

УДК 539.292

© 1991

ВЛИЯНИЕ ОДНООСНОГО СЖАТИЯ НА СПЕКТР ЭПР ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКОЙ СИСТЕМЫ $\text{Cu}^{2+} : \text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

С. Н. Лукин

Исследовано влияние одноосного сжатия образца по главной магнитной оси одного из трех геометрически неэквивалентных ян-теллеровских центров ионов Cu^{2+} в монокристалле фторцирконата цинка на спектр ЭПР. Вычислены величины деформационного коэффициента $V_{ES} = -2420 \text{ см}^{-1}$, энергии Яна-Теллера $E_{JT} = 1140 \text{ см}^{-1}$, постоянной линейного вибронного взаимодействия $V = -2.09 \cdot 10^{-8} \text{ эрг/см}$. Проведен совместный анализ результатов экспериментальных работ в тригональных кристаллогидратах. Показана роль динамики ядерного остова в формировании свойств ян-теллеровского центра.

Комплексные исследования методом ЭПР парамагнитных ян-теллеровских центров включают в себя, кроме изучения высоко- и низкотемпературных спектров, эксперименты по изучению влияния одноосного сжатия образца на спектр ЭПР, выполненные к настоящему времени лишь на незначительном числе модельных кристаллов [1-3]. Эти же модельные кристаллы были объектами теоретических исследований ряда авторов [4-8].

Выделяя из всего многообразия ян-теллеровских центров только исследования центров ионов Cu^{2+} в тригональных кристаллах, следует отметить как случай полного согласия результатов экспериментов с теоретическими предсказаниями, так и случаи отдельных противоречий, а зачастую и принципиальные расхождения с такими предсказаниями. Последние обстоятельства указывают на целесообразность проведения дальнейших систематических исследований ян-теллеровских центров, в том числе, и в кристаллах, близких по структуре.

В число наиболее полно изученных тригональных кристаллов следует в первую очередь включить лантан-магниевоый нитрат и фторосиликат цинка. Экспериментальные исследования, проведенные на этих объектах, позволили вычислить на базе общепризнанных теоретических представлений (например, [4]) значения таких основных фундаментальных характеристик ян-теллеровского центра, как энергия Яна-Теллера E_{JT} , деформационный коэффициент V_{ES} , постоянная линейного вибронного взаимодействия V и т. п. В то же время обнаружилось, что полученные на основании экспериментов деформационные коэффициенты при сопоставлении с модельными расчетами оказываются значительно меньшими по абсолютной величине. Так, для ионов Cu^{2+} в лантан-магниевоом нитрате $V_{ES} = -3000 \text{ см}^{-1}$ [1], во фторосиликате цинка $V_{ES} = -2180 \text{ см}^{-1}$ [2]. Следует привести еще одно определенное экспериментально значение $V_{ES} = -13\,000 \text{ см}^{-1}$ для ионов Cu^{2+} в высокосимметричном кристалле NaCl [3], в то время как теоретические оценки приводят к значениям $V_{ES} = -20\,000 \text{ см}^{-1}$ [4] и $-40\,000 \text{ см}^{-1}$ [7].

Кроме того, обнаруживается еще одно существенное разногласие. Согласно развитой теории о взаимодействии парамагнитного центра с деформацией [5], при приложении осевого сжимающего усилия к образцу должна изменяться глубина абсолютных минимумов адиабатического

потенциала и за счет перераспределения количества парамагнитных центров в этих минимумах изменяться и интенсивность линий поглощения при ЭПР. Причем населенность центра, по главной оси которого прилагается усилие, будет падать до нуля, а населенность двух других геометрически неэквивалентных — увеличиваться в 1.5 раза. Предсказанное поведение наблюдается в лантан-магниево-нитрате и NaCl с хорошей степенью точности [1, 3] и не выполняется для перпендикулярных ориентаций во фторосиликате цинка [2]. В последнем случае наблюдается рост суммарного поглощения в образце при его одноосном сжатии.

Целью настоящей работы является исследование влияния одноосного сжатия образца на спектр ЭПР ян-теллеровских центров ионов Cu^{2+} в монокристалле $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, изоструктурном ранее изученному кристаллу фторосиликата цинка.

1. Техника эксперимента и исследуемые образцы

Изучение влияния одноосного сжатия образца на спектр ЭПР проводилось при температуре 4.2 К на супергетеродинном радиоспектрометре 4-мм диапазона с использованием низкотемпературного сильфонного пресса [1, 2, 9].

Высококачественные монокристаллы фторцирконата цинка с примесью двухвалентной меди выращивались из водного раствора методом понижения температуры при $t \sim 37^\circ\text{C}$ [10]. Концентрация примеси, определенная фотоколориметрическим методом, составляла 0.05—0.25 %.

Исследуемый образец представляет собой круговой цилиндр с плоскопараллельными основаниями диаметром ~ 2.5 мм. После проведения эксперимента образцы остаются оптически однородными, а все изменения в спектрах ЭПР полностью обратимы.

2. Влияние одноосного сжатия образца на спектр ЭПР

Приложение осевого сжимающего усилия к образцу параллельно главной оси одного из трех геометрически неэквивалентных центров ионов двухвалентной меди при направлении магнитного поля параллельно оси давления приводит к монотонному уменьшению интенсивности линий спектра ЭПР [11], соответствующих центрам, для которых $H_0 \parallel z$. Линии не изменяют заметным образом своей ширины и с точностью $3 \cdot 10^{-4}$ не изменяют своего положения в магнитном поле.

Линии поглощения от центров с $H_0 \parallel x$ и $H_0 \parallel y$, для которых сжатие образца направлено перпендикулярно главной магнитной оси центров, не изменяя своего положения в магнитном поле, изменяют интенсивность поглощения по-разному. Поглощение от центров с $H_0 \parallel x$ увеличивается при давлении на образце в 300 кГ/см^2 в 1.3 раза, а от центров с $H_0 \parallel y$ — в 1.85 раза. Поскольку линии поглощения не изменяют своей формы и ширины, обработка изменения интенсивности поглощения от величины осевого сжатия велась по пик-пиковой интенсивности первой производной поглощения. Небольшое изменение чувствительности радиоспектрометра при изменении осевого сжатия корректировалось по поглощению от калибровочного образца, расположенного в том же СВЧ резонаторе в непосредственной близости от рабочего образца. Результаты обработки эксперимента приведены на рис. 1.

Как видно из этого рисунка, относительная интенсивность поглощения от центров с $H_0 \parallel z$ при осевом сжатии образца уменьшается нелинейным образом, асимптотически стремясь к нулю в полном согласии с предсказанием теории [5]. Полученный количественный результат позволяет вычислить деформационный коэффициент V_{ES} , используя результаты работы [1] для случая тригональной кристаллической матрицы

$$\frac{I_P}{I_0} = \frac{3 \exp\{-\alpha V_{ES} P / 2kT\}}{2 + \exp\{-\alpha V_{ES} P / 2kT\}}, \quad (1)$$

где P — величина осевого сжатия образца; T — абсолютная температура; α — константа, учитывающая упругие свойства кристалла (использованы низкотемпературные данные для изоструктурного кристалла фторосиликата цинка [12]).

Расчет по (1) приводит к значению $V_{ES} = -2420 \text{ см}^{-1}$, что по знаку и порядку величины близко к результатам экспериментальных работ [1-3] и существенно меньше по абсолютной величине теоретических оценок работ [4, 7].

Возвращаясь к обсуждению экспериментальных результатов, полученных в настоящей работе, следует выделить два основных момента раз-

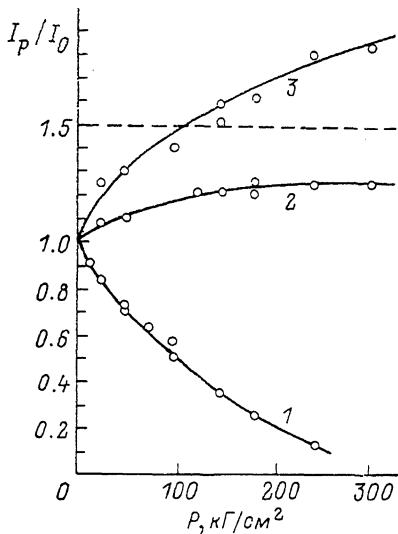


Рис. 1. Зависимость относительной интенсивности компонент спектра ЭПР системы $\text{Cu}^{2+} : \text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ от величины одноосного сжатия образца.

$\nu = 74 \text{ ГГц}$, $T = 4.2 \text{ К}$. 1 — $H_0 \parallel z$, 2 — $H_0 \parallel x$, 3 — $H_0 \parallel y$.

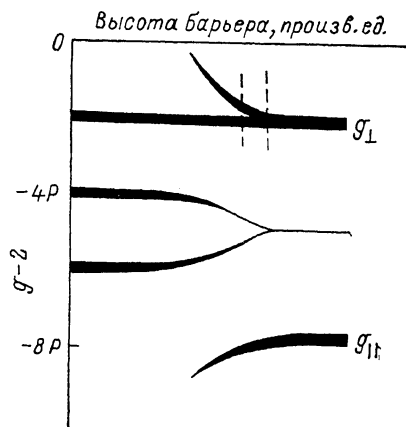


Рис. 2. Зависимость g -факторов спектра ЭПР ян-теллеровской системы в 2E состоянии от величины барьера V_ϕ .

Ширина линии пропорциональна вероятности перехода [13].

ногласия с теорией [5]. Первый — два типа центров, для которых $H \perp z$, по-разному реагируют на осевое давление $P \perp z$. Второй — наблюдаемые изменения интенсивностей поглощения не могут быть объяснены количественно одним только изменением населенности абсолютных минимумов адиабатического потенциала, как в случаях лантан-магниевого нитрата [1] и NaCl [3].

Для объяснения отмеченных аномалий необходимо привлечь работу [13], в которой, в частности, рассчитана качественная зависимость g -факторов и интенсивностей компонент спектра ЭПР ян-теллеровского центра от высоты барьера V_ϕ между абсолютными минимумами адиабатического потенциала (рис. 2).

Согласно [13], при достаточно больших значениях V_ϕ $g_x = g_y$. Наблюдаемое в рассматриваемом случае фторцирконата цинка различие g_x и g_y [11] указывает на относительно небольшую величину V_ϕ . Дальнейшее уменьшение высоты барьера при осевом сжатии образца приводит (рис. 2) к уменьшению интенсивности поглощения с g_x и g_z при сохранении интенсивности поглощения с g_y . Совместное действие двух механизмов — изменение населенности абсолютных минимумов адиабатического потенциала при выделении одного из них внешней осевой деформацией кристалла [5] и изменение вероятности переходов [13] — должно приводить

к сильному уменьшению интенсивности поглощения с g_x , росту поглощения с g_y и слабому изменению поглощения с g_z (поскольку нет возможности соотносить количественно эффект каждого из рассмотренных механизмов).

Приведенные рассуждения качественно объясняют наблюдаемое в эксперименте поведение относительных интенсивностей поглощения при ЭПР в одноосно сжимаемом образце. Необходимо особо отметить, что получают объяснение оба главных момента разногласия с теорией [5].

Приведенное качественно объяснение, к сожалению, не может быть подтверждено количественно, поскольку теория [13] не развита в необходимой степени.

3. Обсуждение результатов

Имеющиеся экспериментальные результаты позволяют определить основные фундаментальные характеристики изучаемого ян-теллеровского центра. Так, постоянная линейного вибронного взаимодействия равна

$$V = \frac{3V_{ES}}{2R} = -2.09 \cdot 10^{-5} \text{ эрг/см} \quad (2)$$

при расстоянии от иона Cu^{2+} до ближайшего лиганда иона O^{2-} в парамагнитном комплексе $[\text{Cu} \cdot 6\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ $R=2 \text{ \AA}$ [14].

Энергия Яна-Теллера

$$E_{JT} = \frac{V^2}{2M\omega^2} = 925 \text{ см}^{-1} \quad (3)$$

при массе лиганда $M=16 \text{ у. е.} = 2.66 \cdot 10^{-23} \text{ г}$ и $\omega=200 \text{ см}^{-1} = 6 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, определенной для комплекса $[\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ в эксперименте по рамановскому рассеянию света [15].

Представляется целесообразным сравнение полученных в настоящей работе значений с аналогичными для близких по структуре и симметрии кристаллов (см. таблицу). Анализ результатов показывает на близкие

Параметры ян-теллеровских центров ионов Cu^{2+}
в тригональных кристаллах

Матрица	$V_{ES}, \text{ см}^{-1}$	$V, 10^{-5}$ эрг/см	$E_{JT},$ см^{-1}	$V_{\varphi}, \text{ см}^{-1}$
$\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ [1, 16]	-3000	-2.5	1560	> 500
$\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (наст. раб.)	-2420	-2.09	1140	96
$\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [2]	-2180	-1.88	925	110

величины постоянных линейной вибронной связи для рассматриваемых трех систем. Близки и величины деформационных коэффициентов, отличающихся на порядок от теоретических оценок. Величины энергии Яна-Теллера можно сравнить с многочисленными оценками, дающими разброс от 3000 до 960 см^{-1} . Полученные в настоящей работе и ранее в работах [1, 2] величины не противоречат оценкам и их следует считать более надежными, поскольку они получены с использованием исключительно результатов эксперимента.

Рассмотренные центры характеризуются существенно различными величинами барьера V_{φ} . Наибольшее из значений для случая лантан-магниевого нитрата получено по возможному, не обнаружимому в эксперименте различию g_x и g_y и рассуждениям, изложенным в [2, 11]. Относительно большая величина V_{φ} для лантан-магниевого нитрата свидетельствует о сильной локализации состояний ян-теллеровского центра в абсолютных минимумах адиабатического потенциала и, как следствие, при-

водит к возможно более полному совпадению результатов эксперимента с предсказаниями теории [5], выполненной для случая сильной связи.

При небольших величинах барьера V_{ϕ} (как показывают проведенные исследования при $V_{\phi} < 200 \text{ см}^{-1}$) степень локализации состояний ослабевает и, следовательно, все большую роль в формировании свойств ян-теллеровского центра начинает играть динамика ядерного остова.

Еще одним доводом в пользу последнего вывода является наблюдение во фторосиликате цинка характерной формы линии ЭПР с «затягиванием» крыльев линий внутрь спектра [2], уменьшающимся при понижении температуры образца. Во фторцирконате цинка при несколько большей локализации состояния в абсолютном минимуме этот эффект уже не наблюдается. Уменьшается и «ромбичность» спектра. В лантан-магниево-нитрате «затягивания» нет, не наблюдается и «ромбичность» спектра ЭПР. Таким образом, в ряду фторосиликат цинка—фторцирконат цинка—лантан-магниево-нитрат увеличивается степень локализации состояний парамагнитного ян-теллеровского центра, что количественно подтверждается данными таблицы — величины E_{JT} , V_{ES} , V возрастают в том же ряду.

Все вышесказанное указывает на необходимость при описании ян-теллеровских систем, подобных рассмотренным в настоящей работе, учитывать влияние динамики ядерного остова [4], например привлекать теорию вибронных взаимодействий.

Автор благодарен Г. Я. Самсоновой за выращивание высококачественных монокристаллов.

Список литературы

- [1] Васюков В. Н., Лукин С. Н. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 4. С. 1056—1061.
- [2] Лукин С. Н. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 1. С. 47—54.
- [3] Borcherts R. H., Kazuzuki H., Abe H. // Phys. Rev. 1970. V. 2B. N 1. P. 23—27.
- [4] Абрагам А., Блيني Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1972. Т. 1. С. 652; Т. 2. С. 350.
- [5] Nam F. S. // Phys. Rev. 1968. V. 166. N 2. P. 307—321.
- [6] Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1976. 349 с.
- [7] Krupka D. C., Breen D. P., Williams F. I. B. // Phys. Rev. 1969. V. 179. N 2. P. 255—272.
- [8] Lee K. P., Walsh D. // Canad. J. Phys. 1971. V. 49. N 12. P. 1620—1629.
- [9] Лукин С. Н., Цинцадзе Г. А. // ПТЭ. 1980. № 1. С. 166—167.
- [10] Кабанова Н. Г., Лукин С. Н., Нейло Г. Н., Черныш Л. Ф. // Кристаллография. 1976. Т. 21. № 6. С. 1235—1237.
- [11] Лукин С. Н. // ФТТ. 1989. Т. 31 № 8. С. 244—248.
- [12] Васюков В. Н., Лукин С. Н., Цинцадзе Г. А. // ЖЭТФ. 1979. Т. 77. № 4 (10). С. 1944—1955.
- [13] O'Brien M. C. M. // Proc. Roy. Soc. 1964. V. 281. N 1386. P. 323—339.
- [14] Ray S., Zalkin A., Templeton D. H. // Acta. Crystallog. 1973. V. 29B. N 10. P. 2741—2747.
- [15] Lafont R. // Compt. Rend. 1957. V. 244. P. 1481—1483.
- [16] Лукин С. Н. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 10. С. 281—282.

Донецкий
физико-технический институт
АН Украины

Поступило в Редакцию
3 апреля 1991 г.