0 \cos 3\theta + \Delta_z \cos \theta + \Delta_x \cos (\theta + 2\pi/3) + \Delta_y \cos (\theta + 4\pi/3), \quad (5)$$

где Δ_0 — добавка к Я-Т-энергии за счет квадратичных эффектов, $\text{tg } \theta = Q_2/Q_3$ (Q_2 и Q_3 — нормальные координаты, преобразующиеся при операциях группы O_h так же, как и функции $3z^2 - r^2$ и $x^2 - y^2$ соответственно). Условие минимума $\delta E_{Я-Т}$ по отношению к углу θ в Q_2, Q_3 -пространстве, отвечающем тетрагональным искажениям октаэдра [9, 11], записывается в виде

$$12\Delta_0 \cos^2 \theta \sin \theta + [\Delta_z - 1/2(\Delta_x + \Delta_y)] \sin \theta - \sqrt{3}/2(\Delta_y - \Delta_x) \cos \theta = 0. \quad (6)$$

Легко проверить, что ни одно из трех значений угла θ ($0, 2\pi/3, 4\pi/3$), при которых ранее в ромбоэдрической фазе при отсутствии внешних искажающих возмущений адиабатическая поверхность имела минимумы [10, 12], более не является корнями уравнения (6). Следовательно, в общем случае в поле симметрии D_{2h} искажение Я-Т-комплекса в минимумах адиабатического потенциала ромбическое. Однако если лигандное поле содержит доминирующую D_{4h} -компоненту, т. е.

$$\left| \frac{\Delta_x - \Delta_y}{\Delta_0} \right| \ll 1, \quad (7)$$

в выражении (6), очевидно, можно пренебречь последним членом и записать его в виде

$$\sin \theta \{ [\Delta_z - \frac{1}{2}(\Delta_x + \Delta_y)] + 3\Delta_0(4 \cos^2 \theta - 1) \} = 0. \quad (8)$$

Анализ решений уравнения (8) показывает, что при $\bar{\Delta}/\Delta_0 > 0$ ($\bar{\Delta} = \Delta_z - \frac{1}{2}(\Delta_x + \Delta_y)$) низшим по энергии является тригонально искаженное состояние Я-Т-комплекса. Причем характер искажения комплекса в этом состоянии тот же, что и в отсутствие внешних деформирующих сил. Поэтому и величины g -факторов Я-Т-иона в этом состоянии в точности равны их значениям, вычисленным без учета внешнего осевого возмущения.

Если же $\bar{\Delta}/\Delta_0 < 0$, низшими будут ромбически искаженные состояния Я-Т-комплекса, которые соответствуют двум другим возможным Я-Т-искажениям. Этим двум конфигурациям в Q_x -, Q_y -пространстве (независимо от знака отношения $\bar{\Delta}/\Delta_0$) отвечают углы $\theta \neq \pi n/3$ ($n = 1, 2$).

Как видим, при выполнении условий (4) и (7) при достаточно низких температурах, когда можно пренебречь заселенностью возбужденных состояний, возможно наблюдение аксиального спектра ЭПР, параметры которого совпадают с параметрами спектра до наложения внешнего искажающего возмущения. Справедливо и обратное утверждение, т. е. что в моноклинной фазе кристаллов фторогерманата цинка искажающее возмущение содержит доминирующую тетрагональную компоненту, а знаки деформации октаэдрического комплекса меди тетрагональной составляющей внешнего поля и из-за эффекта Я-Т совпадают.

Из рис. 1 с учетом выполнения условий (4), (7) и парного равенства интенсивностей спектров ЭПР Cu^{2+} в моноклинной фазе кристаллов фторогерманата цинка следует, что при фазовом переходе аквоионы разворачиваются вокруг оси C_2 на $\approx 17^\circ$ относительно их позиций в высокотемпературной фазе. Причем комплексы, входящие в элементарную ячейку моноклинной фазы кристалла, разворачиваются в противоположных направлениях.

Ранее уже отмечалось, что в низкосимметричной фазе кристаллов фторогерманата цинка аксиальная симметрия спектров ЭПР Cu^{2+} сохраняется во всем температурном диапазоне измерений вплоть до температуры перехода при нагревании образцов $T_{c \text{ нагр}}$. В принципе этот факт можно было бы объяснить, предположив, что в моноклинной фазе рассматриваемых кристаллов энергетический интервал между основным и возбужденным состояниями аквоиона меди значительно больше $kT_{c \text{ нагр}}$ (k — постоянная Больцмана). Однако такие экспериментальные данные, как m_T -вариация линий СТС и стремление $g_i(T)$ и $A_i(T)$ при повышении температуры соответственно к алгебраическим средним главных значений g - и A -тензоров, свидетельствуют о динамической природе этих спектров. Следовательно, с повышением температуры заметно заселяются и возбужденные состояния Я-Т-комплекса Cu^{2+} , а наблюдаемые при этих температурах значения g - и A -факторов спектра ЭПР Cu^{2+} — ни что иное, как больцмановские средние.

В приближении кристаллического поля симметрии D_{2h} и при больцмановском усреднении по трем возможным в этом случае неэквивалентным Я-Т-конфигурациям аквоиона Cu^{2+} значения g -факторов спектра

ЭПР Cu^{2+} определяются выражениями

$$g_x = (g_x^1 + g_x^2 N_{21} + g_x^3 N_{31})/N, \quad (9a)$$

$$g_y = (g_y^1 + g_y^2 N_{21} + g_y^3 N_{31})/N, \quad (9б)$$

$$g_z = (g_z^1 + g_z^2 N_{21} + g_z^3 N_{31})/N. \quad (9в)$$

Здесь $N = 1 + N_{21} + N_{31}$, $N_{21} = n_2/n_1 = \exp(-\delta_{12}/kT)$, $N_{31} = n_3/n_1 = \exp(-\delta_{13}/kT)$, n_i — заселенность i -го состояния, δ_{12} (δ_{13}) — разность энергий между первым (вторым) возбужденным и основными состояниями Я-Т-комплекса, g_k^i ($i = 1, 2, 3$; $k = x, y, z$) — факторы спектроскопического расщепления в i -й потенциальной яме. Аналогичные (9) выражения можно записать и для компонент тензора СТС.

Из (9) следует, что в поле симметрии D_{2h} и при больцмановском усреднении по возбужденным состояниям спектр ЭПР сохраняет ромбическую симметрию. Поэтому из факта наблюдения аксиальных во всем диапазоне изменения температуры спектров ЭПР можно заключить, что в

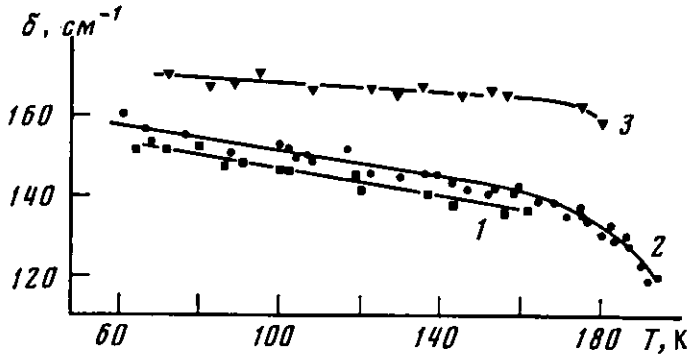


Рис. 5. Температурно-концентрационная зависимость δ -энергетического интервала между основным и возбужденными состояниями Я-Т-комплекса $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ в моноклинной фазе кристаллов $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{GeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при $x = 0,01$ (1); 0,1 (2); 0,2 (3)

пределах точности эксперимента симметрию кристаллического поля, действующего на Cu^{2+} в моноклинной фазе кристаллов фторогерманата цинка, вплоть до T_c можно аппроксимировать группой D_{4h} .

В кристаллическом поле тетрагональной симметрии минимумы адиабатического потенциала в Q_2^- , Q_3^- -пространстве расположены симметрично относительно оси z [11]. В силу сказанного

$$g_x^1 = g_y^1, \quad g_x^2 = g_y^2, \quad g_y^3 = g_x^3.$$

Следовательно, переход Я-Т-комплекса между двумя возбужденными состояниями можно рассматривать как простую переориентацию его осей x и y . Именно поэтому, несмотря на ромбический характер искажения комплексов, в каждом из возбужденных состояний при больцмановском усреднении их совместный вклад не приводит к изменению симметрии эффективных магнитных параметров спектра.

Значения магнитных параметров возбужденных состояний Я-Т-комплексов меди в силу их больцмановского усреднения не удастся определить независимо. Однако совпадение в пределах точности эксперимента для всех концентраций Cu^{2+} во всем температурном диапазоне сумм $g_x^i + g_y^i$ ($i = 1, 2, 3$) для основного и возбужденного состояний аквоионов меди (сказанное непосредственно следует из уравнений (9), если в них подставить экспериментальные значения магнитных параметров g_k ($k = x, y, z$) при различных температурах и g_k^i ($k = x, y, z$) при 4, 2 К) позволяет аппроксимировать магнитные параметры меди в возбужденных состояниях их значениями в основном состоянии. С учетом всего сказанного, подставляя в левые части уравнений (9) экспериментальные значения магнитных параметров и полагая $g_k^i = g_k^1$ (4,2 К) ($i = 2, 3$; $k = x, y, z$), из них уже нетрудно определить значение $N' = (N_{21})^{-1} = (N_{31})^{-1}$, а сле-

довательно, и $\delta = \delta_{12} = \delta_{13}$. Результаты такого рода вычислений представлены на рис. 5.

Видно, что в моноклинной фазе кристаллов фторогерманата цинка δ является функцией не только концентрации Cu^{2+} , что в принципе и следовало ожидать из сильной концентрационной зависимости магнитных параметров в этих соединениях, но и температуры. Последнее, очевидно, прямо связано с анизотропией сжимаемости кристаллов. Изменение соотношений между различными компонентами кристаллического поля, аналогичное происходящему при понижении T , видимо, может иметь место и при изменении концентрации примесного иона Cu^{2+} и, следовательно, может привести к наблюдаемой концентрационной зависимости δ .

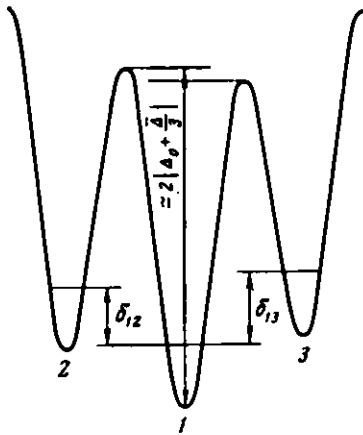


Рис. 6

Рис. 6. Круговое сечение поверхности потенциальной энергии, связанной с тремя Я-Т-ямами Cu^{2+} в моноклинной фазе кристаллов фторогерманата цинка

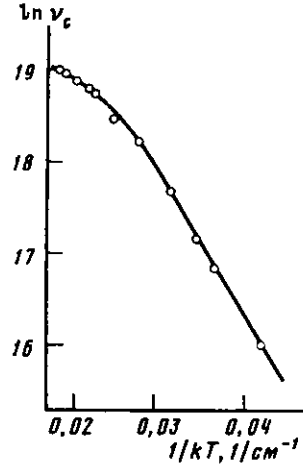


Рис. 7

Рис. 7. График зависимости $\ln \nu_c$ от $(kT)^{-1}$

Теперь, опираясь на полученные результаты и пользуясь решением уравнения (8):

$$\cos^2 \theta = 1/4 - 1/2 \sqrt{\Delta/\Delta_0},$$

можно оценить отклонения положений двух верхних минимумов в Q_2 -, Q_3 -пространстве относительно их позиций при отсутствии низкосимметричного возмущения и далее, пользуясь результатами работы [11], оценить степень различия значений g -факторов в основном и возбужденном состояниях. Такого рода расчеты с использованием значения $\Delta_0 = 450 \text{ см}^{-1}$, найденного для Я-Т-аквоиона Cu^{2+} в лантан-магниево нитрате [24], дают:

$$\Delta\theta \lesssim 1^\circ 30', \Delta g \lesssim 0,006.$$

В формулы (9) параметры спектров возбужденных состояний входят с весом $< 1/7$. Следовательно, ошибка, вносимая из-за аппроксимации параметров возбужденных состояний их значениями в основном состоянии, в несколько раз меньше ошибки эксперимента.

Оценка верхнего предела возможных значений δ_{23} — разности энергий между двумя возбужденными состояниями Я-Т-комплекса, произведенная по формулам (9) с учетом ошибки определения g_{\perp} , дала: $\lesssim 20, 25$ и 35 см^{-1} соответственно для кристаллов, содержащих 1, 10 и 20% Cu^{2+} .

Из приведенных выше рассуждений и оценок следует, что структура трех нижних энергетических состояний Я-Т-комплексов $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ в моноклинной фазе кристаллов фторогерманата цинка имеет вид, представленный на рис. 6.

Наблюдаемая в моноклинной фазе кристаллов фторогерманата цинка m_T -вариация ширины линий СТС Cu^{2+} свидетельствует о сильной модуляции значений g - и A -факторов при «перескоках» Я-Т-комплекса между его основным и возбужденным состояниями. Для оценки скоростей этих переориентаций мы воспользовались выражением [7, 25]

$$v_c = \frac{4N'}{(N' + 2)^3} \cdot (v_{\parallel}^m - v_{\perp}^m) / \Delta\omega^m, \quad (10)$$

где v_c — скорость переориентации в основном состоянии, $v_i^m = \{g_i \beta H_0 + A_i m_i\} / h$ ($i = \parallel, \perp$), $\Delta\omega^m$ — вклад в ширину линии СТС за счет «перескоков» Я-Т-комплекса между основным и возбужденными состояниями.

Из рис. 7, на котором представлен график зависимости $\ln v_c$ от $(kT)^{-1}$, следует, что в диапазоне от 35 до 60 К скорость переориентаций можно аппроксимировать простой экспоненциальной зависимостью вида

$$v_c = v_0 \exp(-\Delta_e/kT)$$

с $\Delta_e \approx 160 \text{ см}^{-1}$. Близость значений δ и Δ_e наводит на мысль, что в данном случае они всего лишь различные обозначения одной и той же физической величины, а именно, энергетического интервала между основным и возбужденными состояниями Я-Т-комплекса. Следовательно, в исследуемом кристалле надбарьерные перескоки Я-Т-комплекса в рассматриваемом температурном диапазоне неэффективны. В целом же закон температурной зависимости скорости переориентации Я-Т-комплекса является характерным для орбаховского процесса.

Наиболее вероятная причина отклонения зависимости $\ln v_c$ от $(kT)^{-1}$ от линейной выше 60 К — это увеличение вкладов в ширину линии «обычных» процессов релаксации, не учтенных в (10).

Теперь с позиций, достигнутых при изучении спектров ЭПР Cu^{2+} в кристаллах фторогерманата цинка, рассмотрим соответствующие данные в медных солях Туттона [7, 8].

Даже при поверхностном сопоставлении результатов этих исследований с данными ЭПР Cu^{2+} в моноклинной фазе фторогерманата цинка нельзя не заметить их поразительного сходства. Действительно, в обоих случаях:

- 1) канонические оси магнитных параметров не зависят от T ;
- 2) среднеалгебраические g - и A -факторов температурно инвариантны;
- 3) значения температурнозависящих параметров по мере роста T стремятся к своим алгебраическим средним;
- 4) наблюдается характерная для систем, находящихся в динамическом состоянии, m_T -вариация линий СТС.

Все это с учетом одинаковой природы лигандов и симметрии окружения Cu^{2+} в рассматриваемых кристаллах убедительно свидетельствует об идентичности и природы наблюдаемых в них явлений. Однако в случае кристаллов фторогерманата цинка эксперимент богаче, и нам при исследовании спектров ЭПР Cu^{2+} при одних и тех же $T < T_c$ как в метастабильной ромбоэдрической, так и в стабильной моноклинной фазах кристаллов удалось однозначно установить сохранение динамической Я-Т-природы искажений аквоионов Cu^{2+} в их низкосимметричной фазе. Поэтому признание идентичности природы магнитных параметров Cu^{2+} в медных солях Туттона и в моноклинной фазе фторогерманата цинка равносильно признанию их динамической Я-Т-природы и в первых из этих соединений. Наблюдаемое же различие симметрий спектров ЭПР Cu^{2+} в медных солях Туттона (ромбическое) и в кристаллах фторогерманата цинка (аксиальные) легко уяснить с учетом следующего обстоятельства: из-за различия в знаке $\bar{\Delta}$ [4—7] картина трех нижних энергетических уровней Cu^{2+} в медных солях Туттона обратна той, которая реализуется в моноклинной фазе кристаллов фторогерманата цинка. Поэтому наблюдение ромбических спектров ЭПР Cu^{2+} в медных солях Туттона и аксиальных в моноклинной фазе кристаллов фторогерманата цинка связано не с различием в величинах ромбических компонент лигандного поля, а обусловлено большей

(с учетом данных работы [7] примерно в три раза) величиной и противоположным знаком доминирующей тетрагональной составляющей кристаллического поля в медных солях Туттона.

В заключение оценим некоторые параметры вибронного взаимодействия комплексов $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ в солях Туттона.

При Я-Т-природе искажений комплексов $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ значения энергий электронных переходов $d_{z^2} \leftrightarrow d_{x^2-y^2}$, приведенные в табл. 2 для интересующих нас систем, очевидно, можно интерпретировать как учетверенные значения энергии Я-Т-стабилизации аквионов меди в соответствующих матрицах. Определенные таким образом значения $E_{\text{Я-Т}} \approx 1900 \text{ см}^{-1}$ заметно меньше значения $E_{\text{Я-Т}} \approx 5000 \text{ см}^{-1}$, вычисленного теоретически

Таблица 2

Некоторые структурные и энергетические характеристики аквокомплексов меди в низкосимметричных кристаллах *

Соединение	Энергия перехода $d_{z^2} \leftrightarrow d_{x^2-y^2}$, см^{-1}		R_x	R_y	R_z	R_0	ρ_0	$A \cdot 10^{11}$, см^{-1}	$V \cdot 10^3$, см^{-1}
	295 К	95 К							
$(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6400	7350	1,966	2,072	2,23	2,089	0,26	12,1	2,9
$\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7140	7580	1,943	2,069	2,278	2,097	0,33	10,6	2,6
$\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7630	7750	1,957	2,031	2,307	2,098	0,36	10,6	2,6
$\text{Tl}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8000	8260	1,978**	2,000**	2,317**	2,098**	0,38**	10,2**	2,5**
			1,957	2,017	2,317	2,097	0,38	10,4	2,5

* Приводимые значения R_i и энергий электронных переходов взяты из [6, 26].

** Отмеченные значения параметров относятся к 95 К, все остальные — к 295 К.

Опиком и Прайсом [27] для изолированной системы $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, и неплохо коррелируют со значениями $E_{\text{Я-Т}} \approx 1100 - 1200$ и $E_{\text{Я-Т}} \approx 1200 \text{ см}^{-1}$ для Я-Т-центров Cu^{2+} соответственно в лантан-магниево-нитрате [24]³ и в NaCl [28]. Далее оценим значение Я-Т-радиуса комплексов $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ в солях Туттона. Это можно сделать с помощью формулы:

$$\rho_0^2 = 2[(R_x - R_0)^2 + (R_z - R_0)^2 + (R_y - R_0)^2], \quad (11)$$

которая вытекает непосредственно из выражений для аксиальных искажений октаэдрического комплекса MC_6 , приводимых, например, в [10, 29]. В (11) R_i ($i = x, y, z$) — значения длин связей в какой-либо одной из трех потенциальных ям, $R_0 = 1/3 \sum_{x, y, z} R_i$. Однако для большинства медных солей Туттона значения длин связей Cu—O определены только при комнатной температуре, т. е. они являются бальцмановскими средними по меньшей мере по двум состояниям комплексов $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, а соответствующие их значения ρ_0 несколько отличаются от их истинных значений. С другой стороны, расчеты для Rb-туттоновой соли меди, для которой известны структурные данные и при 95 К, показывают, что ошибка, вносимая аппроксимацией $\rho_0 \cong \rho_0(295 \text{ К})$, все же не столь велика, чтобы существенно повлиять на результаты оценочных вычислений. Поэтому для оценок ρ_0 в других, внесенных в табл. 2 кристаллах мы воспользовались значениями R_i ($i = x, y, z$) в них при 295 К.

Зная $E_{\text{Я-Т}}$ и ρ_0 по формуле [10]

$$E_{\text{Я-Т}} = \frac{|A| \rho_0}{2},$$

³ Указанная работа является единственной в своем роде, в которой достаточно надежно (с богатым экспериментальным обоснованием) определены в рамках двух возможных моделей многие важные параметры вибронного взаимодействия систем $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

можно оценить значение параметра линейной вибронной связи и далее по формуле [29]

$$A = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{V_e}{R_0}$$

значение параметра связи электронов с деформациями кристалла. Результаты такого рода вычислений суммированы в двух последних столбцах табл. 2. Отметим, что полученные таким способом значения параметра V_e одного порядка величины с определенными ранее значениями V_e для Cu^{2+} в лантан-магниево м нитрате ($\approx 6 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$, модель D [24]) и в NaCl ($\approx 1,2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ [28]), однако использованная нами методика оценки параметров вибронного взаимодействия несравнимо проще.

В заключение авторы считают приятным долгом поблагодарить М. М. Зарипова, И. Б. Берсукера и Б. Г. Вехтера за интерес к работе и полезные дискуссии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bleany B., Bowers K. D., Ingram D. J. E. Proc. Roy. Soc., 1955, v. 225A, No. 2, p. 147.
2. Bagguley O. M. S., Griffit J. H. E. Proc. Roy. Soc., 1952, v. 65A, No. 5, p. 594.
3. Gill J. Proc. Phys. Soc., 1965, v. 85 (543), p. 119.
4. Brown G. M., Chidambaram S. D. Acta crystallogr., B, 1969, v. 9, No. 4, p. 676.
5. Kannan K. K., Viswamitra M. A. Z. Kristallogr., 1965, B. 122, S. 161.
6. Margulius T. N., Templeton D. H. Z. Kristallogr., 1962, B. 117, S. 334.
7. Silver B. L., Getz D. J. Chem Phys., 1974, v. 61, No. 2, p. 638.
8. Petrashev V. E., Yablokov Yu. V., Davidovich R. L. Phys. status solidi (b), 1980, v. 101, p. 117.
9. Берсукер И. Б., Вехтер Б. Г., Огурцов И. Я. Успехи физ. наук, 1975, т. 116, № 4, с. 605.
10. Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1976. 352 с.
11. Бур Г. Л. Физ. твердого тела, 1976, т. 18, № 6, с. 1627.
12. Englman R. The Jahn-Teller effect in molecules and crystals. London: Willey — Intersci., 1972. 350 p.
13. Зарипов М. М., Ziatdinov A. M., Yablokov Yu. V. In: Magnetic resonance and related phenomena. Berlin etc.: Groupment Ampere, 1979, p. 268.
14. Зиятдинов А. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук, Казань: Казанский гос. ун-т., 1979.
15. Ammeter J. H., Bürg H. B., Gamp E. Inorg. Chem., 1979, v. 18, No. 3, p. 733.
16. Sambasiva Rao, Subramanian S. J. Magn. Reson., 1976, v. 22, p. 191.
17. Гумеров Р. М., Иванова Т. А., Яблоков Ю. В. В сб.: Современные методы ЯМР и ЭПР в химии твердого тела. Матер. III Всес. координац. совещ. ученых и спец. ин-тов АН СССР, Черноголовка, 1982, с. 207.
18. Зарипов М. М., Ziatdinov A. M., Yablokov Yu. V. In: Magnetic resonance and related phenomena. Heidelberg etc.: Groupment Ampere, 1976, p. 625.
19. Yablokov Yu. V., Zarirov M. M., Ziatdinov A. M., Davidovitch R. L. Chem. Phys. Lett., 1977, v. 48, No. 3, p. 443.
20. Зиятдинов А. М., Давидович Р. Л., Яблоков Ю. В., Зарипов М. М. В сб.: Радиоспектроскопия твердого тела. Красноярск, 1979, с. 141.
21. Тананаев И. В., Аедуевская К. А. Ж. неорганич. химии, 1960, т. 5, № 1, с. 63.
22. Зиятдинов А. М., Зарипов М. М., Яблоков Ю. В., Давидович Р. Л. ВИНТИ, Деп. № 3550-77 от 30.08.1977; РЖ Физика, 1978, № 1, 1Д734.
23. Мейльман М. Л., Самойлович М. И. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. М.: Атомиздат, 1977. 272 с.
24. Williams F. I. B., Krupka D. S., Breen D. P. Phys. Rev., 1969, v. 179, No. 2, p. 241.
25. Каррингтон А., Мак-Леллан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970.
26. Hitchman M. A., Waite T. D. Inorg. Chem., 1976, v. 15, No. 9, p. 2155.
27. Opik U., Pryce M. H. L. Proc. Roy. Soc., 1957, v. 238A, p. 425.
28. Borcherts V. H., Kanzaki H., Abe H. Phys. Rev., B, 1970, v. 2, No. 1, p. 23.
29. Абрагам А., Блунд Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 2. М.: Мир, 1972. 350 с.

Институт химии ДВНЦ АН СССР

Поступила в редакцию
13.XII.1982