

Метод оценки локальных искажений решетки вблизи магнитного иона на основе параметров лигандного сверхтонкого взаимодействия: Ce^{3+} в гомологическом ряду флюорита

© Ц.А. Гавашели, Д.М. Дараселия, Д.Л. Джапаридзе, Р.И. Мирианашвили, О.В. Ромелашвили, Т.И. Санадзе

Тбилисский государственный университет,
380028 Тбилиси, Грузия

E-mail: annrom@hotmail.com

(Поступила в Редакцию 31 мая 2001 г.
В окончательной редакции 1 ноября 2001 г.)

Предлагается метод оценки локальных искажений решетки вблизи парамагнитного центра с помощью параметров, получаемых из экспериментальных тензоров лигандного сверхтонкого взаимодействия с окружающими ядрами посредством несложной математической процедуры. В общем случае тензор с девятью независимыми компонентами однозначно сводится к девяти независимым параметрам, характеризующим сверхтонкое взаимодействие: изотропная часть, отклонения от симметричности и от аксиальности, аксиальная часть, содержащая дипольный и псевдодипольный вклады, и углы, определяющие направление связи. При определенных физических допущениях с использованием указанных параметров оценены искажения первой и второй координационных сфер Ce^{3+} в гомологическом ряду CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 .

Установление реальной структуры кристаллической решетки вблизи парамагнитного центра представляет большой интерес для физики твердого тела. Прямые методы структурного анализа неприменимы при малой концентрации примеси. Поэтому для оценки искажений привлекаются косвенные методы, основанные на анализе физических параметров, зависящих от координат лигандов, таких как параметры кристаллического поля или лигандное сверхтонкое взаимодействие (ЛСТВ).

В последнем случае точно определить положение лиганда относительно магнитного иона можно, только если взаимодействие является точно-дипольным. На самом деле даже для ядер второй и более далеких координационных сфер ЛСТВ может содержать значительный недипольный вклад, обусловленный эффектами ковалентности и перекрытия. Необходимо отметить, что до сих пор не существует адекватной теории, позволяющей вычислить недипольную часть ЛСТВ и выделить, таким образом, чисто дипольный вклад. Поэтому все попытки оценки локальных искажений решетки, по существу, сводятся к манипулированию экспериментальными данными по ЛСТВ ядер первой и второй координационных сфер с целью установления его близости к дипольному значению либо выделения дипольной части взаимодействия.

Большинство известных работ посвящено исследованию редкоземельных ионов в решетках типа флюорита. Бабершке [1] впервые определил искажения кубического центра Eu^{2+} в гомологическом ряду CdF_2 , CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , используя параметры ЛСТВ первой координационной сферы, при этом ему пришлось сделать ряд существенных физических допущений, к которым в дальнейшем прибегнем и мы. Впоследствии этот же подход был использован в аналогичных центрах Tm^{2+} и Cd^{3+} в решетках ряда флюорита [2,3].

В некубических центрах из-за наличия иона-компенсатора в ближайшем окружении магнитного иона картина искажения много сложнее: магнитный ион может смещаться в сторону компенсатора, а последний может расталкивать ближайшие к нему ионы фтора. Бейкер [4] впервые определил при некоторых допущениях смещение магнитного иона и ионов фтора второй координационной сферы вокруг компенсатора, используя экспериментальные данные ДЭЯР второй координационной сферы. В дальнейшем другие авторы при исследовании искажений некубических центров редкоземельных элементов использовали тот же подход.

В случае искажений первой координационной сферы Вольф и Маркевич [5] для тетрагонального центра Yb^{3+} в CaF_2 сумели оценить направление (но не расстояние) магнитный ион-лиганд в рамках трехпараметрового представления ЛСТВ, хотя соображения симметрии диктуют пятипараметровое. Однако для такого же центра $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ этот подход не привел к успеху [6]. Совсем недавно в [7] были определены смещения ионов фтора первой координационной сферы в тригональных центрах Cd^{3+} в BaF_2 исходя из данных ЛСТВ, параметров кристаллического поля и СТВ, измеренных с помощью ДЭЯР, в тригональных и кубических центрах Cd^{3+} и Eu^{2+} в гомологическом ряду флюоритов [8,9]. Отметим, что авторам удалось решить проблему главным образом потому, что, как следует из результатов их измерений, ион-компенсатор в тригональных центрах вызывает очень малые изменения всех параметров ЛСТВ и кристаллического поля по сравнению с аналогичными кубическими центрами. Естественно, использованный подход применим только для ионов в S -состоянии.

В настоящей работе предлагается метод оценки локальных искажений решетки вблизи магнитного иона с помощью параметров, получаемых из эксперимен-

тальных тензоров ЛСТВ посредством определенной математической процедуры. Мы проиллюстрируем этот метод на примере тетрагональных центров Ce^{3+} в гомологическом ряду CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , поскольку это единственный ион, для которого существуют наиболее полные и точные экспериментальные данные по ЛСТВ.

1. Параметры ЛСТВ

Рассмотрим самый общий случай девятикомпонентного тензора ЛСТВ A_{ik} , выраженного в герцах (как это обычно принято) и записанного в системе координат электронного g -тензора. Следуя работе [10], перейдем от тензора A_{ik} к тензору $B_{ik} = hA_{ik}/(g_n\beta_n g_i\beta)$, где g_n и β_n — ядерные g -фактор и магнетон, g_i — компоненты электронного g -тензора, β — магнетон Бора. Тензор B_{ik} имеет размерность m^{-3} и отражает только величину и геометрию связи магнитный ион–лиганд, поскольку мы исключили анизотропию электронного магнитного момента. Из полученного тензора выделим изотропную часть $B_{ik}^I = (TrB_{ik}/3)\delta_{ik}$ и обозначим компоненты этого тензора как C_1 . Оставшийся тензор с нулевым шпуром разделим на симметричную B_{ik}^S и антисимметричную B_{ik}^A части

$$B_{ik}^S = (B_{ik} + B_{ki})/2 - (TrB_{ik})\delta_{ik}, \quad B_{ik}^A = (B_{ik} - B_{ki})/2.$$

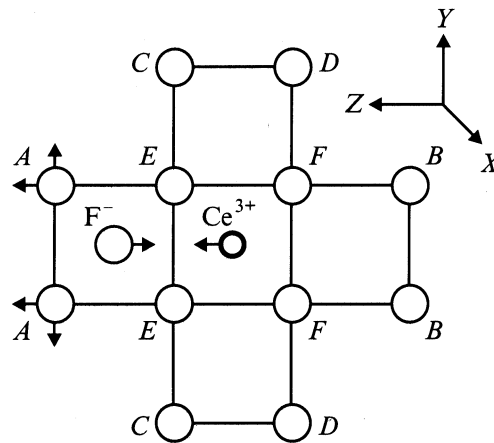
Антисимметричный тензор B_{ik}^A соответствует некоторому аксиальному вектору, длину которого мы обозначим как C_2 , а полярные углы, задающие его направление, — как θ и φ .

Тензор B_{ik}^S с нулевым шпуром поворотом системы координат приведем к диагональному виду C_{ik}^S , в результате получим три компоненты и три угла α, β, γ , характеризующие этот поворот. В данной системе выберем ось, соответствующую наибольшей положительной компоненте, и разделим полученный тензор на два аксиально-симметричных тензора с взаимно перпендикулярными аксиальными осями и нулевыми шпурами [11]

$$C_{ik}^S = C_3 \begin{vmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} + C_4 \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{vmatrix}.$$

Здесь по определению C_3 и C_4 положительны и $C_4 > C_3$. Таким образом, в общем случае девятикомпонентный тензор B_{ik} мы свели к девяти независимым параметрам: пяти углам ($\theta, \varphi, \alpha, \beta, \gamma$) и четырем величинам (C_1-C_4).

Если ЛСТВ является чисто дипольным, то $C_1 = C_2 = C_3 = 0$, $C_4 = 1/r^3$, где r — расстояние магнитный ион–ядро, а углы α, β, γ задают направление связи. Параметры C_1-C_3 полностью определяются недипольной частью тензора ЛСТВ, при этом C_1 характеризует ее изотропную часть, C_2 — отклонение от симметричности, C_3 — отклонение от аксиальности. C_4 содержит в себе дипольный и так называемый псевдодипольный ковалентный вклады. Для кубических центров параметры $C_2 = C_3 = 0$, а C_1 и C_4 аналогичны A_s и A_p . Удобство



Проекция ближайшего окружения иона Ce^{3+} на плоскость (001).

предложенного метода состоит в том, что он позволяет наглядно выделить конкретные характеристики взаимодействия, которые совершенно не видны в исходных тензорах ЛСТВ и которые позволяют сравнить данные для различных ядер друг с другом (неэквивалентность), с дипольной величиной, а также различные магнитные центры.

2. Искажения, определяемые из ЛСТВ второй координационной сферы

Проиллюстрируем применение вышеописанной методики на примере второй координационной сферы тетрагонального центра $CaF_2:Ce^{3+}$. На рисунке приведена проекция этого парамагнитного комплекса на плоскость (100). Из-за наличия иона-компенсатора 24 иона фтора второй координационной сферы делятся на четыре неэквивалентные группы: по четыре иона типа A и B и по восьми ионов типа C и D . Из соображений симметрии ЛСТВ ядер типа A и B описывается пятью независимыми компонентами, а ядер типа C и D — девятью. Бейкер [4] привел тензоры только для ядер A и B , поэтому нам пришлось заново провести более точные измерения; их результаты приведены в табл. 1. Применяя вышеописанную методику к тензорам табл. 1, мы получили соответствующие параметры ЛСТВ (табл. 2). Как видно, параметры недипольности C_1-C_3 на два порядка меньше C_4 , что позволяет считать эти тензоры чисто дипольными. Кроме того, можно отметить, что неэквивалентность ядер $A-D$ незначительна. Следует подчеркнуть, что эти свойства совершенно не видны из самих тензоров (табл. 1). Параметры C_4 дают возможность определить расстояние магнитный ион–ядро независимо для групп $A-D$. В табл. 2 приведено изменение координат ядер $A-D$ в системе XYZ с центром на магнитном ионе относительно равновесной системы координат, связанной с центром куба. Заметим, что ошибка в полученных величинах включает возможный

Таблица 1. Компоненты тензоров ЛСТВ (MHz) ядер второй координационной сферы в $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$. В скобках приводится погрешность в последней значащей цифре

Компонента	Ядро			
	A	B	C	D
A_{xx}	-0.375 (5)	-0.366 (5)	0.851 (2)	0.737 (2)
A_{xy}	0.196 (7)	0.118 (7)	0.476 (6)	0.431 (6)
A_{xz}	0.504 (20)	0.406 (20)	0.421 (10)	0.485 (10)
A_{yx}	0.196 (10)	0.118 (7)	0.476 (6)	0.431 (6)
A_{yy}	-0.375 (5)	-0.366 (5)	-0.408 (15)	-0.379 (15)
A_{yz}	0.504 (20)	0.406 (20)	0.112 (30)	0.147 (30)
A_{zx}	1.052 (10)	0.881 (10)	0.925 (20)	1.065 (20)
A_{zy}	1.052 (10)	0.881 (10)	0.246 (10)	0.323 (70)
A_{zz}	1.736 (5)	1.648 (5)	-0.954 (4)	-0.786 (5)

Таблица 2. Параметры ЛСТВ (nm^{-3}) и смещения (nm) ядер A–D второй координационной сферы $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$

Компонента	Ядро			
	A	B	C	D
C_1	0.3 (1)	0.1 (1)	0.1 (1)	0.0 (1)
C_2	0.3 (3)	0.1 (3)	0	0
C_3	0.2 (1)	0.1 (1)	0.4 (3)	0.2 (1)
C_4	11.2 (1)	9.8 (1)	11.1 (1)	10.5 (1)
θ	27.6 (3)	24.4 (4)	74.5 (4)	70.4 (4)
φ	45	45	18.3 (3)	18.6 (4)
ΔX	0.010 (2)	0.001 (2)	0.001 (2)	0.000 (3)
ΔY	0.010 (2)	0.001 (2)	0.001 (2)	0.001 (3)
ΔZ	-0.012 (2)	0.017 (2)	-0.016 (3)	0.018 (3)

вклад в C_4 недипольности в предположении, что этот вклад не превышает среднеквадратичного значения параметров C_1 – C_3 .

Легко заметить, что для ядер B, C и D (см. рисунок) в пределах ошибки $\Delta X = \Delta Y = 0$; ΔZ для групп B и D растёт, а для C — уменьшается на ту же величину. Следовательно, изменения координат можно объяснить только тем, что Ce^{3+} смещается в сторону иона-компенсатора на $\delta = 0.17(3) \text{ \AA}$, а сами ядра остаются на местах. Для ядер типа A получаем, что ион-компенсатор расталкивает их на $\varepsilon_z = 0.05(5) \text{ \AA}$ вдоль оси Z и на $\varepsilon_x = \varepsilon_y = 0.10(3) \text{ \AA}$ (учитывая симметрию центра). Бейкер [4] предполагал, что эти ядра смещаются одинаково вдоль всех трех осей, и получил величину смещения $\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_z = 0.11 \text{ \AA}$, а для смещения самого Ce^{3+} $\delta = 0.16 \text{ \AA}$. Наш результат представляется нам физически более правдоподобным, поскольку ионы Ca и F вдоль пространственных диагоналей куба плотно упакованы. В целом получаемая из параметров ЛСТВ картина искажений является более точной, чем определяемая непосредственно из экспериментальных данных, поскольку из параметра C_4 исключена, по крайней мере частично, недипольная часть взаимодействия.

3. Искажения первой координационной сферы Ce^{3+}

Мы попытались применить предлагаемую методику также к ядрам первой координационной сферы Ce^{3+} в гомологическом ряду флюоритов, поскольку некубические центры в этой области практически не исследовались. Эти ядра делятся на две неэквивалентные группы: четыре ядра типа E со стороны иона-компенсатора и четыре ядра типа F с противоположной стороны, причем их ЛСТВ описывается пятикомпонентными тензорами. Соответствующие экспериментальные данные приведены в работах [4,12,13]. Вычисленные из этих тензоров параметры ЛСТВ представлены в табл. 3. Легко заметить, что параметры C_1 – C_3 очень велики и, следовательно, C_4 содержит неизвестный и достаточно большой вклад ковалентности. Чтобы оценить искажения первой сферы, нужно каким-то образом выделить дипольную часть из C_4 .

Используя подход Бабершке, который он применил для кубических центров Eu^{2+} в ряду флюоритов [1], мы предположили, что для всех ядер первой координационной сферы недипольная часть взаимодействия в C_4 в гомологическом ряду пропорциональна среднеквадратичной мере ковалентности $[1/3(C_1^2 + C_2^2 + C_3^2)]^{1/2}$. Коэффициент пропорциональности мы получили для $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ после вычитания из C_4 дипольной части, вычисленной в предположении, что расстояние от Ce^{3+} до ядер фтора типа E со стороны компенсатора равно сумме их ионных радиусов 2.36 \AA . С учетом того, что ионные радиусы Ca^{2+} и Ce^{3+} почти совпадают, а также смещения Ce^{3+} в сторону иона-компенсатора такое предположение достаточно обосновано. Далее с

Таблица 3. Параметры ЛСТВ (C_i в nm^{-3} , θ в градусах) ядер типа E и F первой координационной сферы Ce^{3+} и иона-компенсатора

Ядро	Параметр	CaF_2	SrF_2	BaF_2
111	C_1	9.8 (1)	12.7 (1)	15.4 (1)
	C_2	22.2 (3)	23.1 (3)	26.0 (1)
	C_3	60.0 (1)	55.4 (1)	52.6 (1)
	C_4	107.0 (2)	103.2 (2)	101.2 (1)
	θ	55.1 (1)	56.9 (1)	58.5 (1)
111	C_1	8.5 (1)	7.9 (1)	7.4 (1)
	C_2	16.9 (3)	19.0 (3)	22.1 (1)
	C_3	53.1 (1)	45.8 (1)	40.7 (1)
	C_4	93.8 (2)	86.6 (2)	82.0 (1)
	θ	44.5 (1)	45.0 (1)	45.8 (1)
	R_E	0.236	0.238	0.240
	R_F	0.246	0.252	0.256
	R_0	0.236	0.250	0.268
002 (ион-компенсатор)	C_1	41.2 (1)	32.4 (1)	21.6 (1)
	C_4	64.9 (2)	59.6 (2)	52.7 (1)
	R'_{comp}	0.255 (1)	0.271 (1)	0.290 (1)
	R_{comp}	0.255 (1)	0.261 (1)	0.271 (1)

помощью полученного коэффициента для всех трех кристаллов мы выделили дипольную часть C_4 и определили расстояния R_E и R_F ядер E и F до иона Ce^{3+} . Они приведены в табл. 3, где для сравнения даются также расстояния R_0 в неискаженной решетке.

Как видно из этой таблицы, расстояния R_E очень близки к величине 2.36 \AA — сумме ионных радиусов Ce^{3+} и F . Это означает, что во всех трех решетках ионы Ce^{3+} прижаты к ионам фтора со стороны компенсатора. Расстояние R_F с противоположной стороны увеличивается (табл. 3), но гораздо меньше, чем следует из увеличения постоянной решетки. Следовательно, ядра F сдвигаются по направлению к Ce^{3+} , и этот сдвиг растет от CaF_2 к BaF_2 .

ЛСТВ иона-компенсатора из соображений симметрии описывается аксиальным тензором и сводится к двум параметрам: C_1 и C_4 . В табл. 3 приводятся расстояния R_{comp} от Ce^{3+} (с учетом его смещения) до иона-компенсатора в предположении, что последний остается в положении равновесия, что не очевидно. Если предположить, что в CaF_2 это условие выполняется, и применить ту же методику, которую мы применили для ядер первой координационной сферы, можно определить расстояние Ce^{3+} —компенсатор (R_{comp}) в решетках SrF_2 и BaF_2 . Соответствующие результаты приведены в табл. 3. Как и следовало ожидать, вследствие взаимного притяжения ион-компенсатор смещается в сторону Ce^{3+} .

Из табл. 3 ясно видна качественная картина искажения первой координационной сферы: для ядер E угол θ больше равновесной величины 54.7° , а для ядер F (с противоположной стороны) меньше. Это значит, что притяжение Ce^{3+} и иона-компенсатора „выжимает“ находящиеся между ними ионы фтора типа E , тогда как с противоположной стороны решетка сжимается. Однако величины этих углов представляются заниженными для ядер E и F , поскольку не согласуются с величиной смещения Ce^{3+} , полученной из второй координационной сферы (табл. 2). Можно предположить, что это связано с особенностью ЛСТВ иона Ce^{3+} , которая заключается в необычайно большой величине C_3 (неаксиальности взаимодействия), тем более что для других редкоземельных ионов такого несоответствия не наблюдается.

В заключение отметим, что предложенная методика перехода от экспериментально полученных тензоров ЛСТВ к соответствующим параметрам дает возможность оценки локальных искажений решетки вблизи любых парамагнитных ионов и в любых кристаллах.

Список литературы

- [1] K. Babershke. *Z. Phys.* **252**, 1 (1972).
- [2] C.H. Anderson, P. Call. *J. Stott, W. Hayes. Phys. Rev.* **B11**, 9, 3305 (1975).
- [3] J.M. Baker, T. Christidis. *J. Phys.* **C10**, 7, 1059 (1977).
- [4] J.M. Baker, E.R. Davies, J.P. Hurrell. *Proc. Roy. Soc.* **A308**, 403 (1968).
- [5] J.P. Wolfe, R.S. Markiewicz. *Phys. Rev. Lett.* **30**, 22, 1104 (1976).
- [6] B.R. McGarvey. *J. Chem. Phys.* **65**, 3, 955 (1976).
- [7] А.Д. Горлов, В.Б. Гусева, А.П. Потапов, А.И. Рокеах. *ФТТ* **43**, 3, 456 (2001).
- [8] А.Д. Горлов, А.П. Потапов. *ФТТ* **42**, 1, 49 (2000).
- [9] А.Д. Горлов, В.Б. Гусева, А.Ю. Захаров, А.Е. Никифоров, А.И. Рокеах, В.А. Чернышев, С.Ю. Шашкин. *ФТТ* **40**, 12, 2172 (1998).
- [10] Т.И. Санадзе, Г.Р. Хуцишвили. В кн.: Проблемы магнитного резонанса. Наука, М. (1978). С. 206–225.
- [11] А. Керрингтон, Э. Мак-Лечлан. *Магнитный резонанс и его применение в химии.* Мир, М. (1970). С. 447.
- [12] V.G. Berulava, R.I. Mirianashvili. *Phys. Stat. Sol. (b)* **127**, K69 (1985).
- [13] Р.П. Ахаладзе, Р.И. Мирианашвили, Т.И. Санадзе. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **47**, 12, 2319 (1983).