

Сверхтонкие взаимодействия в кластерах $Pb^{3+}F_8^-F_a^-$ в кристаллах флюорита

© В.И. Муравьев

НПП „Измеритель“,
432008 Ульяновск, Россия

(Поступила в Редакцию 11 августа 2003 г.)

Рассмотрена интерпретация параметров сверхтонких взаимодействий (СТВ) в тетрагональных кластерах $Pb^{3+}F_8^-F_a^-$ в кристаллах MF_2 ($M=Ca, Sr, Ba$). В приближении слабой связи иона-компенсатора заряда F_a^- с кубическим фрагментом в тетрагональном кластере рассчитаны вклады от спиновой поляризации (СП) в параметры собственного СТВ и дополнительных (лигандных) СТВ (ДСТВ). Показано, что последовательный учет вкладов СП в лигандное изотропное СТВ (ИСТВ) на ионе F_a^- приводит к аномально высоким значениям параметра этого взаимодействия для ряда кристаллов MF_2 , что согласуется с экспериментом.

При исследовании ЭПР $6s^1$ -иона $Pb^{3+}:MF_2$ ($M=Ca, Sr, Ba$) в кристаллах флюорита при $T < 100$ К были обнаружены тетрагональные кластеры $Pb^{3+}F_8^-F_a^-$, где ион-компенсатор заряда F_a^- находится в междоузлии второй сферы, и установлены особенности сверхтонких взаимодействий (СТВ) в этих соединениях. В частности, оказалось [1], что измерение q -фактор, параметр собственного СТВ A и параметры дополнительных лигандных СТВ (ДСТВ) на ионах фтора кубического фрагмента тетрагонального кластера F_i^- (компоненты A^{F_i} -тензора) совпадают по значениям с этими величинами для кубического кластера $Pb^{3+}F_8^-$ [2], в то время как параметры ДСТВ на ионе F_a^- (компоненты A^{F_a} -тензора) превышают (в среднем для ряда кристаллов MF_2) в полтора раза значения компонент A^{F_i} -тензора. С одной стороны, эксперимент можно интерпретировать более близким расположением к иону Pb^{3+} иона F_a^- по сравнению с ионами F_i^- [3], но, с другой стороны, наблюдаемая изотропия g -фактора и A , а также эквивалентность (в пределах точности эксперимента) ионов F_i^- относительно центра кубического фрагмента в тетрагональном кластере позволяют полагать, что ближайшее окружение иона Pb^{3+} — кубическое, а ион-компенсатор связан с кубическим фрагментом более слабой (по сравнению с внутрифрагментной) ковалентной связью ($Pb^{3+}F_8^-F_a^-$).

Эксперимент показывает (табл. 1), что основными слагаемыми в параметрах ДСТВ, определяющими их поведение, являются изотропные части компонент A^{F_i} - и A^{F_a} -тензоров. В [4,5] обсуждалось влияние спиновой поляризации (СП) на параметры A и лигандных изотропных СТВ (ИСТВ) в кубических кластерах $Me^{n+}F_8^-$ ($Me^{n+} = ns^1$ -ион) в кристаллах флюорита. В настоящей работе в приближении слабой связи рассмотрено влияние СП на эти параметры для тетрагональных кластеров $Pb^{3+}F_8^-F_a^-$ в кристаллах MF_2 .

1. Энергетический спектр тетрагонального кластера может быть представлен в виде взаимодействующих систем уровней кубического фрагмента и иона F_a^- . Последовательность электронных оболочек, СП которых вносит ненулевые вклады в параметры A и лигандных

ИСТВ, следующая ($C_{4v}, S = 1/2$):

$$[a_1^b(2s_\sigma^i)]^2[a_1^b(2s_\sigma^a)]^2[a_1^b(2p_\sigma^i)]^2[a_1^b(2p_\sigma^a)]^2[a_1^*(6s)]^1 = {}^2A_1, \quad (1)$$

где в круглых скобках записан характер молекулярной орбитали (МО) электронов соответствующей оболочки (характер оболочки), индекс * относится к разрыхляющему (связывающему) состоянию. МО тетрагонального кластера представлен суперпозицией МО кубического фрагмента и атомной орбитали (АО) иона F_a^- . В раскрытой форме МО имеют следующий вид (в методе МО ЛКАО $2p_\sigma^-$ и $2s_\sigma^-$ -АО ионов фтора смешиваются в нулевом приближении):

$$a_1^*(6s) = \{x_0(6s) - x_1(2p_\sigma^i) - x_2(2s_\sigma^i)\}_{\text{cub}} - x_3(2p_\sigma^a) - x_4(2s_\sigma^a),$$

$$a_1^b(2p_\sigma^a) = \{v_0(6s) - v_1(2p_\sigma^i) - v_2(2s_\sigma^i)\}_{\text{cub}} + v_3(2p_\sigma^a) - v_4(2s_\sigma^a),$$

$$a_1^b(2p_\sigma^i) = \{y_0(6s) + y_1(2p_\sigma^i) - y_2(2s_\sigma^i)\}_{\text{cub}} + y_3(2p_\sigma^a) - y_4(2s_\sigma^a),$$

$$a_1^b(2s_\sigma^a) = \{w_0(6s) + w_1(2p_\sigma^i) - w_2(2s_\sigma^i)\}_{\text{cub}} + w_3(2p_\sigma^a) + w_4(2s_\sigma^a),$$

$$a_1^b(2s_\sigma^i) = \{z_0(6s) + z_1(2p_\sigma^i) + z_2(2s_\sigma^i)\}_{\text{cub}} + z_3(2p_\sigma^a) + z_4(2s_\sigma^a), \quad (2)$$

где МО кубического фрагмента заключены в фигурные скобки; x, y, z, v, w — коэффициенты разложения МО по базису ЛКАО (коэффициенты МО); знаковые комбинации коэффициентов МО соответствуют (1); $a_1^*(6s)$ — МО основного состояния (неспаренный электрон).

2. Рассмотрим кубический фрагмент тетрагонального кластера. Выражения для параметров СТВ и ДСТВ в случае куба $Me^{n+}F_8^-$ ($Me^{n+}=Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{3+}, O_h, S = 1/2$) с учетом СП оболочки с $2p_\sigma^i$ -характере-

Таблица 1. Экспериментальные данные по ЭПР кластеров $Pb^{3+}F_8^-F_a^-$ в кристаллах MF_2 [1]*

Кристалл	A, GHz	$A_{\parallel}^{F_i}$, Gs	$A_{\perp}^{F_i}$, Gs	A_i , Gs	B_i , Gs	$A_{\parallel}^{F_a}$, Gs	$A_{\perp}^{F_a}$, Gs	A_a , Gs	B_a , Gs
GaF ₂	52.85	+200	+69	+112.7	+43.7	+340	(+188.8)	(+239.2)	(+50.4)
SrF ₂	51.7	+190	+60	+103.3	+43.3	+290	(+138.8)	(+189.2)	(+50.4)
BaF ₂	49.6	+171	+50	+90.3	+40.3	+220	+68.8	+119.2	+50.4

* В круглых скобках — предполагаемые значения параметров ДСТВ на ионе F_a^- , определенные по аналогии с $B_i \approx \text{const}$ в ряде кристаллов MF_2 .

Таблица 2. Параметры ковалентности кубических фрагментов кластеров $Pb^{3+}F_8^-F_a^-$ в кристаллах MF_2

Кристалл	x_0^2	x_1^2	x_2^2	y_0^2	y_1^2	y_2^2	z_0^2	z_1^2	z_2^2
CaF ₂	0.73	0.56	0.05	0.44	0.69	0.01	0.01	~ 0	0.96
SrF ₂	0.72	0.55	0.04	0.33	0.51	0.01	0.03	~ 0	0.94
BaF ₂	0.72	0.52	0.04	0.30	0.52	0.04	0.04	~ 0	0.93

ром получены в [5]. Учитывая также СП оболочки с $2s_{\sigma}^i$ -характером и используя МО (2), получаем для параметров СТВ и ДСТВ в пренебрежении влиянием иона F_a^- и в одноцентровом приближении следующие выражения:

$$A = A_0 x_0^2 (1 + \delta), \quad (3)$$

$$A_{\parallel}^{F_i} = A_i + 2B_i; \quad A_{\perp}^{F_i} = A_i - B_i, \quad (4)$$

где изотропные (A_i) и анизотропные (B_i) части компонент A^{F_i} -тензора определены формулами (9) из [5], а параметр лигандного ИСТВ есть

$$A_{s_i} = A_0 f_{s_i} (1 + \delta_i). \quad (5)$$

В (3) и (5) $A_{0(i)}$ — параметр ИСТВ свободного иона; $f_{s_i} = (x_2/\sqrt{8})^2$ — спиновая плотность на $3s_{\sigma}^i$ -АО в основном состоянии; $\delta_{(i)}$ — поляризационная поправка, выражение которой для иона F_i^- представляется в следующем виде (для иона Pb^{3+} аналогично):

$$\delta_i = \alpha_i x_0^2 + \beta_i x_1^2 + \gamma_i x_2^2, \quad (6)$$

где

$$\alpha_i = 2K(6s, 6s) \left(\frac{x_0}{x_2} \right) \left(\frac{y_0 y_2}{\Delta_{p_i}} - \frac{z_0 z_2}{\Delta_{s_i}} \right),$$

$$\beta_i = -\frac{1}{4} K(2p_{\sigma}, 2p_{\sigma}) \left(\frac{x_1}{x_2} \right) \left(\frac{y_1 y_2}{\Delta_{p_i}} - \frac{z_1 z_2}{\Delta_{s_i}} \right),$$

$$\gamma_i = \frac{1}{4} K(2s_{\sigma}, 2s_{\sigma}) \left(\frac{y_2^2}{\Delta_{p_i}} + \frac{z_2^2}{\Delta_{s_i}} \right). \quad (7)$$

Здесь $K(j, j)$ — обменные интегралы, $\Delta_{p(s)_i}$ — интервалы переходов $b \rightarrow *$. В (3) первое слагаемое соответствует ИСТВ $6s$ -электрона, локализованного на ионе Pb^{3+} в основном состоянии, с собственным ядром, а в (5) первое слагаемое — делокализационный вклад. Из (6) следует, что поправка δ_i обязана СП ковалентной связи $Pb^{3+}-F_i^-$ неспаренным электроном, локализованным на $6s$ -, $2p_{\sigma}^i$ - и $2s_{\sigma}^i$ -АО, соответственно; коэффи-

циенты α_i , β_i и γ_i отражают обменное взаимодействие неспаренного электрона с α -электронами на оболочках $[a_{1g}^b(2p_{\sigma}^i)]^2$ и $[a_{1g}^b(2s_{\sigma}^i)]^2$, что относится к первому и второму слагаемым в (7) соответственно.

Необходимые для расчета вкладов в параметры СТВ и ДСТВ коэффициенты МО вычисляем по экспериментальным данным (табл. 1), используя выражения (3)–(5), дополнив их условиями ортонормированности МО и не принимая во внимание орбитальные вклады (вторые слагаемые) в формулах (9) из [5]; значения обменных интегралов и интегралов перекрывания рассчитываем с АО из [6,7]; значения $\Delta_{p(s)_i}$ варьируем в интервале (0.1–1) at.un.; атомные параметры — из [8]. Значения квадратов коэффициентов МО (параметров ковалентности) приведены в табл. 2. При расчете используем различные знаковые комбинации параметров ДСТВ, знаковая комбинация в табл. 1 выбрана в соответствии со структурой делокализованных связей из табл. 2. На различных оболочках электронная плотность распределена по-разному: если на оболочках $[a_{1g}^*(6s)]^1$ и $[a_{1g}^b(2p_{\sigma}^i)]^2$ она заметно перераспределена между ионами Pb^{3+} и F_i^- и на лиганде локализована в основном на $2p_{\sigma}^i$ -АО, то на оболочке $[a_{1g}^b(2s_{\sigma}^i)]^2$ электронная плотность смещена на лиганд и на ~100% локализована на $2s_{\sigma}^i$ -АО ионов фтора. Расчет показывает, что орбитальные вклады в A_i и B_i составляют не более трех процентов экспериментальных значений компонент A^{F_i} -тензора, так что $A_i = A_{s_i}$, а основной вклад в B_i обязан дипольному взаимодействию неспаренного электрона, локализованного на $2p_{\sigma}^i$ -АО ионов фтора, с ядром лиганда.

В табл. 3 приведены значения поляризационных поправок, и они разделены на вклады от оболочек с $2p_{\sigma}^i$ - и $2s_{\sigma}^i$ -характером в соответствии с первым и вторым слагаемыми в формулах (7); их значения отмечают преобладание СП оболочки $[a_{1g}^b(2p_{\sigma}^i)]^2$. Характер и масштаб изменения теоретических значений A и A_{s_i} с учетом поляризационных поправок соответствует

Таблица 3. Поляризационные поправки, параметры СТВ A и параметры лигандных ИСТВ A_{s_i} кубических фрагментов кластеров $Pb^{3+}F_8^-F_a^-$ в кристаллах MF_2

Кристалл	δ_p	δ_s	$\delta = \delta_p + \delta_s$	A, GHz	δ_{p_i}	δ_{s_i}	$\delta_i = \delta_{p_i} + \delta_{s_i}$	A_{s_i}, Gs
CaF ₂	-0.11	+0.01	-0.10	+53.6	-0.05	+0.01	-0.04	+108.7
SrF ₂	-0.12	~ 0	-0.12	+52.2	-0.13	+0.03	-0.10	+93.4
BaF ₂	-0.14	-0.01	-0.15	+49.7	-0.23	-0.03	-0.26	+70.0

Таблица 4. Параметры ковалентности основного состояния, поляризационные поправки и параметры A_{s_a} лигандных ИСТВ на ионе F_a^- для кластеров $Pb^{3+}F_8^-F_a^-$ в кристаллах MF_2

Кристалл	x_0^2	x_1^2	x_2^2	x_3^2	x_4^2	δ_{p_a}	δ_{s_a}	$\delta_a = \delta_{p_a} + \delta_{s_a}$	A_{s_a}, Gs
CaF ₂	0.70	0.56	0.05	0.08	0.01	-0.05	+0.09	+0.04	+255.1
SrF ₂	0.65	0.55	0.04	0.08	0.01	-0.13	+0.15	+0.02	+192.5
BaF ₂	0.66	0.52	0.04	0.08	0.01	-0.23	+0.23	0	+113.5

эксперименту (табл. 1).¹ Вклад от СП составляет в $A \approx 10\%$, а в A_{s_i} он достигает 30%. Неэффективность СП оболочки $[a_{1g}^b(2s_\sigma^i)]^2$ связана как с незначительной локализацией спиновой плотности на $2s_\sigma^i$ -АО ионов фтора в основном состоянии, так и с $\Delta_{s_i} > \Delta_{p_i}$ (в свободном атоме фтора интервал $\Delta E(2s, 2p) = 220 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ [9]). Вклад первого слагаемого в (6) невелик вследствие $K(6s, 6s) \approx 0.1 \text{ at.un.} < K(2p_\sigma, 2p_\sigma) \approx K(2s_\sigma, 2s_\sigma) \approx 1 \text{ at.un.}$. Основной вклад в (6) вносит второе слагаемое и в „хорошем“ приближении $\delta_i = \beta_i x_1^2$, где в (7) для β_i следует учесть вклад Δ_{p_i} . Таким образом, несмотря на слабую примесь $2s_\sigma^i$ -АО в МО электронов оболочки с $2p_\sigma^i$ -характером, поведение A_{s_i} зависит от СП именно этой оболочки, что является следствием значительной локализации спиновой плотности на $2p_\sigma^i$ -АО ионов фтора в основном состоянии.

3. Рассмотрим тетрагональный кластер. Выражения для параметров ДСТВ на ионе F_a^- совпадают (замена $i \rightarrow a$) с формулами (4) и (5); поляризационная поправка δ_a с учетом СП оболочек с $2p_\sigma^a$ - и $2s_\sigma^a$ -характером записывается соотношением

$$\delta_a = (\alpha_a x_0^2 + \beta_a x_3^2 + \gamma_a x_4^2) + (\varepsilon_a x_1^2 + \omega_a x_2^2), \quad (8)$$

где первое слагаемое в скобках — аналог (6) с коэффициентами (7), а второе слагаемое — дополнительный вклад, обязанный СП оболочек спиновой плотностью на $2p_\sigma^i$ - и $2s_\sigma^i$ -АО ионов фтора в основном состоянии; коэффициенты ε_a и ω_a равны

$$\varepsilon_a = \frac{1}{4} K(2p_\sigma, 2p_\sigma) \left(\frac{x_1}{x_4} \right) \left(\frac{v_1 v_4}{\Delta_{p_a}} + \frac{w_1 w_4}{\Delta_{s_a}} \right),$$

$$\omega_a = \frac{1}{4} K(2s_\sigma, 2s_\sigma) \left(\frac{x_2}{x_4} \right) \left(\frac{v_2 v_4}{\Delta_{p_a}} - \frac{w_2 w_4}{\Delta_{s_a}} \right). \quad (9)$$

¹ Выводы настоящей работы совпадают с качественными результатами [4,5].

МО электронов поляризующихся оболочек представляем в следующей форме:

$$a_1^b(2p_\sigma^a) \approx v_0(6s) + v_3(2p_\sigma^a) - v_4(2s_\sigma^a),$$

$$a_1^b(2s_\sigma^a) \approx w_0(6s) + w_1(2p_\sigma^a) + w_4(2s_\sigma^a). \quad (10)$$

Параметры ковалентности основного состояния тетрагонального кластера (табл. 4) вычислены по экспериментальным значениям параметров ДСТВ с использованием условия нормированности МО $a_1^*(6s)$. Неспаренный электрон в тетрагональном кластере заметно локализован на кубическом фрагменте; на связях $Pb^{3+}-F_{a,i}^-$ основная часть спиновой плотности на лигандах находится на $2p_\sigma^{a,i}$ -АО ионов фтора. С использованием (10) первое слагаемое в (8) представляем в виде: $\delta_{p_a} = \beta_a x_3^2$, где выражение для β_a следует из аналогичной (7) формулы при $w_3 = 0$ и учитывает СП оболочки с $2p_\sigma^a$ -характером. Из (9) и (10) получаем: $\omega_a = 0$ и второе слагаемое в (8) есть $\delta_{s_a} = \varepsilon_a x_1^2$, где выражение для ε_a следует из (9) при $v_1 = 0$ и учитывает СП оболочки с $2s_\sigma^a$ -характером. Поскольку $\beta_a < 0$ и $\varepsilon_a > 0$, для $\delta_a = \delta_{p_a} + \delta_{s_a}$ имеет место взаимная компенсация вкладов. При оценке значений поправок выбираем $\delta_{p_a} \approx \delta_{p_i}$, что следует из совпадения характеров делокализации спиновой плотности на связях $Pb^{3+}-F_{a,i}^-$; значения δ_{s_a} оцениваем в предположении, что $w_0^2 \approx z_0^2$ и доля $2p_\sigma^i$ -АО в МО $a_1^b(2s_\sigma^a)$ порядка одного процента. Расчет показывает совпадение масштабов δ_{p_a} и δ_{s_a} , поэтому компенсация вкладов в δ_a от СП оболочек с $2p_\sigma^a$ - и $2s_\sigma^a$ -характером соответственно приводит к значениям $A_{s_a} > A_{s_i}$ (ср. данные табл. 3 и 4). Поскольку второе слагаемое в (9) из [5] мало (меньше трех процентов), то $A_a = A_{s_a}$, и аномальные значения изотропных частей компонент A^{F_a} -тензора следует объяснить влиянием на параметр лигандного ИСТВ дополнительного вклада в (8), т.е. СП оболочки с $2s_\sigma^a$ -характером спиновой плотности, локализованной на $2p_\sigma^i$ -АО ионов F_i^- в основном состоянии тетрагонального кластера. Вполне возможно, что

и анизотропные части компонент $A^{F_{a,i}}$ -тензоров помимо дипольных содержат вклады от СП, влияние которых объясняет поведение B_a и B_i .

В заключение отметим, что в кластерах $Pb^{3+}F_8^- F_a^-$ СП имеет отчетливо выраженный лигандный характер — следствие специфики электронного строения кластеров ns^1 -ионов, так как и основным, и поляризующимися состояниями являются ковалентные σ -состояния, что способствует значительному обменному взаимодействию на лигандах.

Список литературы

- [1] Ю.А. Михеев, В.Г. Степанов. ФТТ, **27**, 1, 253 (1985); **27**, 10, 3177 (1985).
- [2] В.Ф. Крутиков, Н.И. Силкин, В.Г. Степанов. Парамагнитный резонанс. КГУ, Казань (1978). В. 10. С. 113; В. 13. С. 79.
- [3] Ю.А. Михеев. Автореф. канд. дис. КГУ, Казань (1987).
- [4] В.И. Муравьев, В.Г. Степанов. ФТТ, **25**, II, 3495 (1983).
- [5] В.И. Муравьев. ФТТ, **29**, 2, 567 (1987).
- [6] A.A. Missetich, R.E. Watson. Phys. Rev. **43**, 2, 335 (1966).
- [7] E. Clementy, D.L. Raoumndi, W.P. Reinhard, J. Chem. Phys. **47**, 4, 1300 (1967).
- [8] J.R. Morton, K.F. Preston. J. Magn. Res. **30**, 2, 577 (1978).
- [9] И.Б. Берсукер. Строение и свойства координационных соединений. Химия, Л. (1971). С. 89.