

УДК 548:[537.611.43:539.124]

©1993

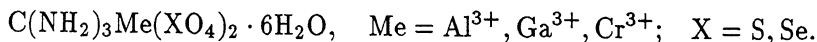
АДДИТИВНЫЙ ВКЛАД В ПОТЕНЦИАЛ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ ПРИ ДЕФОРМАЦИОННОМ СДВИГЕ, ОБУСЛОВЛЕННОМ ЗАМЕЩЕНИЕМ ИОНОВ

О.Ф.Гатауллин, Е.П.Жеглов, Ю.М.Рыжманов

При исследовании методом ЭПР кристалла ГАС, легированного ионами Cr^{3+} , показано, что локальный потенциал кристаллического поля, формирующийся координационным полиэдром, изменяется в результате сдвига структурных элементов решетки, вызываемого замещением в катионных или анионных позициях второй координационной сферы. Проведена количественная оценка эффекта.

Одной из причин изменения локальной симметрии кристаллического поля в позициях, занимаемых парамагнитными ионами, может быть «косвенное действие удаленных частиц» [1]. Механизм такого влияния связан с различием ионных радиусов в твердых растворах замещения, которые образуют кристаллы с примесными центрами. Примесный центр рассматривается как точечный дефект, создающий вокруг себя поле атомных смещений, которое фиксируется как дополнительное возмущение локального окружения парамагнитного центра, находящегося на расстоянии R от дефекта. В работе [2] для кристалла изоморфного ряда гуанидин алюминий сульфат гексагидрата (ГАС) на основе результатов работы [3] получено эмпирическое соотношение, позволяющее оценить величину такого возмущения. Решетку ГАС оказалось весьма удобно использовать для получения кристаллов переменного состава (твердых растворов замещения), в которых формирование точечных дефектов можно контролировать. Настоящая работа знакомит с результатами исследований методом ЭПР таких кристаллов, о чем предварительно сообщалось в [4].

На рис. 1 изображена проекция на плоскость (ab) фрагмента структуры кристалла ряда ГАС и гуанидин галлий сульфат гексагидрата (ГГС); группа симметрии C_{3v}^2 . Ось c перпендикулярна плоскости рисунка. Элементарная ячейка включает в себя три формульные единицы [5]



Комплекс $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ представлен двумя структурно-неэквивалентными центрами: I — симметрия C_3 , II — симметрия C_{3v} . Показано, что если в одной из шести ближайших к любому выделенному центру Cr^{3+} катионной позиции происходит замещение диамагнитного иона на Cr^{3+} , то образуются обменно-связанные пары $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$ I-I и I-II [2]. Было

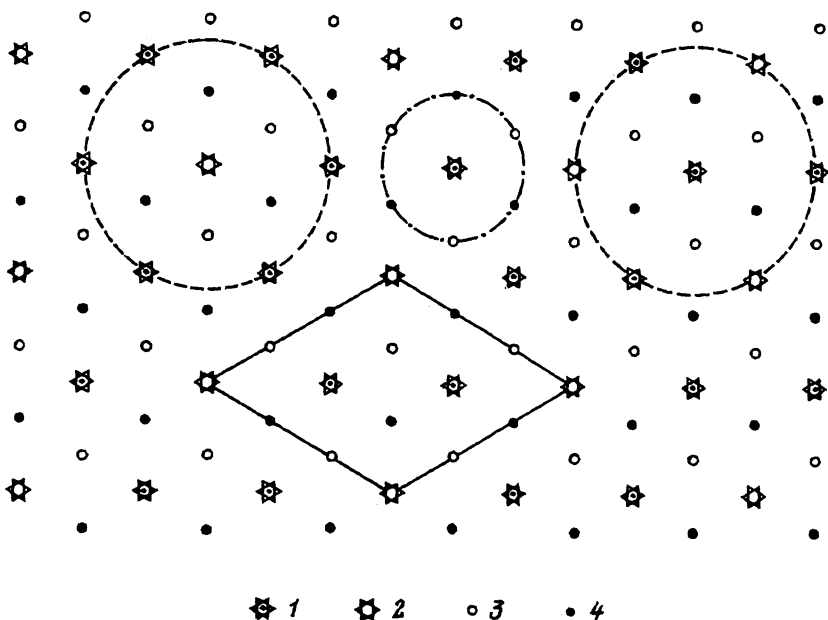


Рис. 1. Проекция кристаллической решетки ГАС на плоскость (ab) (представлен слой между ионами $[C(NH_2)_3]^+$).

1 — $[Me(H_2O)_6]^{3+}$ в I (+0.5 Å), 2 — то же в II (0.0 Å), 3 — $(XO_4)^{2-}$ (+3.5 Å), 4 — то же (-3.5 Å). В скобках — смещения вдоль c относительно (ab) . Выделены элементарная ячейка и координационные сферы S_2 для $[Me(H_2O)_6]^{3+}$ (штриховая линия) и $[XO_4]^{2-}$ (штрихпунктирная линия).

отмечено, что параметры D , относящиеся к одиночному центру и иону, входящему в обменную пару, в ГГС совпадают, тогда как в решетке ГАС эти параметры отличаются (табл. 1). Здесь $2D$ — расщепление между двумя спиновыми дублетами в нулевом поле для спина $S = 3/2$ характеризует тригональную компоненту кристаллического поля центров I и II или иона в паре.

Причина наблюдающейся разницы между D одиночного иона и иона в паре, очевидно, связана с изменениями, происходящими в решетке при

Таблица 1

Параметры тонкой структуры спектров ЭПР иона Cr^{3+} [2]

Кристалл	Для одиночного иона		Для иона в обменно-связанной паре		
			I-I	I-II	I-II
	D^I	D^{II}	D^I	D^I	D^{II}
ГАС	564	715	547(544)	536(538)	684(689)
ГГС	442	557	442	442	557
ГАСе	1071	1399	1057(1057)	1053(1052)	1375(1380)
ГГСe	985	1286	985	985	1286

Примечание. D — в 10^{-4} см^{-1} , погрешность $\pm 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

замещении диамагнитного иона парамагнитным. Действительно, если учесть, что ионные радиусы Cr^{3+} и Ga^{3+} близки (0.62 и 0.63 Å), но заметно отличаются от радиуса иона Al^{3+} (0.75 Å), то включение иона Cr^{3+} в решетку ГГС образует однородный твердый раствор без точечных дефектов. В ГАС такая примесь стимулирует дефекты.

Решетка ГАС имеет ярко выраженную слоистую структуру, в чем немалую роль играют водородные связи между всеми структурными группами кристалла [5]. Так, например, для выделенного центра II все шесть окружающих его позиций с симметрией C_3 на расстоянии $R \sim 7$ Å лежат в одной плоскости на 0.5 Å выше самого центра II, для центра I из шести ближайших позиций — на расстоянии $R \sim 7$ Å, три — с симметрией C_3 находятся в одной плоскости с центром I, три другие с симметрией C_{3v} располагаются ниже на 0.5 Å. Как для центра I, так и для центра II все шесть анионных позиций $(\text{XO}_4)^{2-}$ располагаются на расстоянии $R \sim 5.3$ Å, причем три из них на ~ 3.5 Å выше, а три другие на столько же ниже плоскости (ab) (рис. 1). В этих условиях наблюдаемый эффект удобно рассматривать в квазидвумерном пространстве.

Основной вклад в измеряемый параметр D , естественно, будет давать кристаллическое поле от локального окружения (S_1) парамагнитного центра (ион Cr^{3+}) — октаэдрический комплекс ($R \sim 2$ Å). Как результат сдвига структурных элементов решетки на S_1 накладываются упругие напряжения, вызванные дефектом замещения в S_2 ; S_2 в данном случае отождествляется с шестью катионными позициями, удаленными на расстояние $R = 6.8$ Å от парамагнитного центра — вторая координационная сфера (рис. 1). Очевидно, при таком подходе наблюдаемые параметры D (табл. 1) для одиночного центра условно можно выразить как

$$D'(\text{ГАС}) = D(S_1) + 6[D(S_2)]_{\text{Al}}, \quad (1)$$

$$D'(\text{ГГС}) = D(S_1) + 6[D(S_2)]_{\text{Ga}}, \quad (2)$$

а для иона в паре как

$$D''(\text{ГАС}) = D(S_1) + 5[D(S_2)]_{\text{Al}} + [D(S_2)]_{\text{Cr}}, \quad (3)$$

$$D''(\text{ГГС}) = D(S_1) + 5[D(S_2)]_{\text{Ga}} + [D(S_2)]_{\text{Cr}}. \quad (4)$$

Индексы Al, Ga, Cr соответствуют ионам в катионных позициях S_2 . Из (2), (4) следует

$$[D(S_2)]_{\text{Ga}} = [D(S_2)]_{\text{Cr}}. \quad (5)$$

Аналогично из (1), (3) с учетом (5) получим

$$[D(S_2)]_{\text{Al}} > [D(S_2)]_{\text{Ga}}. \quad (6)$$

Из (6) следует, что замещение Al^{3+} на Cr^{3+} приводит к образованию дефекта в S_2 . Это дает основание считать, что и наблюдаемое неравенство $D'(\text{ГАС}) > D'(\text{ГГС})$ (табл. 1) обусловлено влиянием только S_2 . В результате величина вклада S_2 , приходящаяся на одну катионную позицию из шести (Δ), для каждого центра составляет

$$\Delta = \frac{D'(\text{ГАС}) - D'(\text{ГГС})}{6}. \quad (7)$$

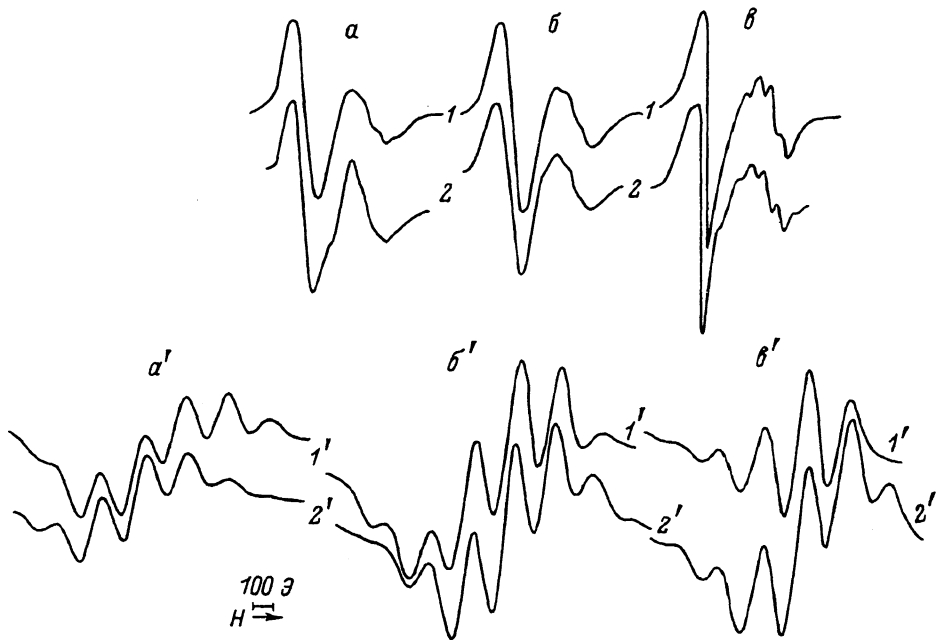


Рис. 2. Высокотепловой переход $3/2-1/2$.

Наблюдаемый: Al:Ga (1), $\text{SO}_4:\text{SeO}_4$ (1'). Смоделированный: $\delta H = 30$ (2), 85 Э (2'). В 1' и 2' представлены переходы только для 1. $q = 0.34$ (а, а'), 0.5 (б, б'), 0.66 (в, в').

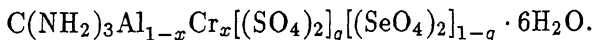
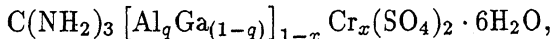
Полученное соотношение (7) легко можно проверить, если рассчитать параметр $D''(\text{ГАС})$, используя для этого выражение

$$D''(\text{ГАС}) = D'(\text{ГАС}) - \Delta, \quad (8)$$

которое следует из приведенных выше рассуждений: замещение одного из шести Al^{3+} на Cr^{3+} в S_2 уменьшает влияние S_2 на S_1 на величину Δ . Результаты вычислений представлены в скобках в табл. 1. Хорошее согласие с экспериментом подтверждает правильность выбранного подхода при оценке упомянутой модели из [1].

Структура кристалла позволяет варьировать влияние S_2 , если задавать определенные соотношения между различными катионными или между анионными группами в S_2 .

Были изучены следующие две группы кристаллов переменного состава:



В каждую группу входили кристаллы, выращенные для трех концентраций: $q = 0.34, 0.5, 0.66$, где $x = 0.01$. Наблюдаемые спектры ЭПР описываются спин-гамильтонианом аксиальной симметрии. Ширина линии центрального перехода $1/2-(-1/2)$, как и в однородных кристаллах, узкая — от 10 до 30 Э, тогда как для резонансных переходов $\pm 3/2-(\pm 1/2)$ (рис. 2), которые при $\mathbf{H} \parallel z \parallel c$ располагаются на $\pm 2D$ от $+1/2-(-1/2)$,

форма линии поглощения представляет собой огибающую суперпозиций линий от парамагнитных центров с различными D , а ширина линии δH — от 30 до 85 Э. Хорошее разрешение линий наблюдаемого спектра в кристаллах второй группы обусловлено тем, что интервал между переходами $3/2-1/2$ от I и II центров в них почти в четыре раза больше, чем в кристаллах первой группы.

Логично предположить, что некоторые конфигурации ионов в S_2 приводят к тому, что поле атомных смещений становится анизотропным в плоскости (ab) . В результате осевая симметрия S_1 нарушится, а в спектре ЭПР возможно появление ромбической компоненты кристаллического поля ($E \neq 0$). Однако обнаружить «ромбичность» не удалось. Отрицательный результат обусловлен, по-видимому, тем, что любое возмущение по выделенному направлению для данного набора конфигураций в S_2 повторяется в плоскости (ab) через угол, кратный $\pi/3$, и в результате, принимая во внимание сетку H -связей, усредняется по всему слою.

Если возмущение S_1 затухает пропорционально R^{-1} , то влияние третьей координационной сферы S_3 ($R \sim 12 \text{ \AA}$) в 1.8 раз меньше, чем S_2 ($R \sim 7 \text{ \AA}$). Поэтому в дальнейшем влияние S_3 не учитывалось, поскольку оно скрыто в ширине линии.

Предположим, что монокристаллы переменного состава являются однородной средой с равновероятным распределением в узлах решетки катионных и анионных групп. Тогда относительная вероятность P того, что в координационной сфере с числом мест N окажется n ионов определенного сорта для данной концентрации q

$$P = \frac{N!}{n!(N-n)!} q^n (1-q)^{N-n}. \quad (8)$$

В нашем случае для $N = 6$ и $n = 0, 1 \dots 6$ получим $[(6-n)A + nB]$ семь возможных комбинаций распределения ионов А и В в S_2 . Относительная вероятность каждой такой комбинации по (8) представлена в табл. 2, где А — это катионные позиции (Al^{3+}) в кристалле ГАС или анионные позиции (SeO_4^{2-}) в кристалле ГАС, В — соответственно катионные позиции (Ga^{3+}) в ГГС или анионные позиции (SO_4^{2+}) в ГАС. Для каждого

Таблица 2

Относительная вероятность P распределения атомов А и В в S_2 с $N = 6$ по (8)

$(6-n)A + nB$	Концентрация q		
	0.66	0.5	0.34
6A	8.8	1.56	0.14
5A+1B	26.3	9.3	1.6
4A+2B	32.9	23.4	8.2
3A+3B	21.9	31.2	21.9
2A+4B	8.2	23.4	32.9
1A+5B	1.6	9.3	26.3
6B	0.14	1.56	8.8

соотношения между А и В параметр D вычисляется, согласно (7), (8), по

$$D^i(n) = D_A^i - n\Delta^i, \quad (9)$$

где

$$\Delta^i = \frac{D_A^i - D_B^i}{6}, \quad i = \text{I, II.}$$

Параметры D_A^i , D_B^i взяты из табл. 1.

Исходя из этого наблюдаемую суперпозицию переходов $+3/2 \rightarrow (+1/2)$ можно смоделировать. В основе моделирования приняты случайное распределение примесных центров в решетке кристалла и аддитивность сдвигов линий резонансных переходов $3/2 \rightarrow 1/2$. Используя набор конфигураций S_2 (табл. 2, первый столбец) и соответствующие им вероятности для выбранных q , по (9) рассчитываем D . Учитывалось, что две структурно-неэквивалентные позиции иона Me^{3+} в спектре имеют отношение интенсивностей $I_{\text{I}}:I_{\text{II}} = 2:1$ с реальной шириной 30 Э для катионных и 85 Э для анионных позиций. Смоделированные высокополевые переходы $3/2 \rightarrow 1/2$ спектров ЭПР приведены на рис. 2, б, б'.

Рассмотренный случай интересен тем, что дает возможность достаточно точно оценить вклад от дефектов во второй координационной сфере в локальный электростатический потенциал, который формируется координационным полиэдром. Так, для катионных позиций ($R \sim 7 \text{ \AA}$) этот вклад колеблется от 3 до 20%, тогда как для анионных позиций ($R \sim 5 \text{ \AA}$) он может достигать 50%. Прослеживается корреляция с R .

Таким образом, на примере изоморфного ряда кристалла ГАС удалось достаточно наглядно продемонстрировать «косвенное действие удаленных частиц» и провести количественную оценку этого эффекта.

Список литературы

- [1] Van Vleck J.H. // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. P. 61–67.
- [2] Гатауллин О.Ф., Зарипов М.М., Рыжманов Ю.М. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 2. С. 623–625.
- [3] Гатауллин О.Ф., Зарипов М.М., Рыжманов Ю.М. // ФТТ. 1974. Т. 16. № 10. С. 2070–2074.
- [4] Гатауллин О.Ф., Зарипов М.М., Рыжманов Ю.М. // Тез. докл. VIII Всесоюз. совещ. по физ. и мат. мет. в координационной химии. Кишинев, 1983; Тез. докл. II Всесоюз. конф. по квантовой химии и спектроскопии твердого тела. Свердловск, 1986.
- [5] Shein B.J.B., Lingafelter T.C., Stewart J.M. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 5183–5187.

Казанский физико-технический
институт КНЦ РАН

Поступило в Редакцию
7 апреля 1993 г.