Физика низких температур, 1995, т. 21, № 3, с. 247–260 УДК 538.911;539.87

Взаимодействие d-электронов магнитного иона с локальными искажениями кристаллической структуры

(Обзор)

В. Н. Васюков, Б. Я. Сухаревский

Донецкий физико-технический институт НАН Украины,
Украина, 340114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

Статья поступила в редакцию 1 июня 1994 г., после переработки 3 октября 1994 г.

В существующей теории кристаллического поля, используемой при расчете энергетического спектра ионов с незаполненной d-оболочкой, не предусматривается учет влияния этого иона на ближайшее кристаллическое окружение. В предлагаемом обзоре на основе анализа имеющихся литературных данных показано, что необходимо учитывать воздействие магнитного иона на кристаллическое окружение. Обсуждается экспериментальная методика изучения искажений кристаллической структуры, вызванных внедрением в кристалл магнитной примеси. Проводится анализ существующих экспериментальных результатов по изучению формы комплексов магнитный ион — лиганды; сравниваются измеренные углы искажения комплексов первой координационной сферы с их рассчитанными значениями. Обнаружено, что взаимодействие электронов незаполненной d-оболочки, независимо от симметрии основного состояния, оказывает определяющее влияние на знак и величину искажения кристаллической структуры вблизи магнитного иона. Результаты исследований, рассмотренные в обзоре, и, с одной стороны, позволяют ответить на ряд вопросов, которые ранее не были решены в теории кристаллического поля, с другой стороны, выявляют новые, неизученные области.

В існуючій теорії кристалічного поля, яка використовується при розрахунку енергетичного спектра іонів з незаповненою d-оболонкою, не передбачено облік впливу цього іона на найближче кристалічне оточення. У запропонованому огляді на підставі аналізу літературних даних показано, що необхідно врахувати вплив магнітного іона на кристалічне оточення. Обговорюється експериментальна методика вивчення спотворень кристалічної структури, викликаних проникненням в кристал магнітної домішки. Проводиться аналіз існуючих експериментальних результатів по вивченню форми комплексів магнітний іон — ліганди; порівнюються виміряні кути спотворення комплексів першої координаційної сфери з їхніми розрахованими значеннями. Виявлено, що взаємодія електронів незаповненої d-оболонки, незалежно від симетрії основного стану, викликає визначальний вплив на знак та величину спотворення кристалічної структури поблизу магнітного іона. Розглянуті в огляді результати досліджень дозволяють, з одного боку, відповісти на ряд питань, котрі раніше не були розв'язані в теорії кристалічного поля, і, з другого боку, виявляють нові, невивчені області.

Содержание

1. Введение 247
2. Экспериментальные методы исследования 248
3. Магнитные центры октаэдрической координации 250
3.1. Ионы с основным Γ_2-состоянием 250
3.2. Использование осевого и всестороннего давлений 251
3.3. Ион Co^{2+}, основное Γ_4-состояние 252
3.4. Орбитально-решеточное взаимодействие переходных ионов как причина возникновения спонтанных искажений 253
3.5. Ионы в S-состоянии 257
3.6. Искажение октаэдра вдоль тетрагональной оси 258
4. Магнитные центры тетраэдрической координации 258
5. Обсуждение и выводы 259
Список литературы 260

1. Введение

Свойства магнитных центров, образованных ионами переходных групп в диамагнитной матрице, определяются как характеристиками иона, так и особенностями кристаллического окружения. Действие кристалла на энергетический спектр магнитного иона обычно рассматривается в рамках теории кристаллического поля. В частности, эта теория используется при интерпретации экспериментальных результатов, полученных методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

© В. Н. Васюков, Б. Я. Сухаревский, 1995

В настоящее время опубликован ряд монографий, в которых обобщаются достижения теории кристаллического поля, рассматриваются вопросы симметрии и микроскопические механизмы формирования кристаллического поля [1–3]. В рамках этой теории структура кристалла принимается изначально заданной. Взаимодействие иона с кристаллической структурой сводится к действию электрического поля кристалла на помещенный в него ион. В некоторых работах магнитный ион, изовалентно замещающий ион матрицы, рассматривается как парамагнитный зонд, который используют для изучения симметрии кристаллического окружения. Подобное представление о взаимосвязи магнитного иона и кристалла можно считать только первым приближением, поскольку кроме статического электрического поля, действующего со стороны решетки на ион, существует орбитально-решеточное взаимодействие, которое обусловливает ответное воздействие магнитного иона на его кристаллическое окружение. Вследствие этого взаимодействия при внедрении в кристалл магнитной примеси возникает дополнительное искажение кристаллического окружения, которое, в свою очередь, приводит к изменению статического электрического поля, действующего на ион.

Изучению этого вопроса уделяется значительно меньшее внимание, чем эта проблема заслуживает. Возможно, такое положение связано с отсутствием экспериментальных методов исследования локальной структуры кристалла вблизи магнитного иона.

В последнее время появилась серия работ, в которых используется метод ЭПР при воздействии на кристалл осевого и всестороннего давлений для получения информации о расположении лигандов магнитного иона. Полученные количественные результаты, характеризующие степень искажения комплекса первой координационной сферы, свидетельствуют о сильном влиянии магнитного иона на кристаллического окружение.

Целью данного обзора является систематизация опубликованных различными авторами результатов, связанных с этой проблемой, и обсуждение их с единой точки зрения.

2. Экспериментальные методы исследования

Впервые было предложено использовать воздействие осевого и всестороннего давления на спектр ЭПР для изучения взаимосвязи параметров спинового гамильтониана и структуры кристалла в работе Уолша [4]. Он исследовал зависимость параметра D спинового гамильтониана иона Ni^{2+} в кристалле $NiSiF_6 \cdot 6H_2O$ от величин всестороннего давления P и осевого давления U, приложенного вдоль тригональной оси кристалла.

В [4] предполагается, что параметр спинового гамильтониана является функцией температуры T, объема V и геометрии $\sigma = l_{\parallel} / l_{\perp}$ элементарной ячейки кристалла:

$$\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial D}{\partial \ln V}\right)_{\sigma,T}\left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial D}{\partial \ln \sigma}\right)_{V,T}\left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_{V,\sigma};$$

$$\left(\frac{\partial D}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial D}{\partial \ln V}\right)_{\sigma,T}\left(\frac{\partial \ln V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial D}{\partial \ln \sigma}\right)_{V,T}\left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial P}\right)_T;$$

$$\left(\frac{\partial D}{\partial U}\right)_T = \left(\frac{\partial D}{\partial \ln V}\right)_{\sigma,T}\left(\frac{\partial \ln V}{\partial U}\right)_T + \left(\frac{\partial D}{\partial \ln \sigma}\right)_{V,T}\left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial U}\right)_T. \quad (1)$$

Параметры $(\partial D/\partial T)_P$, $(\partial D/\partial P)_T$, $(\partial D/\partial U)_T$ в [4] получены методом спектроскопии ЭПР. Производные от объема и геометрии элементарной ячейки по температуре T, гидростатическому давлению P и осевому давлению U вычислены по коэффициентам теплового расширения и данным по упругим свойствам кристалла. Подстановка этих производных в последние соотношения (1) показывает, что параметр D, в пределах погрешности измерения, не связан с объемом ($(\partial D/\partial \ln V)_{\sigma T} = 0{,}3 \pm 2$), а зависит только от изменения геометрии элементарной ячейки ($(\partial D/\partial \ln \sigma)_{VT} = -125 \pm 10$).

Предложенный Уолшем способ описания экспериментальных результатов и анализ вкладов в температурную зависимость параметра начального расщепления D использован в более поздних работах [5–7]. Недостатком этого способа является необоснованное предположение о том, что анизотропия спектра ЭПР, которая описывается параметром спинового гамильтониана D, определяется искажением элементарной ячейки. По данным рентгеноструктурного анализа [8–10], угол ромбоэдра элементарной ячейки кристалла $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ равен 96° и с точностью до одного градуса не зависит от замены иона кремния ионом титана или иона Zn^{2+} ионами Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, в то время как в октаэдре молекул воды, образующем первую координационную сферу, при замене иона Ni^{2+} ионом Co^{2+} даже знак искажения вдоль оси C_3 становится противоположным.

В отличие от [4], в работах [11–24] предполагается, что анизотропия спектра ЭПР определяется главным образом искажением первой координационной сферы магнитного иона. Если это предполо-

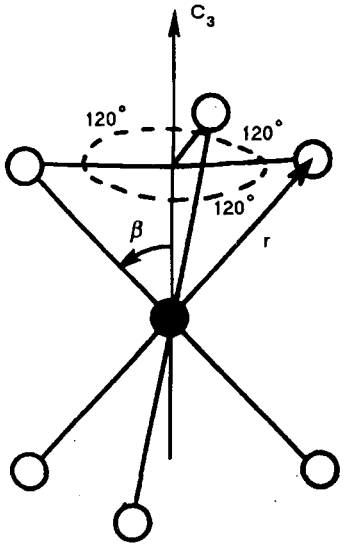

Рис. 1. Октаэдр первой координационной сферы, искаженный вдоль оси C_3 ; лиганд (○), магнитный ион (●).

жение верно, а искажение первой координационной сферы невелико, то имеется возможность определить величину искажения из данных спектроскопии ЭПР при воздействии осевого и всестороннего давлений. Методика экспериментального исследования искажения первой координационной сферы для центров октаэдрической координации разработана и использована в [11–20]. Магнитные центры, обладающие тетраэдрической координацией, исследованы в [21–24]. Сущность экспериментальной методики, использованной в этих работах, можно проиллюстрировать на примере центров октаэдрической координации при наличии тригонального искажения.

Октаэдр первой координационной сферы показан на рис. 1. Мерой искажения комплекса молекул воды в [11–19] служит разность углов $\beta - \beta_0$ (β_0 соответствует правильному октаэдру). Из соображений симметрии понятно, что при нулевом значении разности $\beta - \beta_0$ тригональная компонента электрического кристаллического поля, действующего на ион, равна нулю, следовательно, равен нулю и параметр начального расщепления D.

В качестве объектов исследования в работах [11–19] выбраны кристаллы $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$, $La_2Zn_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$, $La_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$, $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, обладающие тригональной симметрией. Первой координационной сферой магнитных ионов в них является почти правильный октаэдр молекул воды. Это приводит к тому, что электрическое кристаллическое поле, действующее на ион, имеет сильную компоненту кубической симметрии. Тригональная компонента, как правило, по крайней мере на порядок меньше кубической. Согласно рентгеноструктурным данным [9,25,26], октаэдры молекул воды в исследуемых кристаллах искажены слабо. Это обстоятельство позволяет разложить D в ряд по степеням $\beta - \beta_0$:

$$D = (\beta - \beta_0)\frac{\partial D}{\partial \beta} + \frac{1}{2}(\beta - \beta_0)^2 \frac{\partial^2 D}{\partial \beta^2} + \dots , \quad (2)$$

а при достаточно малой разности $\beta - \beta_0$ ограничиться первым членом разложения:

$$D \simeq (\beta - \beta_0)\frac{\partial D}{\partial \beta} . \quad (3)$$

Параметр D может быть получен обычной методикой ЭПР-спектроскопии. При известном значении параметра связи $\partial D/\partial \beta$ соотношение (3) позволяет легко определить угол искажения октаэдра $(\beta - \beta_0)$. Для определения параметра связи $\partial D/\partial \beta$ в работах [11–19] предлагается использовать влияние осевого или всестороннего давления на спектр ЭПР магнитного иона. Воздействие на кристалл осевого давления, приложенного вдоль оси C_3, приводит к изменению угла β и расстояния r (см. рис. 1). Параметр D, измененный действием давления, можно представить в виде

$$D = (\beta' - \beta_0)\frac{\partial D}{\partial \beta} + \frac{1}{2}(\beta' - \beta_0)^2 \frac{\partial^2 D}{\partial \beta^2} +$$

$$+ \frac{1}{2}(\beta' - \beta_0)(r' - r)\frac{\partial^2 D}{\partial \beta \partial r} . \quad (4)$$

Здесь β' и r' — угол β и расстояние r, измененные действием давления. При малых давлениях зависимость D от P будет линейной:

$$\frac{\partial D}{\partial P} = \frac{d(\beta' - \beta_0)}{dP}\frac{\partial D}{\partial \beta} + (\beta - \beta_0)\frac{d(\beta' - \beta_0)}{dP}\frac{\partial^2 D}{\partial \beta^2} +$$

$$+ \frac{1}{2}(\beta - \beta_0)\frac{d(r' - r_0)}{dP}\frac{\partial^2 D}{\partial \beta \partial r} + \dots . \quad (5)$$

При малых искажениях можно пренебречь членами второго порядка, тогда соотношение (5) приобретает особенно простой вид:

$$\frac{dD}{dP} \simeq \frac{\partial D}{\partial \beta}\frac{d(\beta' - \beta_0)}{dP} . \quad (6)$$

Изменение угла β, вызванное действием осевого давления, дается соотношением

$$\beta' - \beta_0 = \beta - \beta_0 + (\sqrt{2}/3)\, P(S_{33} - S_{13}) , \quad (7)$$

S_{13}, S_{33} — элементы тензора податливости кристалла. Подставив вычисленное значение $d(\beta' - \beta_0)/dP$ и экспериментальное значение dD/dP в выражение (6), получим величину пара-

метра связи $\partial D/\partial\beta$. Если ее, в свою очередь, ввести в выражение (3) для параметра начального расщепления D, то можно определить значение угла искажения $\beta - \beta_0$.

Впервые идея о возможности проведения такого исследования была высказана в [11], позже она получила развитие и обоснование в работах [12–19].

Описанная методика позволяет получить новую информацию, недоступную при использовании других методов. Особенно важна эта методика при малой концентрации магнитных центров, например при изучении поведения различных ионов в одном и том же кристалле. Даже при исследовании концентрированных магнитных кристаллов предлагаемая методика изучения локального искажения может быть полезной, несмотря на наличие принципиальной возможности использовать данные рентгеноструктурного анализа. Причина заключается в том, что точность рентгеноструктурных данных ограничена и при достаточно малых углах искажения предлагаемый метод определения угла может дать более точные значения $\beta - \beta_0$.

Достоверность результатов, получаемых по описанной методике, может быть проверена сравнением с рентгеноструктурыми данными. Так, например, по данным рентгеноструктурных исследований в [9], для кристалла $NiSiF_6 \cdot 6H_2O$ углы кислород — ион никеля — кислород имеют два значения: $90{,}5° \pm 0{,}1°$ и $89{,}5° \pm 0{,}1°$. По этим значениям можно вычислить угол искажения октаэдра $\beta - \beta_0 = 0{,}35° \pm 0{,}07°$.

Если использовать результаты исследования влияния осевого давления на спектр ЭПР $NiSiF_6 \cdot 6H_2O$ [4], согласно которым

$$dD/dP_{\parallel C_3} = -1{,}66 \cdot 10^{-4}\ \text{см}^{-1}/(\text{кг}\cdot\text{см}^{-2}),$$

то по описанной методике получаем угол искажения $\beta - \beta_0 = 0{,}3°$.

Сравнение этих двух значений показывает, что угол искажения комплекса ближайшего окружения магнитного иона Ni^{2+} в кристалле $NiSiF_6 \cdot 6H_2O$, определенный из экспериментов по изучению влияния осевого давления на спектр ЭПР, в пределах погрешности измерений совпадает со значением этого угла, полученным в рентгеноструктурных исследованиях.

3. Магнитные центры октаэдрической координации

Ионы группы железа в октаэдрическом окружении могут различаться по свойствам основного орбитального состояния. Так, волновая функция ионов V^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{3+} преобразуется по неприводимому представлению Γ_2 группы O_h, а ион Co^{2+} обладает троекратно вырожденным основным состоянием Γ_4. Ионы Mn^{2+} и Fe^{3+} обладают основным S-термом. Поскольку механизмы формирования спектра ЭПР для этих групп ионов различны, целесообразно рассматривать их в отдельных разделах.

3.1. Ионы с основным Γ_2-состоянием

Результаты, полученные в работах [11,18,19], представлены в табл. 1. При определении угла искажения $\beta - \beta_0$ использованы данные, полученные при приложении осевого давления.

Таблица 1

Кристалл	Ион	D, см^{-1}	$\partial D/\partial\beta$, см^{-1}/рад	$\beta - \beta_0$, град
$ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$	V^{2+}	0,0810	− 6,3	−0,7
	Ni^{2+}	−0,134	−55,8	0,138
$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	Cr^{3+}	−0,0327	− 5,3	0,35
$La_2Mg_3(NO_3)_{12} \times$ X	Ni^{2+}	0,20	−84,1	−0,14
$\times 24H_2O$ Y	Ni^{2+}	−2,22	−41,2	3,1
$La_2Zn_3(NO_3)_{12} \times$ X	Ni^{2+}	0,066	−102	−0,036
$\times 24H_2O$ Y	Ni^{2+}	−2,27	−44,9	2,9

Примечание. X, Y — разные магнитно-неэквивалентные центры.

При сравнении значений параметров связи $\partial D/\partial\beta$ для различных центров ионов с невырожденным основным орбитальным состоянием видно, что знак параметра $\partial D/\partial\beta$ не изменяется при переходе от одного магнитного центра к другому, в отличие от знака параметра начального расщепления D и знака угла искажения.

Анализ литературных данных по экспериментальному исследованию влияния осевого давления на спектры ЭПР магнитных центров в тригональных кристаллах, в которых первой координационной сферой является октаэдр лигандов (см. табл. 2), позволяет установить, что параметр связи $\partial D/\partial\beta$ отрицателен для всех исследованных к настоящему времени магнитных центров с основным невырожденным орбитальным состоянием. Имеется основание предполагать, что существует закономерность, заключающаяся в постоянстве знака параметра связи $\partial D/\partial\beta$ для всех магнитных центров с основным орбитальным состоянием, преобразующимся по неприводимому представлению Γ_2 группы O_h. Наличие такой закономерно-

Таблица 2

Кристалл	Ион	Лит. источник	D, $см^{-1}$	$dD/dP_{\parallel C_3}$, $10^4\ см^{-1}/(кг/см^2)$	$\partial D/\partial\beta$, $см^{-1}/рад$	$\beta-\beta_0$, град
Al_2O_3	V^{2+}	[27]	−0,159	−0,0199	−17,0	0,5
Al_2O_3	Cr^{3+}	[27]	−0,192	−0,0199	−17,0	0,6
Al_2O_3	Mn^{4+}	[27]	−0,194	−0,0312	−26,6	0,4
Al_2O_3	Cr^{3+}	[28]	−0,192		−17,3	0,6
$RbGa(SO_4)_{12}\cdot 12H_2O$	Cr^{3+}	[29]	0,085	−0,057	− 0,53	−9
$RbAl(SO_4)_{12}\cdot 12H_2O$	Cr^{3+}	[29]	0,0668	−0,075	− 0,68	−5,6
$NH_4Al(SO_4)_{12}\cdot 12H_2O$	Cr^{3+}	[29]	0,0957	−0,077	− 0,67	−8
$CsGa(SO_4)_{12}\cdot 12H_2O$	Cr^{3+}	[29]	−0,0740	−0,061	− 0,54	7,8
$CsAl(SO_4)_{12}\cdot 12H_2O$	Cr^{3+}	[29]	−0,0757	−0,050	− 0,45	9,6
Гуанидин алюминий сульфат гексагидрата *1*	Cr^{3+}	[7]	0,0753	−0,155	− 2,7	−1,6
2	Cr^{3+}	[7]	0,0592	−0,0145	− 2,6	−1,3

Примечание. *1, 2* — разные магнитно-неэквивалентные центры.

сти выявляет физический смысл знака параметра начального расщепления D. Если $D>0$, то разность углов $\beta-\beta_0$ отрицательна, и октаэдр первой координационной сферы вытянут. Если $D<0$, то, наоборот, $\beta-\beta_0>0$, октаэдр сжат.

3.2. Использование осевого и всестороннего давлений

Описанный метод определения угла искажения может быть улучшен при исследовании влияния на спектр ЭПР как осевого, так и всестороннего давления. Кристаллы обладают анизотропией сжимаемости, и поэтому действие всестороннего давления приведет не только к изменению расстояния r от иона до лиганда, но и к изменению угла искажения октаэдра β, вызванному действием всестороннего давления и описываемому соотношением

$$d(\beta'-\beta_0)/dP = (\sqrt{2}/3)\,(S_{33}+S_{13}-S_{11}-S_{12})\ . \qquad (8)$$

Согласно соотношению (5), изменение расстояния от магнитного иона до ближайшей молекулы воды влияет на изменение параметра начального расщепления D только во втором порядке разложения. Основной вклад, как правило, обусловлен изменением угла β, однако в случае воздействия всестороннего давления конформное деформирование комплекса ближайшего окружения также существенно изменяет параметр начального расщепления D.

Если в разложении (4) учесть не только первый ненулевой член, но и члены второго порядка, то изменение параметра начального расщепления D, вызванное действием осевого и всестороннего давления, описывается системой уравнений

$$\frac{dD}{dP_{\parallel C_3}} = a'\left\{\frac{\partial D}{\partial\beta}+(\beta-\beta_0)\frac{\partial^2 D}{\partial\beta^2}\right\}+\frac{r}{2}\,b'(\beta-\beta_0)\frac{\partial^2 D}{\partial\beta\partial r}\ ;$$

$$a' = d(\beta'-\beta_0)/dP_{\parallel C_3}\ ,\quad b' = d(r'-r)/dP_{\parallel C_3}\ ,$$

$$\frac{dD}{dP_b} = a''\left\{\frac{\partial D}{\partial\beta}+(\beta-\beta_0)\frac{\partial^2 D}{\partial\beta^2}\right\}+\frac{r}{2}\,b''(\beta-\beta_0)\frac{\partial^2 D}{\partial\beta\partial r}\ ;$$

$$a'' = d(\beta'-\beta_0)/dP_b\ ,\quad b'' = d(r'-r)/dP_b\ . \qquad (9)$$

Расстояние r', измененное действием осевого и всестороннего давления, определяется величинами

$$b' = -\frac{1}{3}(S_{33}+2S_{13})\ ; \qquad (10)$$

$$b'' = -\frac{1}{3}(2S_{11}+2S_{12}+4S_{13}+S_{33})\ .$$

Первое и второе слагаемые в правой части соотношений (9) определяют вклады в изменение D, обусловленные изменением соответственно угла β и расстояния r. Для удобства сравнения в табл. 3 приведены численные значения этих вкладов для исследованных в настоящее время кристаллов.

Таблица 3

Кристалл		Ион	Осевое давление			Всестороннее давление			
			$dD/dP_{\parallel C_3}$, 10^4см$^{-1}$/(кг/см^2)		$a'\frac{\partial D}{\partial\beta}$, см$^{-1}$/рад	$\frac{r}{2}b'(\beta-\beta_0)\frac{\partial^2 D}{\partial\beta\partial r}$	dD/dP_b, 10^4см$^{-1}$/(кг/см^2)		$a''\frac{\partial D}{\partial\beta}$, см$^{-1}$/рад	$\frac{r}{2}b''(\beta-\beta_0)\frac{\partial^2 D}{\partial\beta\partial r}$
$AlCl_3\cdot 6H_2O$		Cr^{3+}	−22,6	[18]	−31,8	9,2	−6,1	[19]	−16,2	10,1
Al_2O_3		Cr^{3+}	−1,99	[27]	− 2,28	0,29	0,60	[27]	−0,15	0,81
$ZnSiF_6\cdot 6H_2O$		V^{2+}	−10,4	[11]	−10,1	−0,3	4,3	[30]	6,1	−1,8
		Ni^{2+}	−92	[19]	−95,8	3,8	81	[31]	57,6	23,4
$NiSiF_6\cdot 6H_2O$		Ni^{2+}	−166	[4]	−164	−2	83,4	[4]	98,3	−14,9
Гуанидин алюминий сульфат гексагидрата	*1*	Cr^{3+}	−11	[6]	−4,0	−7,0	−9,5	[6]	−2,2	−7,3
	2	Cr^{3+}	−13,5	[6]	−4,7	−8,8	−11,8	[6]	−2,5	−9,3
$La_2Mg_3(NO_3)_{12}\times$	*X*	Ni^{2+}	−206	[19]	−267	61	423	[32]	55	368
$\times 24H_2O$	*Y*	Ni^{2+}	−101	[19]	−126	25	184	[32]	29	155

Сравнение данных в табл. 3 позволяет сделать вывод, что при воздействии всестороннего давления вклады в D от изменения β и r соизмеримы, а в некоторых случаях вклад конформного изменения комплекса окружения лигандов даже больше, чем вклад, обусловленный изменением геометрии.

В случае осевого давления вклад, обусловленный изменением геометрии комплекса первой координационной сферы магнитного иона, как правило, на порядок больше, чем вклад, связанный с изменением расстояния r. Это обстоятельство оправдывает использование приближения (3), (6) для осевого давления. В случае всестороннего давления это приближение использовать нельзя. Следует обратить внимание на то, что для большинства кристаллов вклад при изменении угла β значительно больше, чем при изменении расстояния r, но, однако, возможны и реально существуют кристаллы, для которых и в случае осевого давления эта закономерность не выполняется. Примером может служить кристалл гуанидин алюминий сульфат гексагидрата, для которого конформное изменение комплекса первой координационной сферы более существенно, чем изменение угла β, как в случае осевого сжатия вдоль оси третьего порядка, так и при всестороннем давлении. Причина такого поведения определяется особенностями упругих свойств этого кристалла.

Использование одного осевого давления для изучения искажения комплекса лигандов магнитного иона не исключает ошибки, поскольку невозможно оценить вклад конформного изменения комплекса первой координационной сферы.

На основании изложенного приходим к выводу, что для получения достоверных результатов при изучении угла искажения комплекса первой координационной сферы необходимо использовать результаты исследований воздействия на спектр ЭПР как осевого, так и всестороннего давлений. Это позволяет разделить вклады и тем самым повысить точность определяемой величины угла искажения $\beta-\beta_0$.

3.3. Ион Co^{2+}. *Основное* Γ_4*-состояние*

Типичным представителем ионов группы железа, обладающим троекратно вырожденным орбитальным состоянием, является ион Co^{2+}. Волновые функции основного состояния этого иона при октаэдрической координации преобразуются по неприводимому Γ_4-представлению группы октаэдра.

В отличие от ионов, обладающих основным Γ_2-состоянием, спиновый гамильтониан иона Co^{2+}, описывающий спектр ЭПР, не содержит члена, характеризующего начальное расщепление спинового мультиплета и пропорционального параметру D. Анизотропия спектра Co^{2+} полностью определяется разностью g-факторов $\Delta g = g_\parallel - g_\perp$ и разностью констант сверхтонкого расщепления $A_\parallel - A_\perp$.

Разность Δg, как и параметр D, определяется тригональной компонентой кристаллического поля, действующего на магнитный ион, и поэтому, как и параметр D, зависит от величины угла искажения $\beta-\beta_0$ октаэдра первой координационной сферы и может быть разложена в ряд по $\beta-\beta_0$.

Для получения параметров связи в работе [13] использовано соотношение (11), аналогичное соотношению (9), использованному в работе [12] для центра с эффективным спином $s > 1/2$:

Таблица 4

Искажения октаэдра первой координационной сферы иона Co^{2+} в кристаллах при одноосном (первое приближение) и при одноосном и всестороннем (второе приближение) сжатиях

Кристалл		$\Delta g = g_{\parallel} - g_{\perp}$	$d\Delta g/dP_{\parallel C_3}$, 10^{-6}/(кг/см^2)	$\partial\Delta g/\partial\beta$, рад$^{-1}$		$\beta - \beta_0$, град		$d\Delta g/dP_b$, 10^{-6}/(кг/см^2)	$\frac{r}{2}\frac{\partial^2\Delta g}{\partial\beta\partial r}$, рад$^{-1}$
$ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$		2,38	−105	−64	−43,8*	−2,1	−3,1*	−161*	−1380*
$La_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$	*X*	−0,388	−13,5	−5,6	−6,4*	4,0	3,5*	16*	−132*
	Y	5,025	−61,5	−25,4	−35*	−11	−8,2*	160*	624*
$La_2Zn_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$	*X*	0,06	−43,5	−18	—	− 0,2	—	—	—
	Y	5,023	−54	−22,3	—	−13	—	—	—

Примечание. Цифры со звездочкой — данные, полученные при учете как осевого, так и всестороннего давлений.

$$\frac{d\Delta g}{dP_{\parallel C_3}} = a'\left[\frac{\partial\Delta g}{\partial\beta} + (\beta-\beta_0)\frac{\partial^2\Delta g}{\partial\beta^2}\right] + \frac{b'(\beta-\beta_0)r}{2}\frac{\partial^2\Delta g}{\partial\beta\partial r};$$

$$\frac{d\Delta g}{dP_b} = a''\left[\frac{\partial\Delta g}{\partial\beta} + (\beta-\beta_0)\frac{\partial^2\Delta g}{2\partial\beta^2}\right] + \frac{b''(\beta-\beta_0)r}{2}\frac{\partial^2\Delta g}{\partial\beta\partial r}. \quad (11)$$

Результаты изучения искажения октаэдра первой координационной сферы иона Co^{2+} в исследованных кристаллах приведены в табл. 4.

Согласно данным табл. 4, параметр связи $\partial\Delta g/\partial\beta$ для иона кобальта сохраняет отрицательный знак при переходе от одного центра к другому аналогично параметру $\partial D/\partial\beta$ для ионов с основным Γ_2-состоянием.

Значительный интерес представляет сравнение углов искажения комплекса первой координационной сферы для различных ионов в одном и том же кристалле. В табл. 5 представлены углы искажения для ионов Ni^{2+} и Co^{2+}.

Таблица 5

Кристалл		$\beta - \beta_0$, град	
		Ni^{2+}	Co^{2+}
$ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$		0,13	−3
$La_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$	*X*	−0,10	3,5
	Y	2,4	−8,2
$La_2Zn_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$	*X*	−0,036	−0,2
	Y	2,9	−13

Как видно, углы искажения в одних и тех же кристаллах имеют не только разную величину, но и знаки.

Различие величины и знака искажения октаэдра первой координационной сферы магнитного иона обусловливает различие потенциальной энергии *d*-электронов в электрическом поле кристалла.

Сравнение степени искажения ближайшего окружения ионов Ni^{2+} и Co^{2+} показывает, что для Ni^{2+} комплекс молекул воды, окружающий ион, значительно ближе к правильному октаэдру, чем для Co^{2+}. При замещении Ni^{2+} ионом Co^{2+} комплекс первой координационной сферы подвергается дополнительному растяжению. Механизм искажения настолько силен, что угол $\beta - \beta_0$ при переходе от иона никеля к иону кобальта увеличивается более чем на порядок. Возможной причиной различия величины угла искажения $\beta - \beta_0$ для ионов Ni^{2+} и Co^{2+} является их различное орбитально-решеточное взаимодействие.

3.4. Орбитально-решеточное взаимодействие переходных ионов как причина возникновения спонтанных искажений кристаллического окружения

В работе [33] предпринята попытка расчета угла искажения $\beta - \beta_0$ для иона Ni^{2+} в кристалле $ZnSiF_3 \cdot 6H_2O$. В общем виде орбитально-решеточное взаимодействие можно представить в виде [34]

$$H_{\text{int}} = \sum_{\Gamma\gamma} V_{\Gamma\gamma} Q_{\Gamma\gamma}, \quad (12)$$

где $V_{\Gamma\gamma}$, $Q_{\Gamma\gamma}$ — соответственно орбитальные операторы и координаты симметризованных искажений октаэдра ближайшего окружения, преобразующиеся по γ-моде неприводимого представления Γ группы симметрии O_h. Явные выражения операторов $V_{\Gamma\gamma}$ и координат $Q_{\Gamma\gamma}$ получены в [34].

Основным состоянием иона Ni^{2+} является синглет Γ_2, и поэтому орбитально-решеточное взаимодействие иона Ni^{2+} в октаэдрическом окружении получается в результате усреднения взаимодействия (12) по основному Γ_2-состоянию.

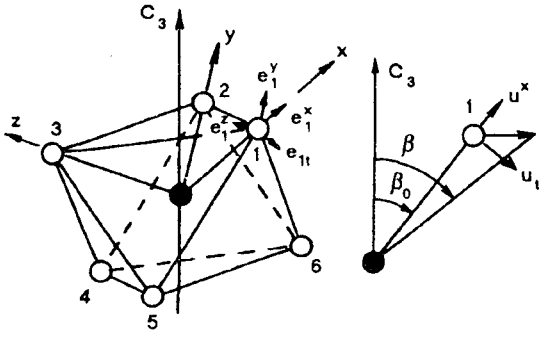

Рис. 2. Искажения октаэдра первой координационной сферы, соответствующие координатам Q_1 , Q_1^T.

Если кристалл, в который внедрен ион, имеет кубическую симметрию, то отличным от нуля матричным элементом будет только элемент $\langle\Gamma_2|V_1|\Gamma_2\rangle$, поскольку $\Gamma_2\times\Gamma_2=\Gamma_1$. Матричные элементы всех остальных операторов равны нулю. Орбитально-решеточное взаимодействие $H_{OL}=\langle\Gamma_2|V_1|\Gamma_2\rangle Q_1$ приводит к конформному искажению октаэдра, которое может проявиться только в величине энергетического расщепления основного F-терма электрическим кристаллическим полем кубической симметрии.

Если же рассматривать кристалл тригональной симметрии, то в нем возможно начальное, пусть даже небольшое, «затравочное», искажение октаэдра вдоль тригональной оси кристалла. Октаэдрическое окружение со слабым искажением вдоль оси C_3 описывается группой симметрии D_{3d}. Неприводимые Г-представления группы O_h могут быть разложены по неприводимым Γ^T-представлениям группы D_{3d} [3]:

$$\Gamma_1=\Gamma_1^T\ ,\quad \Gamma_2=\Gamma_2^T\ ,\quad \Gamma_4=\Gamma_2^T+\Gamma_3^T\ ,$$
$$\Gamma_3=\Gamma_3^T\ ,\quad \Gamma_5=\Gamma_1^T+\Gamma_3^T\ . \qquad (13)$$

Важным моментом можно считать появление в разложении представления Γ_5 еще одного неприводимого представления Γ_1^T, кроме неприводимого представления Γ_1^T, соответствующего представлению Γ_1. Это обстоятельство приводит к тому, что в тригональном кристалле орбитально-решеточное взаимодействие является линейной комбинацией симметризованных координат Q_1 и $Q_1^T=(Q_4+Q_5+Q_6)/\sqrt{3}$. Координаты Q_4 , Q_5 , Q_6 [34] преобразуются по неприводимому представлению Γ_5 группы O_h.

Полное выражение для орбитально-решеточного взаимодействия для иона с основным Γ_2-состоянием в тригональном кристалле имеет вид [34]

$$H_{OL}=\frac{680e\mu\langle R^4\rangle}{9r^7}\left\{Q_1-\frac{14}{85}Q_1^T\right\}\ , \qquad (14)$$

e — заряд электрона; μ — электрический дипольный момент молекулы воды; $\langle R^4\rangle$ — среднее значение четвертой степени радиуса d-электрона магнитного иона.

Поскольку заряд электрона e отрицателен, энергия основного состояния иона Ni^{2+}, как видно из (14), может уменьшиться, если возникнет деформация с положительным значением Q_1 и отрицательным значением Q_1^T.

При этом возникает тригональное искажение октаэдра, которое можно охарактеризовать величиной угла искажения $\beta-\beta_0$. На рис. 2 показан общий вид октаэдра молекул воды, окружающих примесный магнитный ион Ni^{2+}. Согласно этому рисунку, тангенс разности углов равен

$$\operatorname{tg}(\beta-\beta_0)=\frac{|Q_1^T|}{\sqrt{6}(r+Q_1/\sqrt{6})}\ . \qquad (15)$$

Для вычисления значения угла искажения, возникшего при замещении Zn^{2+} ионом Ni^{2+}, необходимо знать координаты смещений Q_1 и Q_1^T. Расчеты Q_1 и Q_1^T в работе [33] проведены в рамках модели аналогичной многомодовой модели эффекта Яна—Теллера, которая использована в [35,36].

Симметричные координаты искажений Q_1 , Q_4 , Q_5 , Q_6 можно разложить по фононным координатам кристалла $q_{k\sigma}$:

$$Q_N=\sum_{k\sigma}a_{k\sigma}^{(N)}q_{k\sigma}\ , \qquad (16)$$

где k — волновой вектор; σ нумерует различные моды колебаний кристалла при заданном векторе k; $a_{k\sigma}^{(N)}$ — коэффициенты разложения симметризованных смещений по кристаллическим модам, явное выражение и свойства которых подробно обсуждаются в [37].

Энергия колебаний кристаллической решетки может быть представлена в форме

$$H_L=\sum_{k\sigma}\frac{1}{2}\left(P_{k\sigma}^2/M+M\omega_{k\sigma}^2q_{k\sigma}^2\right)\ , \qquad (17)$$

где M — масса кристалла; $P_{k\sigma}$ — импульс; $\omega_{k\sigma}$ — частота колебаний.

Минимум потенциальной энергии H_L+H_{OL} реализуется при значении координаты

$$\mathring{q}_{k\sigma} = -\frac{E}{M\omega_{k\sigma}^2}\left[a_{k\sigma}^{(1)} - \frac{14}{85\sqrt{3}}\left(a_{k\sigma}^{(4)} + a_{k\sigma}^{(5)} + a_{k\sigma}^{(6)}\right)\right]; \quad (18)$$

$$E = 680e\mu\langle R^4\rangle/(9r^7) .$$

Этому значению соответствуют координаты $\mathring{Q}_1$, $\mathring{Q}_1^T$:

$$\mathring{Q}_1 = -\frac{4\pi\sqrt{3}EC_1}{(2\pi)^3\rho v_t^2}; \quad (19)$$

$$\mathring{Q}_1^T = \frac{\mathring{Q}_4 + \mathring{Q}_5 + \mathring{Q}_6}{\sqrt{3}} = \frac{7EC_4}{85\sqrt{3}\pi^2\rho v_t^2};$$

ρ — плотность кристалла; C_1, C_4 — безразмерные параметры, которые определяются соотношением

$$\int_0^{\omega_D}\langle a_{k\sigma}^{(N)}\rangle\, d\omega = \frac{\sqrt{3}C_N V_\sigma}{2r} . \quad (20)$$

Значения параметров C_N рассчитаны в работе [36]: $C_1 = 0{,}075$; $C_4 = C_5 = C_6 = 0{,}77$.

Для вычисления суммы по волновому вектору колебаний кристалла использовано приближение сплошной среды, при котором суммирование по k заменяется интегрированием по частоте колебаний ω и по направлениям вектора k.

В выражении (19) для симметризованных смещений не учтен вклад продольных колебаний кристалла, поскольку продольная скорость звука v_l в кристалле фторосиликата цинка намного больше скорости звука с поперечной поляризацией v_t.

Оценки, проведенные в работе [33], дают значения

$$\mathring{Q}_1 = 0{,}28\cdot 10^{-3} r; \quad (21)$$

$$\mathring{Q}_1^T = \frac{1}{\sqrt{3}}(\mathring{Q}_4 + \mathring{Q}_5 + \mathring{Q}_6) = -5{,}3\cdot 10^{-2} r .$$

Величины искажений $\mathring{Q}_1$, $\mathring{Q}_1^T$ много меньше расстояния r, поэтому выражение для тангенса угла искажения $\beta - \beta_0$ (15) можно разложить в ряд по $\mathring{Q}_1$, $\mathring{Q}_1^T$.

Искажение октаэдра молекул воды в основном определяется координатой Q_1^T, описывающей тригональное искажение (см. рис. 2). Координата Q_1 конформного изменения октаэдра вносит вклад только во втором порядке по деформации. При отрицательном значении Q_1^T октаэдр молекул волы, окружающий примесный ион Ni^{2+}, сжат вдоль оси третьего порядка. Полученные численные значения симметризованных искажений Q_1, Q_1^T соответствуют углу искажения окружения иона Ni^{2+} в кристалле $ZnSiF_6\cdot 6H_2O$, равному 1,2°. Экспериментально получено $\beta - \beta_0 = 0{,}13°$ [14]. Сравнение этих величин позволяет отметить очень важное согласие по знаку. Различие полученных углов обусловлено грубостью модели точечных диполей, которая была использована при вычислении параметров орбитально-решеточного взаимодействия.

Расчет угла искажения в случае Co^{2+} более сложен, поскольку необходимо учитывать, что орбитальный триплет Γ_4 иона Co^{2+}, в отличие от состояния Γ_2 иона Ni^{2+}, взаимодействует с искажениями октаэдрического комплекса, преобразующимися по неприводимым представлениям Γ_1, Γ_3, Γ_5, поскольку разложение прямого произведения представлений имеет вид

$$\Gamma_4\times\Gamma_4 = \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_5 . \quad (22)$$

Поэтому возможно возникновение как тригональных искажений (Γ_5), так и тетрагональных искажений (Γ_3). Реально в эксперименте наблюдается только тригональное искажение октаэдра, так как спектры ЭПР ионов Co^{2+} во всех кристаллах, исследованных в работе [13], имеют аксиальную симметрию. Ось симметрии спектра ЭПР совпадает с осью C_3 кристалла.

Орбитально-решеточное взаимодействие в пределах основного Γ_4-состояния можно представить в виде

$$H_{OL} = E_1 + \Delta(1 - l_z^2);$$

$$E_1 = 35\frac{e\mu\langle R^4\rangle}{r^7}Q_1 + \left(\frac{5\sqrt{3}}{3}\frac{e\mu\langle R^4\rangle}{r^7} - \frac{4\sqrt{3}}{15}\frac{e\mu\langle R^2\rangle}{r^5}\right)Q_1^T;$$

$$\Delta = \left(5\sqrt{3}\frac{e\mu\langle R^4\rangle}{r^7} + \frac{12}{5\sqrt{3}}\frac{e\mu\langle R^2\rangle}{r^5}\right)Q_1^T; \quad (23)$$

l_z — компонента оператора эффективного орбитального момента состояния $\Gamma_4(l = 1)$; $\langle R^2\rangle$ — среднее значение второй степени радиуса d-электрона магнитного иона.

Наличие вырождения орбитального Γ_4-состояния значительно осложняет расчет угла искажения октаэдра лигандов из-за дополнительного расщепления основного состояния, возникающего вследствие спин-орбитального взаимодействия.

Матрица двенадцатого порядка оператора $H_{s0} + H_{OL}$ в пределах основного Γ_4-состояния имеет блочно-диагональный вид и распадается на два синглетных состояния, две матрицы третьего порядка и две матрицы второго порядка:

$$\langle 5/2, \pm 5/2|H_{s0} + H_{OL}|5/2, \pm 5/2\rangle =$$

$$= 3g_L\lambda/2 + E_1 \ ;$$

	$\|1/2, \pm 1/2\rangle$	$\|3/2, \pm 1/2\rangle$	$\|5/2, \pm 1/2\rangle$
$\|1/2, \pm 1/2\rangle$	$-5g_L\lambda/2 + E_1 + \Delta/3$	$\Delta/(3\sqrt{5})$	$-\Delta/\sqrt{5}$
$\|3/2, \pm 1/2\rangle$	$\Delta/(3\sqrt{5})$	$-g_L\lambda + E_1 + \Delta/15$	$-\Delta/5$
$\|5/2, \pm 1/2\rangle$	$-\Delta/(\sqrt{5})$	$-\Delta/5$	$3g_L\lambda/2 + E_1 + 3\Delta/5$

	$\|3/2, \pm 3/2\rangle$	$\|5/2, \pm 3/2\rangle$
$\|3/2, \pm 3/2\rangle$	$-g_L\lambda + E_1 + 3\Delta/5$	$-\sqrt{6}\Delta/5$
$\|5/2, \pm 3/2\rangle$	$-\sqrt{6}\Delta/5$	$3g_L\lambda/2 + E_1 + 2\Delta/5$

(24)

Волновые функции $|J, M\rangle$ являются собственными функциями суммарного момента $J = S + l$, где S — суммарный спиновый момент F-терма иона Co^{2+}.

Энергия E_1 не изменяет расщепление состояний, а сдвигает все состояния одновременно. На рис. 3 приведена зависимость энергии шести дублетов от величины Δ.

Согласно рис. 3, энергия основного Крамерсова дублета ε_1 во всем интервале значений параметра Δ имеет положительное значение производной $\partial\varepsilon/\partial\Delta$. В связи с этим при внедрении примесного иона Co^{2+} в кристалл комплекс первой координационной сферы будет искажаться таким образом, чтобы отрицательная величина параметра Δ получила возможно большее значение (поскольку любая физическая система стремится занять состояние с минимально возможной энергией). Искажение будет происходить до тех пор, пока не установится минимум полной энергии магнитного иона и упругих деформаций кристалла.

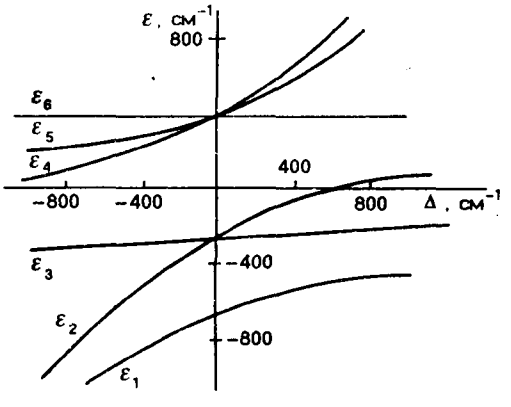

Рис. 3. Зависимость энергий шести основных дублетов от параметра тригонального кристаллического поля Δ.

Важным вопросом является выяснение знака искажения, обусловленного этим механизмом. В точке $\Delta = 0$ производная $\partial\varepsilon_1/\partial\Delta = 1/3$. Полная энергия основного дублета $\varepsilon_1 = E_1 + \Delta\partial\varepsilon_1/\partial\Delta$. Линейная аппроксимация зависимости энергии основного дублета ε_1 от координат симметризованных искажений комплекса первой координационной сферы Q_1, Q_1^T в точке $\Delta = 0$, полученная в модели точечных диполей, имеет вид

$$\varepsilon_1 = EQ_1 + E^T Q_1^T \ ; \tag{25}$$

$$E = 35e\mu\langle R^4\rangle/r^7 < 0 \ ; \quad E^T = 10\sqrt{3}e\mu\langle R^4\rangle/3r^7 < 0 \ .$$

Как следует из (25) орбитально-решеточное взаимодействие обусловливает возникновение тригонального искажения для иона Co^{2+}, которое определяется положительным значением координаты Q_1^T.

Следует отметить, что искажение комплекса иона Co^{2+} противоположно по знаку искажению комплекса первой координационной сферы иона Ni^{2+}. Согласно рис. 2, положительное значение Q_1^T эквивалентно растяжению октаэдра первой координационной сферы, что наблюдается экспериментально и подтверждается данными в табл. 4.

Линейная аппроксимация зависимости $\varepsilon_1(Q_1, Q_1^T)$, представленная соотношением (25), позволяет в первом приближении вычислить величину координат искажений $\mathring{Q}_1$, $\mathring{Q}_1^T$ и угла искажения октаэдра первой координационной сферы иона кобальта:

$$\mathring{Q}_1 = -\sqrt{3}C_1E/(2\pi^2\rho v_t^2 r) > 0 \ ;$$

$$\mathring{Q}_1^T = -\sqrt{3}C_4E^T/(2\pi^2\rho v_t^2 r) > 0 \ . \tag{26}$$

В результате расчета для иона Co^{2+} в первом приближении получены следующие значения координат искажений и разности углов $\beta - \beta_0$:

$$\mathring{Q}_1 = 1{,}79\cdot 10^{-2} r \ ; \quad \mathring{Q}_1^T = 3{,}03\cdot 10^{-2} r \ ;$$

$$\beta - \beta_0 = -0{,}71^\circ \ . \tag{27}$$

При расчете второго приближения необходимо вычислить $\partial\varepsilon_1/\partial\Delta$ при полученном значении $\mathring{Q}_1^T$ и

повторить расчет при новом значении $\partial\varepsilon_1/\partial\Delta$. Второе приближение дает $\beta - \beta_0 = -0{,}92°$. Экспериментальное значение угла искажения для иона Co^{2+} в $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$, приведенное в табл. 4, равно $-3°$.

Следует отметить, что в $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ наблюдается согласие по знаку и по порядку величины рассчитанных углов искажения для ионов Ni^{2+} и Co^{2+}. Поскольку расчет орбитально-решеточного взаимодействия проведен в рамках модели точечных диполей, трудно ожидать лучшего соответствия. Столь хорошее согласие по порядку величины дает основание предположить, что реально наблюдающееся искажение октаэдра определяется механизмами, связанными с орбитально-решеточным взаимодействием.

3.5. Ионы в S-состоянии

Среди ионов, принадлежащих группе железа, лучше всего изучены ионы Mn^{2+} и Fe^{3+}, основным термом которых является S-терм. Они, как и описанные ранее ионы с основным Γ_2-состоянием, обладают эффективным спином $S > 1/2$, и поэтому в спиновом гамильтониане этих ионов содержится член пропорциональной параметру начального расщепления D. Происхождение этого параметра тесно связано с тригональной компонентой кристаллического поля. С точки зрения симметрии методику исследования искажения комплекса первой координационной сферы иона, уже использованную для ионов с основным Γ_2-состоянием, можно распространить и на ионы в S-состоянии.

Интерес к исследованию S-ионов прежде всего связан с тем, что суммарный орбитальный момент основного терма этих ионов равен нулю. В рамках одного S-терма равно нулю и орбитально-решеточное взаимодействие этих ионов с деформацией кристаллического окружения, поэтому, на первый взгляд, нет причин для возникновения искажения комплекса первой координационной сферы магнитного иона.

Экспериментальные данные по изучению искажений окружения S-ионов при использовании осевого давления, а также как осевого, так и всестороннего давлений получены в работах [12,15–17]. Результаты представлены в табл. 6.

Сравним полученные результаты для S-ионов (табл. 6) с соответствующими результатами для ионов, обладающих основным Γ_2-состоянием (см. табл. 1). Следует обратить внимание на то, что параметр связи $\partial D/\partial\beta$ для S-ионов положителен, в то время как для ионов с основным орбитальным синглетом Γ_2 эта величина отрицательна. Сравнение углов искажения $\beta - \beta_0$ для ионов в S-состоянии и ионов с основным Γ_2-состоянием показывает, что первые сильнее искажают свое кристаллическое окружение. Это совершенно неожиданно, если учесть, что орбитально-решеточное взаимодействие в рамках основного S-терма равно нулю. Возможно, что такое поведение связано с отклонением от связи Рассела—Саундерса и примешиванием спин-орбитального взаимодействия возбужденных термов, что более детально обсуждается в работах [39–42].

Не вдаваясь в анализ возможных механизмов возникновения взаимодействия S-ионов с деформацией кристалла и опираясь только на результаты, приведенные в табл. 1 и 6, можно сделать вывод о существовании такого взаимодействия. Если учесть, что величина угла искажения $\beta - \beta_0$ комплекса лигандов иона Mn^{2+} во фторосиликате цинка на порядок больше угла искажения иона Ni^{2+} в том же кристалле, то можно предположить, что взаимодействие в случае иона Mn^{2+} на порядок сильнее взаимодействия с деформацией окружения иона Ni^{2+}.

Таблица 6

Кристалл, ион	$\frac{dD}{dP_{\parallel C_3}}$, 10^{-6} см$^{-1}$/(кг/см^2)	$\frac{\partial D}{\partial\beta}$, см$^{-1}$/рад		$\beta - \beta_0$, град		$\frac{dD}{dP_b}$, 10^{-6} см$^{-1}$/(кг/см^2)	$\frac{r}{2}\frac{\partial^2 D}{\partial\beta\partial r}$, см$^{-1}$/рад
$ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ Mn^{2+}	0,81	0,49	0,4*	−1,5	−1,9*	0,55* [38]	11*
$ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$ Mn^{2+}	0,79	0,48	—	−2,2	—	—	—
$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ Fe^{3+}	7,0	1,6	2,18*	5,2	3,9*	2,12*	21,9*

Примечание. Цифры со звездочкой — данные, полученные при использовании как осевого, так и всестороннего давления (второе приближение).

3.6. Искажение октаэдра вдоль тетрагональной оси

Октаэдрический комплекс ближайшего окружения в случаях искажения как вдоль тригональной оси [11–19], так и вдоль оси четвертого порядка [20] позволяет описать расположение лигандов двумя параметрами. На рис. 1 показано, что в первом случае этими параметрами могут быть расстояние r от магнитного иона до лиганда и угол β между осью третьего порядка и направлением c магнитного иона на лиганд. В работе [20] при изучении октаэдрического центра иона Ni^{2+} в K_2ZnF_4, имеющего искажение вдоль оси четвертого порядка, в качестве параметров, описывающих расположение лигандов, использовано расстояние r до иона, лежащего на оси C_4, и угол δ, показанный на рис. 4.

По аналогии с работами [11–15,18] в [20] используется разложение начального расщепления D по малому параметру, характеризующему степень отклонения октаэдра от правильного. Методика использования осевого и всестороннего давлений для изучения искажения комплекса первой координационной сферы магнитного иона, разработанная в [11–15,18] для изучения тригонального искажения октаэдра, применяется в [20] для тетрагонального искажения. В результате исследования получен угол искажения $\delta_0 = 0{,}38°$ и выявлена закономерность связи знака параметра спинового гамильтониана D со знаком угла искажения $\delta - \delta_0$.

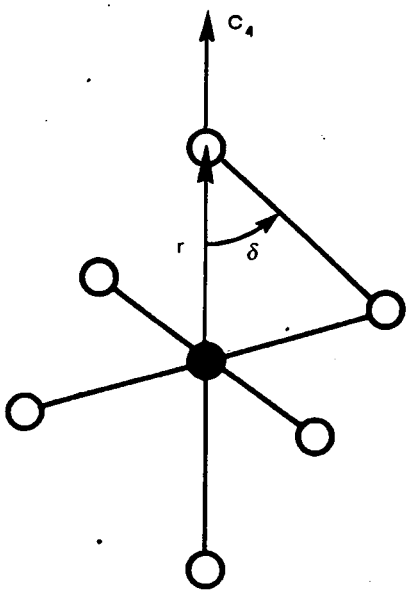

Рис. 4. Октаэдр первой координационной сферы, искаженный вдоль оси C_4; лиганд (○), магнитный ион (●).

4. Магнитные центры тетраэдрической координации

Успешное применение идеи использования осевого и всестороннего давлений при изучении геометрии расположения лигандов для центров с октаэдрической координацией [11–15,18,20] стимулировало распространение этой методики на центры с тетраэдрическим окружением Co^{2+} в Cs_3CoCl_5 [21,22], Mn^{2+} в $Na_2ZnCl_4 \cdot 3H_2O$ [23] и Mn^{2+} в Cs_3ZnCl_5 [24].

В кристаллах Cs_3CoCl_5, Cs_3ZnCl_5 магнитный ион окружен тетраэдром лигандов, искаженным вдоль зеркальной оси $\bar{C}_4$.

Авторы работ [21,22,24] предполагают, что магнитный ион помещен в центре тетраэдра, тогда геометрия комплекса описывается двумя параметрами — расстоянием и углом (рис. 5,*а*). Как и в [11–15], предполагается разлагать параметр начального расщепления D по малому параметру, характеризующему искажение тетраэдра.

Для определения параметров связи используется информация, полученная из данных по исследованию воздействия осевого и всестороннего давлений:

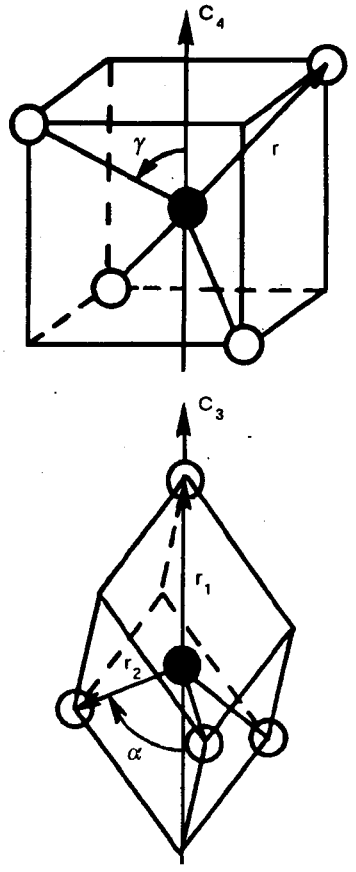

Рис. 5. Тетраэдр первой координационной сферы, искаженный вдоль осей C_4 (*а*) и C_3 (*б*): лиганд (○), магнитный ион (●).

$$\frac{dD}{dP_{\parallel \bar{C}_4}} = a' \frac{\partial D}{\partial \gamma} + b' \frac{r\partial^2 D}{\partial \gamma \partial r}\ ; \qquad (28)$$

$$\frac{dD}{dP_b} = a'' \frac{\partial D}{\partial \gamma} + b'' \frac{r\partial^2 D}{\partial \gamma \partial r}\ ;$$

a', a'', b', b'' — параметры, вычисляемые с использованием известных упругих свойств исследуемых кристаллов. Параметры $dD/dP_{\parallel \bar{C}_4}$ и dD/dP_b определяются экспериментально. При решении этой системы уравнений для кристалла Cs_3CoCl_5 получены значения параметров связи $\partial D/\partial \gamma = 310$ см$^{-1}$/рад, $r\partial^2 D/\partial\gamma\partial r = -27$ см$^{-1}$/рад. В результате найдена величина искажения комплекса иона Co^{2+} $\gamma - \gamma_0 = -0{,}8°$. Значение этого угла, известное из рентгеноструктурных данных, равно $-2{,}25°$. Тетраэдр вытянут вдоль оси $\bar{C}_4$. Комплекс иона Mn^{2+} в кристалле $CsZnCl_5$, наоборот, сжат. Угол искажения, определенный по указанной методике, $\gamma - \gamma_0 = 2{,}2°$.

Сравнение углов искажения, полученных при использовании рентгеноструктурных данных и результатов изучения влияния осевого и всестороннего давлений, показывает расхождение величин $\gamma - \gamma_0$ в два раза, что существенно превосходит погрешность измерений. Одна из причин такого различия может быть связана с тем, что тетраэдр не симметричен относительно инверсии пространства. Отсутствие элемента симметрии допускает вероятность небольшого смещения магнитного иона из центра симметрии тетраэдра вдоль зеркальной оси $\bar{C}_4$, что может привести к появлению еще одного параметра, характеризующего структуру комплекса. Смещение магнитного иона из центра тетраэдра обусловливает дополнительный вклад в параметр спинового гамильтониана D. В этом случае в разложении (28) должны появиться дополнительные члены, пропорциональные величине смещения магнитного иона.

В случае тригонального искажения тетраэдра эта проблема становится более очевидной. В качестве примера центров такого типа в работе [23] изучен Mn^{2+} в кристалле $Na_2ZnCl_4 \cdot 3H_2O$. Как показано на рис. 5,*б*, при тригональном искажении тетраэдра не удается описать расположение лигандов двумя параметрами. В этом случае нельзя просто перенести методику, разработанную для октаэдрических центров [11–20], на центр тетраэдрической координации. Использование воздействия осевого давления на спектр ЭПР позволяет определить только характер существующего искажения (сжат тетраэдр или вытянут). В работе [21] показано, что тетраэдр, окружающий ион Mn^{2+} в кристалле $Na_2ZnCl_4 \cdot 3H_2O$, изначально сжат вдоль оси третьего порядка кристалла.

5. Обсуждение и выводы

Результаты, рассмотренные в обзоре, показывают, что, кроме традиционного исследования спин-фононного взаимодействия [2], влияние осевого и всестороннего давлений на спектр ЭПР может быть использовано при изучении локальных искажений кристаллической структуры.

Описанная методика позволяет получить информацию, недоступную при использовании других методов. Особенно важна эта методика при малой концентрации магнитных центров, но и при изучении концентрированных магнитных кристаллов она может быть полезной, хотя принципиально возможно использование данных рентгеноструктурного анализа.

Проведенные исследования свидетельствуют о существенном влиянии магнитного иона на свое кристаллическое окружение. Электроны *d*-оболочки принимают активное участие в формировании геометрии своего окружения. Орбитально-решеточное взаимодействие иона с деформацией комплекса первой координатной сферы является причиной возникающих локальных искажений.

Орбитально-решеточное взаимодействие существенным образом проявляет себя и приводит к возникновению дополнительного искажения кристаллического окружения магнитного иона не только в случае ионов с вырожденным основным состоянием, на что указывает теорема Яна—Теллера, но и в случае иона с невырожденным основным состоянием. При этом возникающее искажение кристаллической структуры не изменяет симметрию кристалла.

Учет орбитально-решеточного взаимодействия позволяет ответить на вопрос, почему параметры теории кристаллического поля для различных ионов в одном и том же кристалле различны, но рассмотрение этого взаимодействия приводит к возникновению вопросов о механизмах его формирования, что в настоящее время изучено недостаточно глубоко.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что без учета орбитально-решеточного взаимодействия невозможно проведение расчета энергетического спектра магнитного иона в кристалле. Классическая теория кристаллического поля не позволяет решить эту проблему, поскольку для успешного использования этой теории необходима точная информация о структуре кристалла и особенно о геометрии расположения лигандов, образующих первую координационную сферу.

Поскольку орбитально-решеточное взаимодействие играет столь существенную роль в формировании энергетического спектра магнитного иона в

кристалле, следует уделять особое внимание его исследованию. Особенности механизмов формирования этого взаимодействия изучены недостаточно полно, о чем свидетельствуют неожиданно большие величины углов искажения, полученные для ионов с основным S-термом. По порядку величины они соизмеримы с углами искажений комплекса лигандов ионов, обладающих вырожденным орбитальным Γ_4-состоянием, и превосходят углы искажения, соответствующие ионам с основным Γ_2-состоянием. На основании этого можно предположить, что S-ионы сильнее взаимодействуют с деформациями окружения, чем ионы с основным Γ_2-состоянием, что является удивительным.

Это обстоятельство свидетельствует о том, что существующие представления о микроскопических механизмах формирования электрического кристаллического поля, действующего на магнитный ион, недостаточно совершенны.

1. В. Лоу, *Парамагнитный резонанс в твердых телах*, Изд-во иностр. лит., Москва (1962).
2. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*, Наука, Москва (1972).
3. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, Мир, Москва (1972), т. 2.
4. W. M. Walsh, *Phys. Rev.* **114**, 1478 (1959).
5. B. Milsch and W. Windsch, *Phys. Status Solidi* **A41**, k141 (1977).
6. О. Ф. Гатауллин, М. М. Зарипов, Ю. М. Рыжманов, *ФТТ* **21**, 3588 (1979).
7. H. Reichelt, B. Milsch, and P. Gorlich, *Phys. Status Solidi* **A61**, k181 (1980).
8. R. W. G. Wyckoff, *Cryst. Structures*, New York (1951), v. 3.
9. S. Ray, A. Zalkin, and D. H. Templeton, *Acta Cryst.* **B29**, 2741 (1973).
10. Р. Л. Давидович, Т. А. Кайдалова, Т. Ф. Левчишина, *ЖСХ* **12**, 185 (1971).
11. В. Н. Васюков, С. Н. Лукин, Г. А. Цинцадзе, *ФТТ* **20**, 2260 (1978).
12. В. Н. Васюков, С. Н. Лукин, Г. А. Цинцадзе, *ФТТ* **21**, 1902 (1979).
13. В. Н. Васюков, С. Н. Лукин, Г. А. Цинцадзе, в кн.: *Физика и техника высоких давлений* № 8, 32 (1982).
14. В. Н. Васюков, С. Н. Лукин, Г. А. Цинцадзе, *ФТТ* **24**, 3501 (1982).
15. В. Н. Васюков, С. Н. Лукин, *ЖСХ* **25**, 62 (1984).
16. В. Н. Васюков, Г. Я. Самсонова, Г. А. Цинцадзе, *ФТТ* **28**, 808 (1986).
17. В. Н. Васюков, Г. Я. Самсонова, *ФТТ* **30**, 1899 (1988).
18. В. Н. Васюков, С. Н. Лукин, *ФТТ* **25**, 3151 (1983).
19. В. Н. Васюков, С. Н. Лукин, *ФТТ* **27**, 1947 (1985).
20. С. Н. Лукин, *ФТТ* **26**, 1265 (1984).
21. S. N. Lukin and O. P. Teslya, *Phys. Status Solidi* **B132**, 601 (1985).
22. С. Н. Лукин, О. П. Тесля, Г. А. Цинцадзе, *ФНТ* **10**, 78 (1984).
23. С. Н. Лукин, О. П. Тесля, *ФТТ* **28**, 282 (1986).
24. С. Н. Лукин, О. П. Тесля, *ФТТ* **30**, 1051 (1988).
25. A. Zalkin, J. D. Forrester, and D. H. Templeton, *J. Chem. Phys.* **39**, 2881 (1963).
26. K. R. Andress and C. Z. Carpenter, *Z. Krist.* **87A**, 446 (1934).
27. E. R. Feher and M. D. Sturge, *Phys. Rev.* **172**, 224 (1968).
28. R. B. Hemphill, P. L. Donoho, and E. D. McDonald, *Phys. Rev.* **146**, 329 (1966).
29. A. D. Danilov, J. C. Vial, and A. Manoogian, *Phys. Rev.* **B8**, 3124 (1973).
30. A. A. Galkin, S. N. Lukin, and G. A. Tsintsadze, *Phys. Status Solidi* **B71**, k205 (1975).
31. А. Ю. Кожухарь, С. Н. Лукин, Г. А. Цинцадзе, *ФТТ* **17**, 1870 (1975).
32. А. А. Галкин, С. Н. Лукин, Г. А. Цинцадзе, *ФНТ* **2**, 1173 (1976).
33. В. Н. Васюков, А. Ю. Прохоров, *ФТВД* **3**, 33 (1993).
34. J. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.* **7**, 72 (1939).
35. Б. З. Малкин, *ФТТ* **4**, 2214 (1962).
36. Л. К. Аминов, Б. З. Малкин, *ФТТ* **9**, 1316 (1967).
37. Ю. Е. Перлин, Б. С. Цукерблат, *Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов*, Шниинца, Кишенев (1974).
38. С. Н. Лукин, Г. А. Цинцадзе, *ФТТ* **17**, 1872 (1975).
39. А. М. Леушин, в кн.: *Парамагнитный резонанс*, № 2, 42 (1964).
40. А. М. Леушин, *ФТТ* **5**, 605 (1963).
41. M. J. D. Bowell, J. R. Gabriel, and D. F. Johnston, *Phys. Rev. Lett.* **4**, 145 (1960).
42. K. N. Shrivastava, *Phys. Rev.* **187**, 446 (1969).

Interaction of d-electrons of a magnetic ion with local distortions of the crystalline structure

(Review Article)

V. N. Vasyukov and B. Ya. Sukharevsky

The existing theory of the crystalline field used for estimates of energy spectrum of ions with the unpopulated d-shell does not consider an influence of this ion on the nearest environment. On the basis of the analysis of the data available in literature it is shown in the present review that it is highly necessary to consider the effect of a magnetic ion on the crystalline environment. The experimental procedure of studying distortions of the crystalline structure due to an addition of magnetic ion to crystal is discussed. The analysis of the experimental results obtained from studies of the form of the magnetic ion — ligands complexes is carried out. A comparison is made between the experimentally observed angles of distortion of complexes of the first coodination sphere and the computed values for these angles. The comparison shows that the interaction of electrons of the unpopulated d-shell, whatever the symmetry of the ground state is, dictates the sign and amount of distortions of the crystalline structure near the magnetic ion. The results of studies considered in the review, on the one hand, permit to answer a number of questions which earlier were not considered and, on the other hand, reveal new fields requiring further studies.