

Локальная структура центров двухвалентной меди в кристалле SrF₂: исследование методом ДЭЯР

© И.И. Фазлижанов, В.А. Уланов, М.М. Зарипов

Казанский физико-технический институт Российской академии наук,
420029 Казань, Россия

E-mail: ilshat@dionis.kfti.kcn.ru

(Поступила в Редакцию 4 июля 2000 г.
В окончательной редакции 13 ноября 2000 г.)

Методом ДЭЯР изучен характер искажений структуры кристаллической решетки кристалла SrF₂ вблизи примесного ян-теллеровского центра двухвалентной меди ($\nu = 9.3$ GHz, $T = 4.2$ K). Найдены приблизительные направления и величины смещений примесного иона Cu²⁺ и окружающих его ионов F⁻ относительно одной из анионных сеток кристалла-матрицы. Из анализа угловых зависимостей положений резонансных линий ДЭЯР определены компоненты тензоров лигандного сверхтонкого взаимодействия (ЛСТВ) с ионами фтора, удаленными от примеси на расстояния $R \leq 6.2$ Å. Обнаружено, что параметры магнитных взаимодействий примеси с этими лигандами содержат вклады, определяемые ковалентностью связей в примесном комплексе и поляризацией электронных оболочек лигандов.

С момента публикации первых пионерских работ Блини и Ингрэм, Блини и Бауэрс [1] и др. парамагнитные центры двухвалентной меди в кристаллах различных соединений оказались в центре внимания физиков, изучающих эффект Яна-Теллера в твердых телах. После этого было выполнено много работ, посвященных изучению различных сторон этого явления. Подавляющее большинство их было связано с центрами иона Cu²⁺, основным состоянием которого является орбитальный дублет (вырожденный или слегка расщепленный случайными деформациями кристаллической решетки).

В кристаллах структурного типа флюорита примесные ионы двухвалентной меди оказываются в качественно другой ситуации. Замещая диамагнитный катион, они занимают позиции в центре координационного куба этого катиона. В этом случае основным становится орбитальный триплет T_{2g} , в то время как энергия состояний орбитального дублета E_g оказывается на несколько десятков тысяч обратных сантиметров выше. В результате физические свойства примесного иона оказываются чрезвычайно чувствительными к колебаниям решетки двух типов симметрии (t_{2g} и e_g). Кроме того, на эти свойства начинает существенно влиять спин-орбитальное взаимодействие, так как оператор этого взаимодействия имеет ненулевые матричные элементы между состояниями основного триплета. Отметим также то, что при равных условиях кубическое кристаллическое поле в меньшей степени расщепляет орбитальные уровни парамагнитного иона, чем октаэдрическое поле. Все это вместе взятое приводит к появлению ряда особенностей в физических свойствах примесных восьмикоординированных кубических комплексов меди, существенно отличающих их от октаэдрических комплексов этого иона. В частности, кубические комплексы меди в ряде кристаллов структурного ряда флюорита оказались нецентральными. В кристаллах SrCl₂ [2], SrF₂ [3] и BaF₂ [4] примесный ион Cu²⁺ сместился из позиции замещенного им катиона решетки параллельно одной из осей симметрии кристалла (C_4)

на расстояние ~ 1 Å. Очевидно, что причиной такого смещения явился относительно малый ионный радиус иона меди, что привело к значительному уменьшению обменного взаимодействия отталкивательного характера между примесным ионом и его лигандами. Результатом смещения явилось понижение общей энергии кристаллической решетки. Очевидно, что смещение примесного иона привело к тому, что он оказался в кристаллическом поле, содержащем значительную долю нечетных компонент. Это в свою очередь должно было изменить состояния примесного иона, примешав нечетные волновые функции его возбужденных конфигураций к четным функциям кубического триплета T_{2g} его основной конфигурации $3d^9$. Таким образом, в случае нецентрального ян-теллеровского иона, говоря о вибронном взаимодействии примесного иона с решеткой, нельзя ограничиваться лишь состояниями основного кубического триплета T_{2g} , а следует также учитывать возможность псевдоян-теллеровского взаимодействия. Например, для центра Cu²⁺ в SrF₂ можно рассматривать схему взаимодействия типа $[A_{2u} + T_{2g}] \otimes (a_{1g} + e_g + t_{2g} + t_{1u})$ [5].

Если примесный ион имеет малый радиус, то необходимо учитывать также возможность значительных смещений его лигандов из их первоначальных положений. Известно, что величины этих смещений из данных ЭПР установить не удастся, здесь можно лишь определить направление и приблизительную величину смещения примесного иона относительно ближайших к нему лигандов (взаимодействие с которыми обнаруживается в спектрах ЭПР). Однако смещения самих лигандов относительно их позиций в неискаженной решетке определить по данным ЭПР практически невозможно. Для решения такой задачи обычно применяют метод ДЭЯР.

Настоящая работа была в основном посвящена решению следующих задач: 1) определению параметров ЛСТВ электронного магнитного момента примесного центра двухвалентной меди с ядерными магнитными моментами лигандов нескольких его сфер окружения;

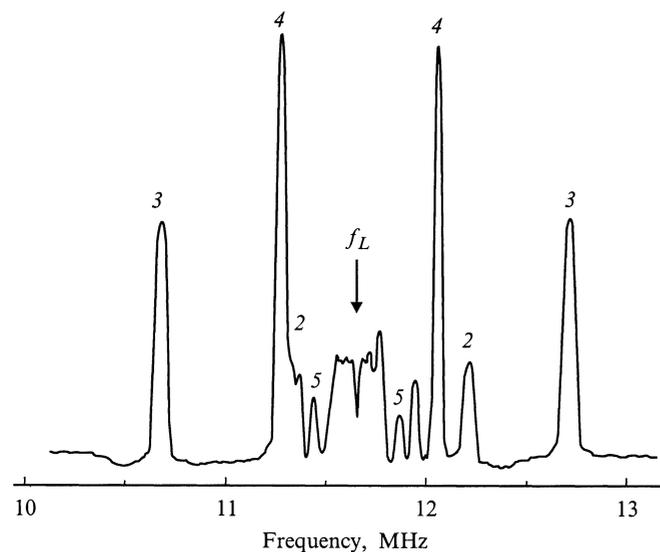


Рис. 1. Спектр ДЭЯР, зарегистрированный на крайней сильнополевой линии спектра ЭПР примесного центра меди в кристалле SrF₂ в условиях $T = 4.2\text{ K}$, $f = 9.3\text{ GHz}$, $B \parallel Z$ (Z — тетрагональная ось центра, f — рабочая частота спектрометра, f_L — частота ларморовской прецессии ядер фтора). Линии, помеченные различными номерами (2–5), соответствуют определенным группам лигандов.

2) определению приблизительных величин и направлений смещений примесного иона и его ближайших лигандов относительно соответствующих позиций в неискаженной решетке.

Расчеты, связанные с определением структурных параметров решетки вблизи примеси, были проведены

приблизительно по модели углового перекрытия МО ЛКАО с точностью первого порядка теории возмущений. Подробное описание этих расчетов будет опубликовано в дальнейшем.

Результаты и обсуждение

Измерения проводились в трехсантиметровом диапазоне на спектрометре E-12 фирмы "Varian", снабженном специальным оборудованием для исследований методом ДЭЯР. Основная часть этого оборудования — широкополосный усилитель мощности оригинальной конструкции, позволяющий проводить изучение спектров ДЭЯР в диапазоне частот 1–50 MHz.

Спектры ДЭЯР регистрировались при $T = 4.2\text{ K}$ в кристаллографических плоскостях (100) и (110). Вид этих спектров в двух главных ориентациях образца относительно внешнего магнитного поля ($\mathbf{B}_0 \parallel \langle 001 \rangle$ и $\mathbf{B}_0 \parallel \langle 110 \rangle$) показан на рис. 1 и 2. Как видно из этих рисунков, полная протяженность спектра достигает 2.5–2.6 MHz. На представленных спектрах видны группы обособленных линий, которые, очевидно, возникают благодаря взаимодействию примеси с наиболее близкими ядрами фтора. В средней части спектров расположены плохо разрешаемые линии, большинство из которых соответствуют взаимодействиям с дальними ядрами. Некоторые из линий спектров помечены номерами, что позволит в дальнейшем сопоставить их с определенными группами лигандов.

Найдены угловые зависимости частот переходов ДЭЯР между некоторыми ядерными состояниями обоих электронных уровней ($M_S = +1/2$ и $-1/2$). Они соот-

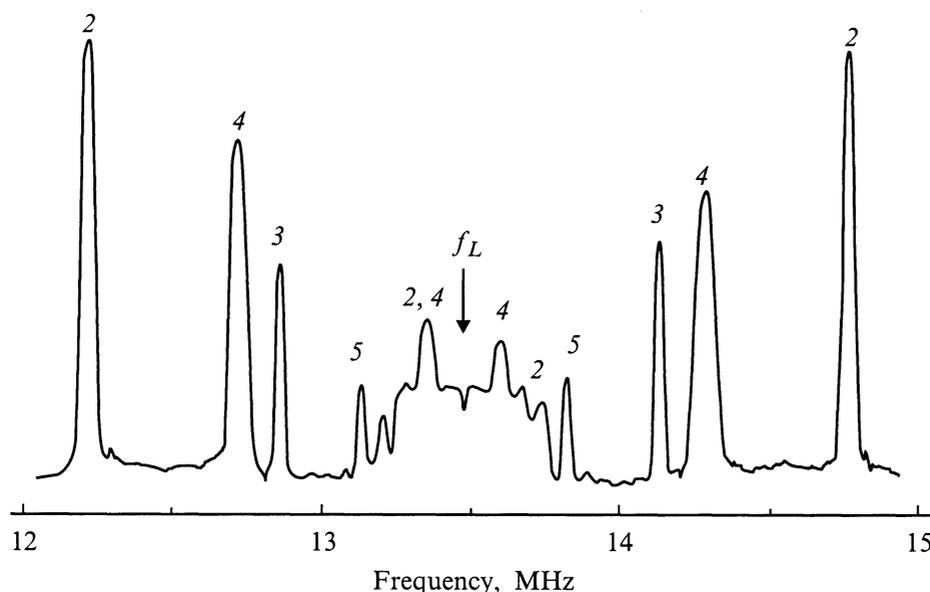


Рис. 2. Спектр ДЭЯР, зарегистрированный на крайней сильнополевой линии спектра ЭПР примесного центра меди в кристалле SrF₂ в условиях $T = 4.2\text{ K}$, $f = 9.3\text{ GHz}$, $B \parallel X$ (X — ось собственной системы координат центра; см. рис. 4). Обозначения такие же, как на рис. 1.

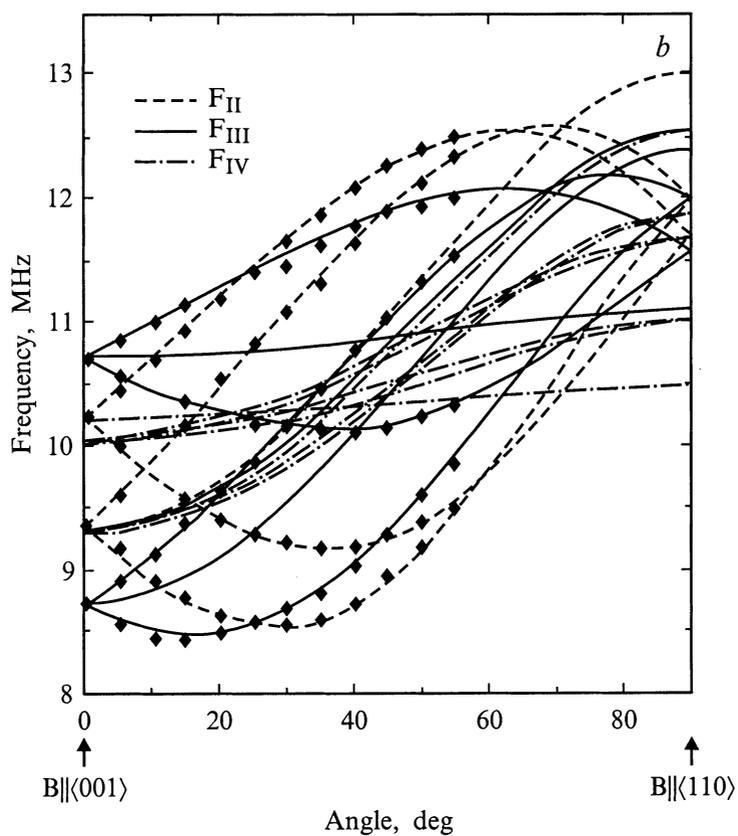
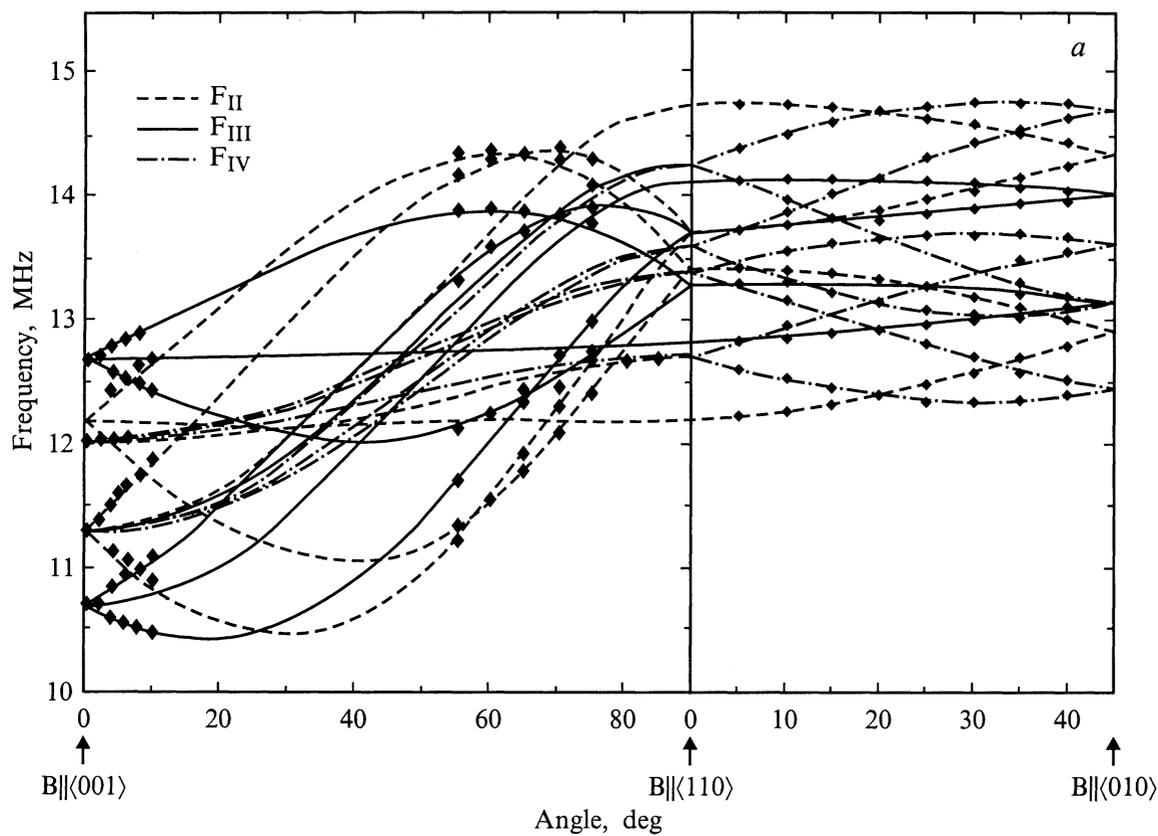


Рис. 3. Графики угловых зависимостей частот ДЭЯР, зарегистрированных (при $T = 4.2\text{K}$ и $f = 9.3\text{GHz}$) на крайних линиях спектра ЭПР одной из групп магнитно-эквивалентных парамагнитных комплексов меди при вращении вектора \mathbf{B}_0 в плоскости ZOX системы координат, принятой для этой группы комплексов согласно рис. 4: сильнополевая (a) и слабополевая (b) линии спектра ЭПР.

ветствуют вращениям вектора постоянного внешнего магнитного поля \mathbf{B}_0 в плоскостях (110) и (001) образца SrF₂:Cu²⁺. Теоретические графики этих зависимостей и соответствующие им экспериментальные точки представлены на рис. 3, *a* и *b*. На рис. 3, *a* приведены графики и экспериментальные точки, полученные на сильнополевой линии спектра ЭПР группы эквивалентных центров, одинаково ориентированных относительно вектора \mathbf{B}_0 (т.е. имеются в виду ЭПР-переходы между состояниями условно с $m_l(\text{Cu}) = -3/2$ и $m_l(\text{F}_i) = -1/2$ для всех $i = 1-4$, где i нумерует лиганды внутри рассматриваемой группы). Подчеркнем, что в настоящей работе арабскими цифрами нумеруются конкретные ядра внутри группы эквивалентных лигандов, а сами эти группы нумеруются римскими цифрами. В левой части рис. 3, *a* представлены угловые зависимости, полученные при вращении вектора \mathbf{B}_0 в плоскости (110), а угловая зависимость в правой части этого рисунка соответствует плоскости (001). Сплошные линии представляют теоретические зависимости, а точки — эксперимент. Графики и точки, приведенные на рис. 3, *b*, соответствуют слабополевым линиям спектра ЭПР этой же группы центров (согласно принятой выше классификации состояний, речь идет о переходах между состояниями с $m_l(\text{Cu}) = +3/2$ и $m_l(\text{F}_i) = +1/2$). Из рис. 3, *a* видно, что представленные здесь угловые зависимости соответствуют ЛСТВ с тремя группами эквивалентных лигандов. Соответствующие им графики обозначены как F_{II} , F_{III} , F_{IV} и совпадают с номерами линий представленных выше спектров ДЭЯР. Для того чтобы не перегружать рисунки слишком большим количеством графиков, угловые зависимости линий с номерами 5 здесь не представлены.

Для полной идентификации графиков с реальной структурой кристалла в окрестностях примесного иона рассмотрим модель этой части кристалла, которая качественно может быть построена на основании результатов изучения SrF₂:Cu²⁺ методом ЭПР [3] (рис. 4). В этой модели лиганды I-й группы являются наиболее близкими к иону Cu²⁺. Параметры ЛСТВ с этими лигандами были получены методом ЭПР в работе [3]. Их значения соответствуют расщеплениям между ядерными состояниями, равным нескольким сотням МГц, что значительно выше рабочего диапазона нашего генератора ядерной накачки. Следовательно, в данном случае можно ожидать переходов ДЭЯР между ядерными состояниями лигандов второй и более далеких координационных сфер примесного иона.

Спин-гамильтониан (СГ) исследуемого примесного комплекса может быть записан в следующей форме:

$$H_S = \beta_e \mathbf{B}_0 \cdot g \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot a \mathbf{I}^{\text{Cu}} - \beta_n g_n^{\text{Cu}} \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{I}^{\text{Cu}} + \sum_{i=1}^N (\mathbf{S} \cdot A_i^{\text{F}} \mathbf{I}_i^{\text{F}} - \beta_n g_n^{\text{F}} \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{I}_i^{\text{F}}), \quad (1)$$

где \mathbf{S} — оператор электронного спинового момента примесного иона Cu²⁺ ($S = 1/2$), \mathbf{I}^{Cu} и \mathbf{I}^{F} — опера-

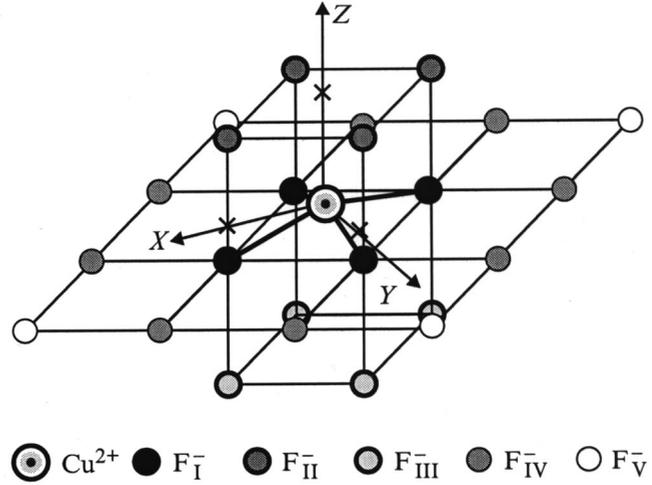


Рис. 4. Модель примесного центра Cu²⁺ и SrF₂ (кроме лигандов первой сферы окружения примесного иона показаны также те ионы фтора, взаимодействие с которыми изучено в настоящей работе).

торы ядерных спиновых моментов примесной меди и ее лигандов ($I^{\text{Cu}} = 3/2$ и $I^{\text{F}} = 1/2$), a и A_i^{F} — тензоры сверхтонких взаимодействий электронного магнитного момента примесного центра с магнитными моментами ядра примесной меди и ядер его лигандов соответственно, g — тензор электронного зеемановского взаимодействия; g_n^{Cu} и g_n^{F} — ядерные g -факторы меди и фтора, β_e и β_n — электронный и ядерный магнетоны Бора соответственно, N — число взаимодействующих с примесью лигандов, обнаруживаемых в методе ДЭЯР.

Для анализа угловых зависимостей спектров ДЭЯР СГ (1) удобно представить в системе координат, в которой оператор электронного зеемановского взаимодействия имеет диагональную форму.

В этой системе координат новые декартовы компоненты оператора электронного спинового момента \mathbf{S} могут быть получены путем преобразования

$$\mathbf{S}' = L_S \mathbf{S},$$

где матрица преобразования L_S имеет вид

$$L_S = \begin{pmatrix} \frac{g_{\parallel}}{g} \cos \theta \cos \varphi & \frac{g_{\parallel}}{g} \cos \theta \sin \varphi & -\frac{g_{\perp}}{g} \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \varphi & 0 \\ \frac{g_{\perp}}{g} \sin \theta \cos \varphi & \frac{g_{\perp}}{g} \sin \theta \sin \varphi & \frac{g_{\parallel}}{g} \cos \theta \end{pmatrix},$$

θ и φ — два угла Эйлера, определяющие ориентацию вектора внешнего магнитного поля \mathbf{B}_0 относительно главных магнитных осей, парамагнитного комплекса (θ — угол между осью Z и вектором \mathbf{B}_0 , а φ — угол между осью X и проекцией этого вектора на плоскость XOY); g — эффективное значение g -тензора, определяемое для данной ориентации вектора \mathbf{B}_0 как

$$g = \sqrt{g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta}.$$

Преобразованию такого же типа можно подвергнуть и операторы ядерных спиновых моментов \mathbf{I}^{Cu} и \mathbf{I}^{F}

$$\mathbf{I}' = L_I \mathbf{I},$$

где

$$L_I = \begin{pmatrix} \cos \alpha \cos \beta & \sin \alpha \sin \beta & -\sin \beta \\ -\sin \beta & \cos \alpha & 0 \\ \cos \alpha \sin \beta & \sin \alpha \sin \beta & \cos \beta \end{pmatrix},$$

а углы α и β выбираются отдельно для каждого лиганда таким образом, чтобы гамильтониан ЛСТВ с ядром этого лиганда в пределах состояний каждого электронного уровня оказался диагональным. В этом случае основной вклад в энергию каждого ядерного уровня будет определяться первым порядком теории возмущений. Таким образом, формально можно говорить о преобразовании тензоров ЛСТВ, результатом которого является "эффективный" тензор взаимодействия

$$A'(g_{\parallel}, g_{\perp}, \varphi, \theta).$$

В этом новом представлении оператор ЛСТВ будет иметь вид

$$\begin{aligned} H'_S &= \sum_i \left[\mathbf{S} \cdot (L_S A_i \tilde{L}) \mathbf{I}_i - g_N \beta_N \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{I}_i \right] \\ &= \sum_i \left[\mathbf{S}' \cdot A'(g_{\parallel}, g_{\perp}, \varphi, \theta) \mathbf{I}'_i - g_N \beta_N \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{I}'_i \right], \end{aligned}$$

где компоненты преобразованного тензора ЛСТВ $A'_i(g_{\parallel}, g_{\perp}, \varphi, \theta)$ оказываются функциями полярных координат вектора \mathbf{B}_0 и компонент тензора электронного зеемановского взаимодействия g_{ij} .

В тех случаях, когда в спектрах ДЭЯР не обнаруживается тонкая структура, первый порядок теории возмущений можно считать хорошим приближением. В противном случае в расчетах следует учесть также и вклады второго порядка теории возмущений. В настоящей работе (как видно из угловых зависимостей резонансных частот линий спектра ДЭЯР, показанных на рис. 3, *a* и *b*) тонкая структура спектров отсутствует, поэтому предварительное определение параметров тензоров ЛСТВ было выполнено в рамках первого порядка теории возмущений. Полученные таким образом значения компонент тензоров ЛСТВ были скорректированы путем точной диагонализации матрицы $\text{CG}(1)$. Такой подход значительно облегчил анализ полученных экспериментальных результатов без каких-либо потерь в точности расчетов.

Важным результатом выполненных расчетов являются компоненты тензоров ЛСТВ $A(\text{F}_i)$ с лигандами II–V-й групп (нумерация групп согласно рис. 4). Значения этих компонент приведены в таблице, где они представлены в так называемых локальных системах координат. Оси этих

величины компонент тензоров ЛСТВ (в МГц) электронного магнитного момента примесного центра меди с магнитными моментами ядер различных групп лигандов, представленных на рис. 4

Компоненты тензора ЛСТВ и углы Эйлера		Группа лигандов				
		I	II	III	IV	V
$A^d(\text{F}_i)$	A_X^d	-10.11	-2.47	-1.39	-0.94	-0.39
	A_Y^d	-8.49	-2.29	-1.32	-0.79	-0.33
	A_Z^d	17.12	5.12	3.02	1.59	0.67
	$\Theta_{i, \circ}$	101.2	39.4	153	95.2	93.3
	$\Phi_{i, \circ}$	0	0	0	26.4	0
$A(\text{F}_i)$	A_X	102 [3]	-2.74	-1.35	-0.75	-0.41
	A_Y	99 [3]	-2.53	-1.29	-0.65	-0.35
	A_Z	407 [3]	3.31	2.92	2.39	0.69
	$\Theta_{i, \circ}$	107	39	152	95	94
	$\Phi_{i, \circ}$	0	0	0	31	0

Примечание. Углы Эйлера Φ_i и Θ_i определяют направление осей локальной системы координат рассматриваемого лиганда, в которой симметричная часть матрицы тензора ЛСТВ с этим лигандом становится диагональной. $A^d(\text{F}_i)$ — часть тензора ЛСТВ, учитывающая прямое магнитное диполь-дипольное взаимодействие электронного и ядерного магнитных моментов, $A(\text{F}_i)$ — тензор ЛСТВ, описывающий угловые зависимости в спектрах ДЭЯР. Точность определения компонент экспериментальных тензоров $A(\text{F}_i)$ и углов Θ_i и Φ_i соответствует точности их представления в таблице.

систем координат могут быть получены путем унитарного преобразования осей собственной системы координат примесного центра, XYZ , представленных на рис. 4. Матрицы таких преобразований имеют следующий вид:

$$\begin{pmatrix} \cos \Phi_i \cos \Theta_i & \sin \Phi_i \sin \Theta_i & -\sin \Theta_i \\ -\sin \Theta_i & \cos \Phi_i & 0 \\ \cos \Phi_i \sin \Theta_i & \sin \Phi_i \sin \Theta_i & \cos \Theta_i \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где Φ_i и Θ_i — два угла Эйлера, определяемые так, чтобы преобразованный тензор имел диагональный вид и чтобы максимальная диагональная компонента этого тензора соответствовала оси Z' локальной системы координат (индекс i является номером рассматриваемого лиганда F_i). Эти углы (Φ_i и Θ_i) также приведены в таблице. Здесь же представлены компоненты тензоров $A^d(\text{F}_i)$, вычисленные в предположении о том, что взаимодействие электронного магнитного момента примесного центра с ядерным магнитным моментом любого из лигандов j -й группы ($j = \text{I–V}$) является прямым магнитным диполь-дипольным взаимодействием без какого-либо добавочного вклада. Кроме этого предполагалось, что смещение в нецентральное положение реализовалось лишь для примесного иона, а все ионы его окружения остались в тех же позициях, которые они занимали в беспримесном кристалле. Оценка компонент тензора прямого диполь-дипольного взаимодействия $A^d(\text{F}_i)$ выполнена с

помощью равенства, взятого из работы [6],

$$A^d = \frac{g_n \beta_n \beta_e}{R^3} \begin{pmatrix} g_{\perp}(3l^2 - 1) & g_{\perp}(3lm) & g_{\perp}(3ln) \\ g_{\perp}(3lm) & g_{\perp}(3m^2 - 1) & g_{\perp}(3mn) \\ g_{\parallel}(3nl) & g_{\parallel}(3mn) & g_{\parallel}(3n^2 - 1) \end{pmatrix}, \quad (3)$$

где l, m, n — направляющие косинусы вектора "примесный ион-лиганд номер i " относительно осей собственной системы координат примесного центра (X, Y и Z), R — расстояние от примесного иона до лиганда, g_{\parallel} и g_{\perp} — компоненты тензора электронного зеемановского взаимодействия примесного центра ($g_{\parallel} = 2.4926 \pm 0.0005$ и $g_{\perp} = 2.084 \pm 0.001$ [3]).

Величины направляющих косинусов l, m и n связаны с элементами матрицы преобразования (2) требованием диагонализации тензора $A^d(F_i)$.

Необходимо подчеркнуть, что если ЛСТВ представляется только прямым магнитным диполь-дипольным взаимодействием электронного и ядерного магнитных моментов, то в случае изотропного электронного зеемановского взаимодействия локальная ось Z' будет точно совпадать с направлением "примесный ион-лиганд". Если же парамагнитная система с $S = 1/2$ характеризуется анизотропным электронным зеемановским взаимодействием, то такого точного совпадения не будет. Но и в этом случае, как показывают вычисления, можно говорить о приблизительном совпадении этих двух векторов, поскольку угол между осью Z' и направлением "примесный ион-лиганд" оказывается пренебрежимо малым. По этой причине углы Φ_i и Θ_i часто используют для определения направления "примесь-лиганд" (i — номер того лиганда, с которым связан рассматриваемый тензор ЛСТВ).

Однако далеко не всегда ЛСТВ может описываться такой простой моделью. Если расстояние между примесным парамагнитным ионом и диамагнитным лигандом мало, то связь с лигандом не может рассматриваться как чисто ионная. Компоненты тензора ЛСТВ в этом случае могут содержать дополнительные вклады, определяемые ковалентностью связи и неортогональностью электронных волновых функций примесного иона и лиганда. Все это приводит к тому, что действительное направление вектора "примесный ион-лиганд" может очень сильно отличаться от направления локальной оси Z' (см., например, [7]).

Соответствие линий спектра ДЭЯР определенным группам лигандов было установлено на основе следующих экспериментальных данных. Во-первых, важные сведения о структуре ближайшего окружения примесной меди были получены в работе [3], посвященной изучению этих центров методом ЭПР. В этой работе были определены параметры ЛСТВ с ядрами лигандов I-й группы и найдено, что примесный ион меди сильно сместился из центра координационного куба в направлении изображенной на рис. 4 анионной сетки. При этом орбитальным состоянием его неспаренного электрона оказалась функция $d_{x^2-y^2}$ (функция представлена в указанной на

рис. 4 системе координат). Таким образом, в процессе идентификации наблюдавшихся спектров ДЭЯР именно лиганды II-V-й групп и должны были рассматриваться в первую очередь. Во-вторых, определенные в настоящей работе значения углов Φ_i и Θ_i таковы (см. таблицу), что не остается никаких сомнений относительно правильности сопоставления линий с номерами 4 и 5 с лигандами IV-й и V-й групп соответственно. Что касается определения линий ДЭЯР, обусловленных ЛСТВ с лигандами II-й и III-й групп, то здесь дополнительно было принято во внимание следующее. Согласно [3], плоскость симметрии четырехлепесткового облака электронной плотности неспаренного электрона меди расположена параллельно плоскости изображенной на рис. 4 анионной сетки и находится ближе к лигандам II-й группы. По этой причине изотропная часть тензоров ЛСТВ для этой группы лигандов по величине должна быть несколько большей, чем для лигандов группы III-й. Сравнивая величины углов Θ_i и константы изотропного ЛСТВ, соответствующие линиям с номерами 2 и 3, можно установить непосредственную связь между арабскими (2 и 3) и римскими (II и III) цифрами, используемыми в тексте настоящей статьи для нумерации рассматриваемых линий и групп лигандов соответственно.

Обсудим теперь структуру ближайшего окружения примесной меди. Как видно из таблицы, компоненты тензоров ЛСТВ с ионами фтора первой, второй и четвертой групп лигандов, $A(F_i)$, заметно отличаются от компонент соответствующих им тензоров $A^d(F_i)$. Отличия в большую сторону, наблюдавшиеся для лигандов первой группы, очевидно, объясняются вкладами в тензор ЛСТВ, возникающими из-за эффектов переноса электрона с лигандов на уровни основной конфигурации примесного иона и вследствие неортогональности волновых функций примеси и ее лигандов. Эти же причины, как показали предварительные теоретические расчеты, выполненные для лигандов первой группы методом углового перекрытия МО ЛКАО, привели к заметной разнице между вычисленными и экспериментальными углами Θ_i (см. таблицу). Что касается лигандов второй группы, то для них компоненты экспериментального тензора ЛСТВ оказались меньше соответствующих компонент вычисленного тензора $A^d(F_{II})$. Помня о том, что компоненты тензора $A^d(F_{II})$ были вычислены исходя из предположения о несмещенных лигандах, обнаруженную разницу можно объяснить увеличением расстояния между примесным ионом и лигандами второй группы из-за смещения последних из их первоначальных позиций примерно на 0.5 Å. Однако в таком случае мы оставляем без объяснения отрицательный изотропный вклад в тензор $A(F_{II})$. Расчеты показали, что здесь нужно рассматривать одновременно как смещение лигандов вдоль оси связи (от примеси, примерно на 0.30–0.35 Å), так и эффекты ковалентности связей примесного иона с лигандами этой группы. Отрицательный знак ковалентных вкладов объясняется эффективным уменьшением величины электронного магнитного момента примесного центра

вследствие эффектов частичного переноса электронной спиновой плотности с лигандов на уровни основной и возбужденных конфигураций примесного иона и поляризации электронной оболочки лигандов сместившимся примесным ионом. Однако для лигандов второй группы наличие ковалентных вкладов не привело к разнице между углами Θ_i , найденными для соответствующих друг другу тензоров $A(F_i)$ и $A^d(F_i)$. Поэтому этот угол может рассматриваться как один из структурных параметров изучаемого примесного комплекса.

Экспериментальный тензор ЛСТВ с лигандами третьей группы почти совпадает с вычисленным для этих лигандов тензором $A^d(F_i)$. Однако это не свидетельствует о полном отсутствии ковалентных вкладов в этот тензор. Во-первых, смещение примесного иона в нецентральное положение должно привести к декомпенсации кулоновских сил, действующих на лиганды в случае их локализации в позициях бездефектной кристаллической решетки. По этой причине лиганды третьей группы должны немного сместиться в направлении к примеси и значения компонент тензора $A^d(F_{III})$ должны заметно отличаться от представленных в таблице. Во-вторых, компоненты тензора ЛСТВ с более удаленными лигандами четвертой группы значительно отличаются от соответствующих компонент тензора $A^d(F_{IV})$, причем это отличие — в положительную сторону (как для лигандов первой группы). Последнее указывает на то, что облако неспаренного электрона распространяется достаточно далеко от примеси и перекрывается с электронными оболочками лигандов первых четырех групп. Изменение знака ковалентных вкладов обусловлено наличием у волновой функции неспаренного электрона нескольких узлов, что подтверждает предположение о том, что в состояниях основной конфигурации примесного иона Cu^{2+} присутствует немалая примесь его возбужденных конфигураций.

И наконец, о лигандах пятой группы. ЛСТВ с ними практически полностью определяется прямым магнитным диполь-дипольным взаимодействием, поэтому параметры тензоров ЛСТВ с лигандами пятой группы позволяют более уверенно определить положение примесного иона относительно той анионной сетки, в состав которой входят лиганды этой группы. Простые геометрические построения показывают, что расстояние от плоскости указанной анионной сетки до примеси оказалось равным 0.41–0.43 Å. Лиганды третьей группы очень мало сместились из позиций, которые они занимали в беспримесном кристалле. Эти небольшие смещения направлены вдоль связи в сторону примесной меди, а их величина приблизительно равна 0.02–0.03 Å. Лиганды первой группы заняли положения выше анионной сетки на 0.07–0.09 Å. Определить расстояние от этих лигандов до примесной меди оказалось практически невозможным, поскольку в расчетах использованы параметры ковалентности, абсолютная величина которых была заранее неизвестна, а известны были лишь приблизительные соотношения между ними. По

этой причине длина вектора ”примесный ион–лиганд” в таких расчетах может быть получена значительно менее точно, чем направление этого вектора [6]. Таким образом, говоря об относительном смещении лигандов I-й группы, более или менее увеличено можно указать лишь компоненты этих смещений, перпендикулярные направлениям ”примесный ион–лиганд”. Что касается их параллельных компонент, то здесь можно лишь делать предположения. Вероятнее всего, что лиганды этой группы будут существенно смещаться в направлении к примесному иону. Это должно происходить, во-первых, из-за сильного разбаланса кулоновских сил, которые будут действовать на эти лиганды после смещения примесной меди в направлении анионной сетки, а во-вторых, из-за отрицательного ковалентного вклада в энергию решетки со стороны образовавшихся связей между примесным ионом и лигандами первой группы. Приходится ограничиться предположениями также относительно смещений лигандов четвертой группы. Поскольку они довольно далеки от сместившегося примесного иона, то можно думать, что они практически не смещаются из позиций, которые они занимали в беспримесном кристалле.

Список литературы

- [1] B. Bleaney, D.I.E. Ingram. Proc. Phys. Soc. **A63**, 408 (1950); B. Bleaney, K.D. Bowers. Proc. Roy. Soc. **A65**, 667 (1952).
- [2] H. Bill. Phys. Lett. **A44**, 2, 101 (1973).
- [3] М.М. Зарипов, В.А. Уланов. ФТТ **31**, 10, 251 (1989).
- [4] М.М. Зарипов, В.А. Уланов. ФТТ **31**, 10, 254 (1989).
- [5] S.K. Hoffmann, V.A. Ulanov. J. Phys.: Cond. Matter. **12**, 1855 (2000).
- [6] J.M. Baker, E.R. Davies, J.P. Hurrell. Proc. Roy. Soc. **A308**, 403 (1968).
- [7] M.V. Eremin, V.A. Ulanov, M.M. Zaripov. Appl. Magn. Res. **14**, 446 (1998).