

УДК 537.635 : 537.611.43

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ СПЕКТРОВ ЭПР ТЕТРАГОНАЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ $\text{CuF}_4\text{F}_2^{\alpha}$ В КРИСТАЛЛЕ $\text{K}_2\text{ZnF}_4 : \text{Cu}^{2+}$

В. И. Муравьев

Для тетрагональных центров $\text{CuF}_4\text{F}_2^{\alpha}$ со структурой сжатого октаэдра в кристалле K_2ZnF_4 , легированном ионами $^{63}\text{Cu}^{2+}$, рассмотрена интерпретация параметров спектров ЭПР на основе псевдоэффекта Яна—Теллера и в рамках «статической» модели парамагнитного центра, учитывающей влияние ковалентности на параметры спектров.

В настоящее время к интерпретации параметров спектров ЭПР тетрагональных (со структурой сжатого октаэдра) центров $\text{CuL}_4\text{L}_2^{\alpha}$ ($L^{\alpha} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}; L^{\alpha} = \text{F}, \text{N}$) в различных кристаллах (K_2ZnF_4 [1, 2], $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{Br})$ [3, 4], ND_4Br [5]) с примесью ионов Cu^{2+} имеются два подхода. С одной стороны, здесь можно ожидать проявления псевдоэффекта Яна—Теллера и интерпретировать параметры спектров с учетом вибронного взаимодействия [1, 5]. С другой стороны, поведение параметров спектров объясняется влиянием на них ковалентности связей металл—лиганд (модель «статического» центра [2-4]). В настоящей работе на примере тетрагональных центров $\text{CuF}_4\text{F}_2^{\alpha}$ в кристалле $\text{K}_2\text{ZnF}_4 : \text{Cu}^{2+}$ оценена эффективность каждого из подходов.

Для сжатого октаэдра $\text{CuF}_4\text{F}_2^{\alpha}$ (основное состояние — терм ${}^2A_{1g}$) с учетом ромбического искажения (псевдоэффект Яна—Теллера) волновую функцию основного состояния запишем выражением

$$a_{1g_{x^2}}(D_{2h}) = a_{1g_{x^2}}(D_{4h}) + ab_{1g_{x^2-y^2}}(D_{4h}), \quad (1)$$

где $D_{2h(4h)}$ обозначает группу симметрии искаженного (неискаженного) центра.¹ С использованием молекулярных орбиталей (МО) центра (b_{1g}^{nb} — чистолигандная МО)

$$\begin{aligned} a_{1g_{x^2}}(D_{4h}) &= x_0^3 d_{x^2} + x_0''^4 s + x_1 \varphi_{\sigma_{1g_{x^2}}}^{\alpha}(D_{4h}) + x_2 \varphi_{a_{1g_{x^2}}}^{\alpha}(D_{4h}), \\ b_{1g_{x^2-y^2}}(D_{4h}) &= x_0' 3d_{x^2-y^2} + x_1' \varphi_{b_{1g_{x^2-y^2}}}^{\alpha}(D_{4h}), \quad b_{1g}^{nb}(D_{2h}) = a_{1g}^{nb}(D_{4h}), \\ b_{2(3)g_{xz(yz)}}(D_{2h}) &= z_0 3d_{xz(yz)} + z_1 \varphi_{g_{xz(yz)}}^{\alpha}(D_{4h}) + z_2 \varphi_{g_{xz(yz)}}^{\alpha}(D_{4h}) \end{aligned} \quad (2)$$

в виде вкладов «статической» модели (st) и вкладов от вибронного (vib) взаимодействия получаем следующие выражения (третий порядок теории возмущений) для компонент g - и A -тензоров (не учтены ковалентные π -связи металл—лиганд):

$$\Delta g_{\parallel, \perp} = \Delta g_{\parallel, \perp}^{\text{st}, (2)} + \Delta g_{\parallel, \perp}^{\text{st}, (3)} + \Delta g_{\parallel, \perp}^{\text{vib}}, \quad (3)$$

¹ Если в адиабатическом потенциале наряду с квадратичными по искажениям слагаемыми (линейная вибронная связь) учесть слагаемые того же порядка, обязанные квадратичному ян-теллеровскому взаимодействию с полярными искажениями центра, то параметр смешивания $a_{1g_{x^2}}$ - и $b_{1g_{x^2-y^2}}$ -состояний α в (1) будет обязан (по смыслу) этим двум механизмам.

$$\Delta g_{\parallel}^{\text{st}, (3)} = -3 \left(\frac{\zeta_d}{\Delta_2} \right)^2 x_0^2, \quad \Delta g_{\parallel}^{\text{vib}} = 8 \left(\frac{\zeta_d}{\Delta_1} \right) \overline{(x_0')^2},$$

$$\Delta g_{\perp}^{\text{st}, (2)} = 6 \left(\frac{\zeta_d}{\Delta_2} \right) x_0^2, \quad \Delta g_{\perp}^{\text{st}, (3)} = -6 \left(\frac{\zeta_d}{\Delta_2} \right)^2 x_0^2, \quad \Delta g_{\perp}^{\text{vib}} = 2 \left(\frac{\zeta_d}{\Delta_2} \right) \overline{(x_0')^2}, \quad (4)$$

$$A_{\parallel, \perp} = \Delta A_{\parallel, \perp}^{\text{st}, (1)+(2)+(3)} + \Delta A_{\parallel, \perp}^{\text{vib}}, \quad (5)$$

$$\Delta A_{\parallel}^{\text{st}, (1)+(2)+(3)} = P \left\{ -\chi^{\text{st}} + \frac{4}{7} x_0^2 - \frac{1}{7} \Delta g_{\perp}^{\text{st}, (2)} + 3 \left(\frac{\zeta_d}{\Delta_2} \right)^2 \left(\chi_d^{\text{st}} - \frac{1}{2} \chi_2^{\text{st}} - \frac{2}{7} x_0^2 + 1 \right) x_0^2 \right\},$$

$$\Delta A_{\parallel}^{\text{vib}} = P \left\{ -\chi^{\text{vib}} - \frac{4}{7} \overline{(x_0')^2} + \frac{3}{7} \Delta g_{\perp}^{\text{vib}} + \Delta g_{\parallel}^{\text{vib}} \right\},$$

$$\Delta A_{\perp}^{\text{st}, (1)+(2)+(3)} = P \left\{ -\chi^{\text{st}} - \frac{2}{7} x_0^2 + \frac{15}{14} \Delta g_{\perp}^{\text{st}, (2)} + 3 \left(\frac{\zeta_d}{\Delta_2} \right)^2 \left(\frac{1}{2} \chi^{\text{st}} + \frac{1}{7} x_0^2 - \frac{3}{2} \right) x_0^2 \right\},$$

$$\Delta A_{\perp}^{\text{vib}} = P \left\{ -\chi^{\text{vib}} + \frac{2}{7} \overline{(x_0')^2} + \frac{11}{14} \Delta g_{\perp}^{\text{vib}} \right\}, \quad P = g_e g_N^{\text{st}} \text{Cu}_3 \beta_N \langle r^{-3} \rangle_{3d}, \quad (6)$$

$$\chi^{\text{st}} = \chi_d^{\text{st}} - \chi_f^{\text{st}} = x_0^2 x_0 - (x_0'')^2 (8\pi/3) (4s^2(0) / \langle r^{-3} \rangle_{3d}), \quad \chi^{\text{vib}} = \overline{(x_0')^2} x_0. \quad (7)$$

В этих соотношениях ζ_d — параметр СОВ иона Cu^{2+} ; $\Delta_1 = \Delta E(b_{2(s)g} \rightarrow a_{1g})$; $\Delta_2 = \Delta E(b_{1g} \rightarrow a_{1g})$; $\overline{(x_0')^2} = \overline{\alpha^2 (x_0')^2}$; x_0 — параметр спиновой поляризации остова Cu^{2+} ; $4s^2(0)$ — плотность $4s$ —АО иона Cu^{2+} на собственном ядре; в (3) $\Delta g_{\perp}^{\text{st}, (2)}$ определено (4) из [2]. При расчетах принято во внимание, что $\bar{\alpha} = 0$ и $\bar{\alpha}^2 \neq 0$ (аксиальная симметрия g - и A -тензоров). Для компонент тензоров лигандных СТВ (A^{Lea}) во втором порядке теории возмущений имеем (вдоль связи $\text{Cu—F}(\sigma)$ и перпендикулярно ей (π))

$$A_{\sigma, \pi}^{Le} = \Delta A_{\sigma, \pi}^{Le, \text{st}} + \Delta A_{\sigma, \pi}^{Le, \text{vib}}, \quad (8)$$

где $\Delta A_{\sigma, \pi}^{Le, \text{st}}$ определены (5), (6) из [2] и

$$\Delta A_{\sigma, \pi}^{Le, \text{vib}} = A_{sLe}^{\text{vib}} + a_{\sigma, \pi} P_L \overline{(x_1')^2} \sin^2 \varphi_e, \quad a_{\sigma} = -2a_{\pi} = 1/5, \quad A_{sLe}^{\text{vib}} = \frac{1}{4} A_{sL}^0 \overline{(x_1')^2} \cos^2 \varphi_e, \quad (9)$$

$$A_{\sigma}^{La, \text{st}} = A_{sLa}^{\text{st}} + P_L \left[\frac{2}{5} x_2^2 \sin^2 \varphi_a - \frac{3}{5} \frac{\zeta_1^{\text{st}}}{\Delta_2} z_2 x_2 \sin \varphi_a \right],$$

$$A_{\pi}^{La, \text{st}} = A_{sLa}^{\text{st}} + P_L \left[-\frac{1}{5} x_2^2 \sin^2 \varphi_a + \frac{13}{10} \left(\frac{\zeta_1^{\text{st}}}{\Delta_2} \right) z_2 x_2 \sin \varphi_a \right],$$

$$A_{sLa}^{\text{st}} = \frac{1}{2} A_{sL}^0 x_2^2 \cos^2 \varphi_a, \quad P_L = g_e g_N^{\text{st}} \beta_e \beta_N \langle r^{-3} \rangle_{2p}, \quad A_{sL}^0 = \left(\frac{8\pi}{3} \right) g_e g_N^{\text{st}} \beta_e \beta_N 2s_F^2(0). \quad (10)$$

В (9), (10) ζ_1^{st} определено (2) из [2]; $2s_F^2(0)$ — плотность $2s$ —АО фтора на собственном ядре; $n_{e, a} = \text{tg}^2 \varphi_{e, a}$ — степень $sp^{n_{e, a}}$ -гибридизации АО атомов фтора, расположенных в экваториальной (e) плоскости и на аксиальной (a) оси соответственно.

Анализ соотношений (5)—(7) для случая «статического» центра показывает, что наиболее вероятной знаковой комбинацией компонент A -тензора является следующая: $A_{\parallel} > 0$ и $A_{\perp} < 0$. Тогда $x_0^2 = 0.908$, $\chi^{\text{st}} = 0.264$, $\overline{(x_0')^2} = 0.013$ (получено из расчета этих величин по уравнениям [(3)—(7)] с использованием экспериментальных значений компонент g - и A -тензоров при выборе атомных параметров из [6, 7]). В таблице в виде суммы вкладов представлены результаты расчета по формулам (3)—(10) параметров спектров (для Δg_{\parallel} первый вклад — это $\Delta g_{\parallel}^{\text{st}, (3)}$, второй — $\Delta g_{\parallel}^{\text{vib}}$; для Δg_{\perp} первый вклад — это $\Delta g_{\perp}^{\text{st}, (2)}$, второй — $\Delta g_{\perp}^{\text{st}, (3)}$, третий — $\Delta g_{\perp}^{\text{vib}}$; для $A_{\parallel, \perp}$ первый вклад — это $\Delta A_{\parallel, \perp}^{\text{st}, (1)+(2)}$, второй — $\Delta A_{\parallel, \perp}^{\text{st}, (3)}$, третий — $\Delta A_{\parallel, \perp}^{\text{vib}}$; для $A_{\sigma, \pi}^{Le}$ первый вклад — это $\Delta A_{\sigma, \pi}^{Le, \text{st}}$, второй — $\Delta A_{\sigma, \pi}^{Le, \text{vib}}$; для A_{sLa}^{Le} первый вклад — это вклад от членов первого порядка, второй — от членов второго порядка). При расчете вкладов параметры ковалентной связи определялись по экспериментальным значениям компо-

мент g -, A - и $A^{L_e, a}$ -тензоров и из условий нормировки МО с использованием интегралов перекрытия, вычисленных с АО из [8]. В Δg_{\parallel} не учтен вклад $\Delta g_{\parallel}^{st, (2)}$ (см. формулу (4) в [2]), так как его величина для разумных значений энергетического интервала ΔE ($b_{1g}^{ns} \rightarrow a_{1g}$) = $(10-20) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ пренебрежимо мала ($\sim 10^{-4}$). Без учета этого вклада из (3), (4) находим (предполагаем $\Delta_1 \approx \Delta_2$): $(x'_0)^2 = 0.046$, $\zeta_g/\Delta_2 = 0.074$. При расчете вибронных вкладов в $A_{\sigma, \pi}^{L_e, a}$ значение $(x'_0)^2$ выбрано равным среднему значению этого параметра для гексафторидов $Ni^{2+}(3d^8)$, т. е. $(x'_0)^2 \approx 0.15$. Анализ данных таблицы показывает следующее. В Δg_{\parallel} преобладает

Параметры спектров ЭПР центров CuF_4F_2
в кристалле $K_2ZnF_4 : Cu^{2+}$ (компоненты A - и $A^{L_e, a}$ -тензоров —
в ед. 10^{-4} см^{-2})

Параметр	Эксперимент [1]	Теория
Δg_{\parallel}	0.012 ± 0.002	$-0.015 + 0.027 = 0.012$
Δg_{\perp}	0.379 ± 0.002	$0.403 - 0.030 + 0.007 = 0.380$
A_{\parallel}	72.2 ± 0.5	$71.0 + 5.5 - 4.1 = 72.4$
A_{\perp}	42.3 ± 0.6	$-33.0 - 6.7 + 1.2 = -38.5$
$A_{\sigma}^{L_e(x)}$	33.7 ± 0.7	$34.7 + 3.9 = 38.6$
$A_{\pi}^{L_e(y)}$	6 ± 4	$4.6 + 3.5 = 8.1$
$A_{\pi}^{L_e(z)}$	13.9 ± 0.5	$12.5 + 3.5 = 15.0$
A_{σ}^{La}	123.6 ± 0.5	$123.5 - 8.0 = 115.5$
A_{π}^{La}	31.7 ± 0.6	$31.0 + 15.0 = 46.0$

вклад от вибронного взаимодействия, хотя и $\Delta g_{\parallel}^{st, (3)}$ имеет тот же порядок величины. В Δg_{\perp} вклад от вибронного взаимодействия значительно меньше и, кроме того, перекомпенсирован $\Delta g_{\perp}^{st, (3)}$. В компонентах $A_{\parallel, \perp}$ основными являются вклады $A_{\parallel, \perp}^{st, (1)+(2)}$, а вклады от вибронного взаимодействия перекомпенсированы $A_{\parallel, \perp}^{st, (3)}$. В компоненте $A_{\sigma}^{L_e}$ основным вкладом является $\Delta A_{\sigma}^{L_e, st}$. В компонентах $A_{\pi}^{L_e}$ вклады от вибронного взаимодействия более заметны. Значения вкладов второго порядка (орбитальных вкладов) в компоненты $A_{\sigma, \pi}^{La}$ показывают, что их необходимо учитывать при корректной интерпретации компонент A^{La} -тензора. Таким образом, значения вкладов показывают, что вибронные взаимодействия проявляются в основном в Δg_{\parallel} (обуславливая $\Delta g_{\parallel} > 0$), в то время как другие параметры спектров ЭПР можно интерпретировать в рамках «статической» модели парамагнитного центра.

Список литературы

- [1] Анিকেенко О. А., Гумеров Р. М., Еремин М. В., Иванова Т. А., Яблоков Ю. В. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 8. С. 2249—2253.
- [2] Муравьев В. И. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 4. С. 1248—1250.
- [3] Nagauna P. A., Sastry K. V. L. N. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. N 10. P. 4381—4383; J. Chem. Phys. 1972. V. 57. N 8. P. 3266—3267; 1973. V. 58. N 2. P. 769—771.
- [4] Moreno M. // Phys. St. Sol. (b). 1977. V. 82. N 2. P. 669—676.
- [5] Сорокин М. В., Чиркин Г. К. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 10. С. 2987—2993.
- [6] Watson R. E., Freeman A. J., Hyperfine Int. N. Y.: A. P., 1967. P. 85.
- [7] Freeman A. J., Watson R. E. // Phys. Rev. 1961. V. 123. N 3. P. 2027—2031.
- [8] Richardson J. W. et al. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. N 4. P. 1017—1025; Clementy F. // J. Res. Dev. 1965. V. 9. N 1. P. 2—121.

Казанский физико-технический институт
КФ АН СССР
Казань

Поступило в Редакцию
29 июня 1988 г.
В окончательной редакции
2 декабря 1988 г.