

Спин-спиновое взаимодействие ионов  $Ni^{2+}$  в  $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ 

© И.М. Крыгин, А.Д. Прохоров

Донецкий физико-технический институт Академии наук Украины,  
340114 Донецк, Украина

E-mail: prohorov@pr.fti.ac.donetsk.ua

(Поступила в Редакцию 1 февраля 1999 г.)

На частоте 36 GHz при температуре 4.2 K проведено экспериментальное исследование угловых зависимостей спектра электронного парамагнитного резонанса ионов  $1\% Ni^{2+}$  в матрице  $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ . Кроме основного спектра одиночного иона наблюдается спектр взаимодействующих пар ионов  $Ni^{2+}$ , расположенных в первой ( $nn$ ) и второй ( $2n$ ) координационных сферах, связанных помимо магнитного диполь-дипольного взаимодействия изотропным обменом:  $J_{nn} = (-197 \pm 1) \cdot 10^{-4}$ ,  $J_{2n\alpha} = (-5 \pm 1) \cdot 10^{-4}$  и  $J_{2n\beta} = (3 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . В спектре также присутствуют сравнимые по интенсивности со спектром пар линии других одиночных ионов  $Ni^{2+}$ , имеющие иное начальное расщепление  $D$ . Обнаружены низкосимметричные искажения кристаллического поля, вызванные парой рядом расположенных примесных ионов. Показано, что ранее предложенная трактовка является ошибочной.

При исследовании методом ЭПР взаимодействующей пары ионов весьма важно, чтобы величина спин-спинового взаимодействия (ССВ) была достаточно мала по сравнению с измерительным квантом. В этом случае появляется возможность извлечь из спектра максимально возможную информацию об ССВ. Первым объектом, в котором был экспериментально обнаружен спектр такого сорта пар, был  $Ni^{2+} : ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$  [1]. В дальнейшем [2] была дана подробная трактовка спектра, согласно которой в спектре присутствуют линии от трех типов пар, у которых взаимодействующие ионы расположены в первой ( $nn$ ), второй ( $2n$ ) и третьей ( $3n$ ) конфигурационных сферах и связаны лишь изотропным обменом, составляющим соответственно  $-300 \cdot 10^{-4}$ ,  $+130 \cdot 10^{-4}$  и  $-121 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Позднее с использованием предложенной трактовки спектра методом ЭПР исследовалось влияние всестороннего сжатия на это же вещество [3–7], сделан вывод, что для  $nn$  пары изотропное обменное взаимодействие  $J$  зависит от межионного расстояния как  $J = -5.81 \cdot 10^{21} \exp(-8.55R)$ . Из наличия ссылок в более поздних работах можно сделать вывод о том, что взаимодействие ионов никеля во фторосиликатах только посредством изотропного обмена считается доказанным фактом.

Отметим следующие противоречия, касающиеся в основном работы [2] как основополагающей.

1) Изучение спектра ЭПР пар  $Ni^{2+} : ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$  проводилось только в одной ориентации:  $H_0 \parallel C_3$ , когда спектр поглощения максимально упрощен. Однако в этом случае, без исследования угловой зависимости, делать вывод о наличии только изотропного взаимодействия весьма рискованно.

2) Между двумя магнитными диполями, которыми являются исследуемые ионы, всегда имеет место магнитное диполь-дипольное взаимодействие (MDD), которое не принято во внимание "так как структура фторосиликата никеля очень близка к кубической" [2]. Действительно, при изотропном  $g$ , что имеет место для

$Ni^{2+} : ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ , MDD полностью анизотропно и в магнитоконцентрированных веществах с кубической структурой не вносит вклада в макроскопические магнитные свойства. Но при исследовании изолированной пары магнитных диполей неучет MDD может привести к ложным выводам.

3) Из [2] следует, что параметр начального расщепления  $D$  пар отличается от  $D$  одиночного иона ( $D_1$ ). А именно для  $nn$  пары  $D_{nn}$  на 2.5% больше,  $D_{2n}$  на 1.5% меньше, а  $D_{3n}$  меньше на 7.8%, чем  $D_1$ . Естественно, что пара рядом расположенных примесных ионов может вызвать более сильные локальные искажения матрицы, чем одиночный ион, поэтому  $D$ , описывающее кристаллическое поле, может быть различным для одиночного и пары ионов. При этом чем больше расстояние между примесными ионами, тем меньше должно быть различие между  $D$  одиночного и пары ионов. В связи с этим вызывает недоумение столь большое различие между  $D_1$  и  $D_{3n}$ .

4) Из рис. 2 работы [6] следует, что при давлении в 10 kbar различие между  $D_1$  и  $D$  пар составляет уже +13%, -75% (!) и +22% для  $nn$ ,  $2n$  и  $3n$  пар соответственно, что вызывает большие сомнения в истинности интерпретации экспериментального спектра.

5) Зависимость температуры Кюри от давления, предсказанная на основании [6], даже по знаку не совпадает с полученной экспериментально [8].

Перечисленные, а также не меньшее количество не приведенных причин, дают основание усомниться в истинности принятой трактовки спектра пар  $Ni^{2+} : ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ , данная работа посвящена более углубленному исследованию этого же вещества.

## 1. Теория

Пространственная группа симметрии фторосиликата цинка  $R\bar{3}$ . Поскольку на ион  $Ni^{2+}$  действует октаэдрическое кубическое поле с тригональной компонентой, то

нижними энергетическими уровнями являются спиновый дублет и синглет. В этом случае гамильтониан одиночного иона (эффективный спин  $S = 1$ ) при изотропном  $g$  можно записать в виде

$$\hat{H} = g\beta(\mathbf{H}\hat{S}) + B_2^0 O_2^0, \quad (1)$$

где первый член описывает взаимодействие спина с внешним магнитным полем, а второй — с аксиальной компонентой кристаллического поля  $D = 3B_2^0$ . В соответствии с (1), когда магнитное поле параллельно оси  $C_3$  и измерительный квант достаточно велик, спектр поглощения должен состоять из двух линий тонкой структуры, соответствующих переходам между состояниями  $|1\rangle \leftrightarrow |0\rangle$  и  $|-1\rangle \leftrightarrow |0\rangle$ . В иных ориентациях зеемановское взаимодействие смешивает состояния  $|+1\rangle$ ,  $|0\rangle$  и  $|-1\rangle$ , поэтому в "половинных" полях должен наблюдаться "запрещенный" переход.

Гамильтониан пары взаимодействующих ионов можно записать в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_{12}, \quad (2)$$

где  $\hat{H}_1$  и  $\hat{H}_2$  — гамильтонианы 1-го и 2-го одиночных ионов,  $\hat{H}_{12}$  — гамильтониан взаимодействия. Учитывая, что в данном случае взаимодействуют одинаковые ионы, а также то, что пара рядом расположенных примесных ионов может вызвать локальные искажения элементарной ячейки, то в отличие от приведенного в [2] для описания спектра пар имеет смысл использовать гамильтониан, учитывающий достаточно низкосимметричные компоненты кристаллического поля

$$\hat{H}_1 = \hat{H}_2 = g\beta(\mathbf{H}\hat{S}) + B_2^0 O_2^0 + B_2^1 O_2^1 + B_2^2 O_2^2 + C_2^1 \Omega_2^1 + C_2^2 \Omega_2^2. \quad (3)$$

Используя обобщенные спиновые операторы  $O_n^m$  феноменологически гамильтониан спин-спинового взаимодействия  $\hat{H}_{12}$  в общем виде можно записать как

$$\hat{H}_{12} = \sum O_n^m P_{nq}^{ml} O_q^l, \quad (4)$$

где суммирование идет по индексам  $n, m, q, l$ ;  $m$  изменяется от  $-n$  до  $n$ ,  $l$  — от  $-q$  до  $q$ . Для спина  $S = 1$  отличными от нуля являются только матричные элементы операторов  $O_1^m$  и  $O_2^m$ , в связи с чем (4) упрощается

$$\hat{H}_{12} = \sum O_1^m P_{11}^{ml} O_1^l + \sum O_2^m P_{22}^{ml} O_2^l + \sum O_1^m P_{12}^{ml} O_2^l + \sum O_2^m P_{21}^{ml} O_1^l \quad (5)$$

Но и в этом случае остается 64 независимых параметра  $P_{nq}^{ml}$ , что слишком много для описания экспериментальных результатов.

Основной вклад в спин-спиновое взаимодействие следует ожидать от слагаемых, линейных по спину, поэтому

ограничимся первым членом в выражении (5). Учитывая, что  $O_1^{-1} = S_-$ ,  $O_1^{+1} = S_+$ ,  $O_1^0 = S_z$ , его можно записать как

$$\sum O_1^m P_{11}^{ml} O_1^l = \hat{S}_1 L_{12} \hat{S}_2, \quad (6)$$

где нижние индексы в правой части нумеруют ионы. Тензор  $L_{12}$  спин-спинового взаимодействия в свою очередь можно разложить на изотропную  $J$ , анизотропную  $A_{12}$  и билинейную  $Q_{12}$  части спин-спинового взаимодействия

$$L_{12} = K_{12} + Q_{12} = J + A_{12} + Q_{12}; \quad Sp A_{12} = 0, \quad (7)$$

где  $J$  — константа,  $A_{12}$  — симметричный,  $Q_{12}$  — антисимметричный тензоры. Последний известен также, как "вектор Дзялошинского"  $\mathbf{D}$  с компонентами:  $D_x = Q_{yz}$ ,  $D_y = Q_{xz}$ ,  $D_z = Q_{xy}$ . Пренебрегая остальными членами (5), в данной работе спин-спиновое взаимодействие мы описывали гамильтонианом

$$\hat{H}_{12} = \hat{S}_1 L_{12} \hat{S}_2. \quad (8)$$

Вклад в  $L_{12}$  могут давать различные механизмы спин-спинового взаимодействия, в том числе обмен ( $Ex$ ) и MDD, из которых с достаточной степенью точности можно вычислить лишь последний.

Гамильтониан, описывающий MDD в случае взаимодействия двух одинаковых ионов с изотропным  $g$ , можно записать в виде [9]

$$\hat{H}^{MDD} = \beta^2 R^{-3} g^2 \left\{ (1 - 3l^2) \hat{S}_{1x} \hat{S}_{2x} + (1 - 3m^2) \hat{S}_{1y} \hat{S}_{2y} + (1 - 3n^2) \hat{S}_{1z} \hat{S}_{2z} - 3lm(\hat{S}_{1x} \hat{S}_{2y} + \hat{S}_{1y} \hat{S}_{2x}) - 3mn(\hat{S}_{1y} \hat{S}_{2z} + \hat{S}_{1z} \hat{S}_{2y}) - 3nl(\hat{S}_{1z} \hat{S}_{2x} + \hat{S}_{1x} \hat{S}_{2z}) \right\}, \quad (9)$$

где  $R$  — межионное расстояние,  $l, m, n$  — направляющие косинусы линии взаимодействия.

В кубическом кристалле ион, находящийся в вершине куба, имеет шесть ближайших соседей ( $nm$ -пар), линиями взаимодействия которых являются ребра куба, двенадцать соседей — во второй координационной сфере ( $2n$ -пар) с линиями взаимодействия, совпадающими с диагоналями граней, и восемь соседей — в третьей координационной сфере ( $3n$ -пар), где линии взаимодействия совпадают с пространственными диагоналями. В исследуемом веществе куб сжат вдоль одной из пространственных диагоналей (ось  $C_3$  кристалла), в связи с чем некоторые пары становятся неэквивалентными. А именно у половины  $2n$  пар линия взаимодействия не лежит в плоскости  $xy$  ( $2n\alpha$ -пары) и сжатие элементарной ячейки приводит к изменению угла связи и укорочению межионного расстояния по сравнению с  $2n\beta$ -парами, у которых линия взаимодействия лежит в плоскости  $xy$ . Аналогичная картина наблюдается для  $3n$ -пар.

Из рентгеноструктурных исследований [10] следует, что для  $NiSiF_6 \cdot 6H_2O$  (100% замещение) постоянная решетки  $d = 6.21 \text{ \AA}$ , ромбоэдрический угол  $\alpha = 96.30^\circ$ ;

Таблица 1. Межионные расстояния и углы связи для различных типов пар

Тип пары	$R, \text{Å}$	$\theta, \text{град}$	$\varphi, \text{град}$	$K_{xx}^{MDD}$	$K_{yy}^{MDD}$	$K_{zz}^{MDD}$	$K_{yz}^{MDD}$	Количество центров
$nn$	$6.24 \pm 0.03$	$59.26 \pm 0.1$	0, 120, -120	$-107.8 \pm 1.9$	$88.6 \pm 1.3$	$19.2 \pm 1.0$	$-116.8 \pm 1.5$	3
$2n\alpha$	$8.33 \pm 0.05$	$40.06 \pm 0.11$	60, -60, 180	$-8.49 \pm 0.89$	$37.2 \pm 0.67$	$-28.7 \pm 0.22$	$-54.87 \pm 1.12$	3
$2n\beta$	$9.29 \pm 0.04$	90	30, 90, 150	$-53.72 \pm 0.62$	$26.86 \pm 0.31$	$26.86 \pm 0.31$	0	3
$3n\alpha$	$9.57 \pm 0.07$	0	—	$24.58 \pm 0.56$	$24.58 \pm 0.56$	$-49.2 \pm 1.11$	0	1
$3n\beta$	$11.19 \pm 0.05$	$73.44 \pm 0.06$	60, 120, 240	$26.98 \pm 0.36$	$15.36 \pm 0.19$	$11.62 \pm 0.17$	$-12.59 \pm 0.12$	3

Примечание. В последнем столбце приведено количество магнитонэквивалентных центров. Отличные от нуля параметры тензора  $K^{MDD}$  вычислены для  $g = 2.23$  и приведены в единицах  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

для  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (чистая матрица)  $d = 6.27 \text{ Å}$ ,  $\alpha = 96.08^\circ$ . Естественно предположить, что для элементарной ячейки, искаженной парой примесных ионов,  $d$  и  $\alpha$  не будут выходить за эти пределы, т.е. для пар ионов  $\text{Ni}^{2+}:\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $d = 6.24 \pm 0.03 \text{ Å}$ ,  $\alpha = 96.20^\circ \pm 0.12^\circ$ . Исходя из этого в табл. 1 представлены вычисленные межионные расстояния  $R$  и углы связи для различных типов пар. Ось  $z$  лабораторной системы координат (ЛСК) совпадает с осью  $C_3$  кристалла, а линия взаимодействия одной из  $nn$ -пар лежит в плоскости  $xz$  ЛСК.

Расчет вклада MDD в тензор  $K_{12}$  производился в соответствии с (9) в собственной системе координат (ССК) для каждого типа пар, а именно: ось  $z$  совпадает с осью  $C_3$  кристалла, а линия взаимодействия соответствующей пары ионов лежит в плоскости  $xz$  ССК, поэтому для всех типов пар не приведенные в табл. 1 параметры  $K_{xy}$  и  $K_{yz}$  равны нулю.

Из табл. 1 следует, что MDD вносит сравнимый с результатами [2], вклад в спин-спиновое взаимодействие и пренебрегать этим механизмом нельзя. Из табл. 1 также следует, что если в спектре ЭПР  $\text{Ni}^{2+}:\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  действительно наблюдаются спектры от всех трех типов пар ( $nn$ ,  $2n\alpha$ ,  $2n\beta$ ,  $3n\alpha$  и  $3n\beta$ ), то в параллельной ориентации ( $\mathbf{H}_0 \parallel C_3$ ) должно наблюдаться пять групп линий, по одной от каждого типа пар. При отклонении внешнего магнитного поля от  $C_3$  каждая из них, за исключением принадлежащей  $3n\alpha$ -паре, должна расщепиться на 3.

Спектр дополнительно может усложниться по следующей причине. В исследуемом веществе каждый парамагнитный ион окружен водным октаэдром, поэтому ионы должны взаимодействовать посредством косвенного обмена. Согласно [10], октаэдры могут быть расположены двумя способами и если это может привести к изменению величины суперобмена, то количество групп должно удвоиться.

## 2. Эксперимент

Исследования проводились на радиоспектрометре с длиной волны 8 mm при атмосферном давлении и температуре 4.2 K. В качестве образцов использовались

выращенные из водного раствора при понижении температуры те же монокристаллы  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с примесью 1%  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , которые ранее использовались авторами работ [3–7].

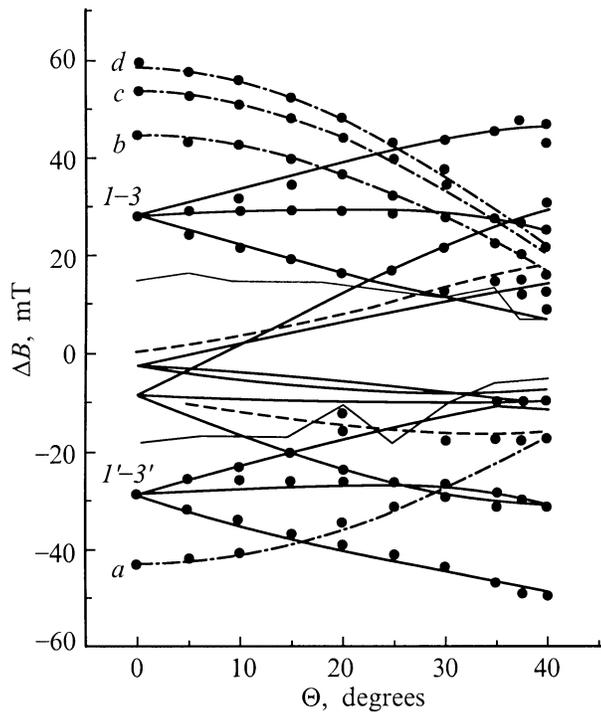
В соответствии с (1) при произвольном направлении внешнего магнитного поля и симметрично относительно значения, соответствующего  $g = 2.23$ , в спектре наблюдаются две линии тонкой структуры одиночного иона (основные разрешенные линии), шириной  $\approx 5 \text{ mT}$  по точкам максимальной крутизны. Основные разрешенные линии сопровождаются сателлитами вдвое меньшей ширины и на два порядка меньшей интенсивности. В более низких полях наблюдается менее интенсивная "запрещенная" линия (основная запрещенная линия) шириной  $\approx 1.2 \text{ mT}$ , полностью исчезающая при  $\mathbf{H}_0 \parallel C_3$ , что указывает на отсутствие в кристаллическом поле одиночного иона более низкосимметричных членов, чем приведенные в (1). Основная запрещенная линия также окружена сателлитами, но такой же ширины. Кроме того, сателлиты основной запрещенной линии не исчезают при  $\mathbf{H}_0 \parallel C_3$ , что подтверждает предположение о индуцировании достаточно низкосимметричных компонент кристаллического поля парой примесных ионов.

На рис. 1 точками представлено измеренное в плоскости  $xz$  ЛСК положение сателлитов относительно низкополевой основной разрешенной линии, из которого следует, что в спектре разрешенных переходов присутствуют два сорта сателлитов с принципиально отличающейся угловой зависимостью. А именно часть из них ( $I-3$  и  $I'-3'$ ) при отвороте от  $\theta = 0$  расщепляется на три, другая часть ( $a, b, c$  и  $d$ ), не расщепляется, стремится к основной линии, подчиняясь одной и той же эмпирически полученной угловой зависимости, в соответствии с которой на рис. 1 проведены кривые, соединяющие соответствующие экспериментальные точки

$$\Delta H_i = A_i(3 \cos^2 \theta - 1), \quad (10)$$

где  $\Delta H_i$  — расстояние от основной линии до  $i$ -го сателлита ( $i = a, b, c, d$ ),  $A_i$  — константы.

Чтобы разобраться в столь сложной угловой зависимости, необходимо проведение дополнительных исследований. Если учесть, что линии спектра запрещенных переходов существенно уже и меньше маскируются друг

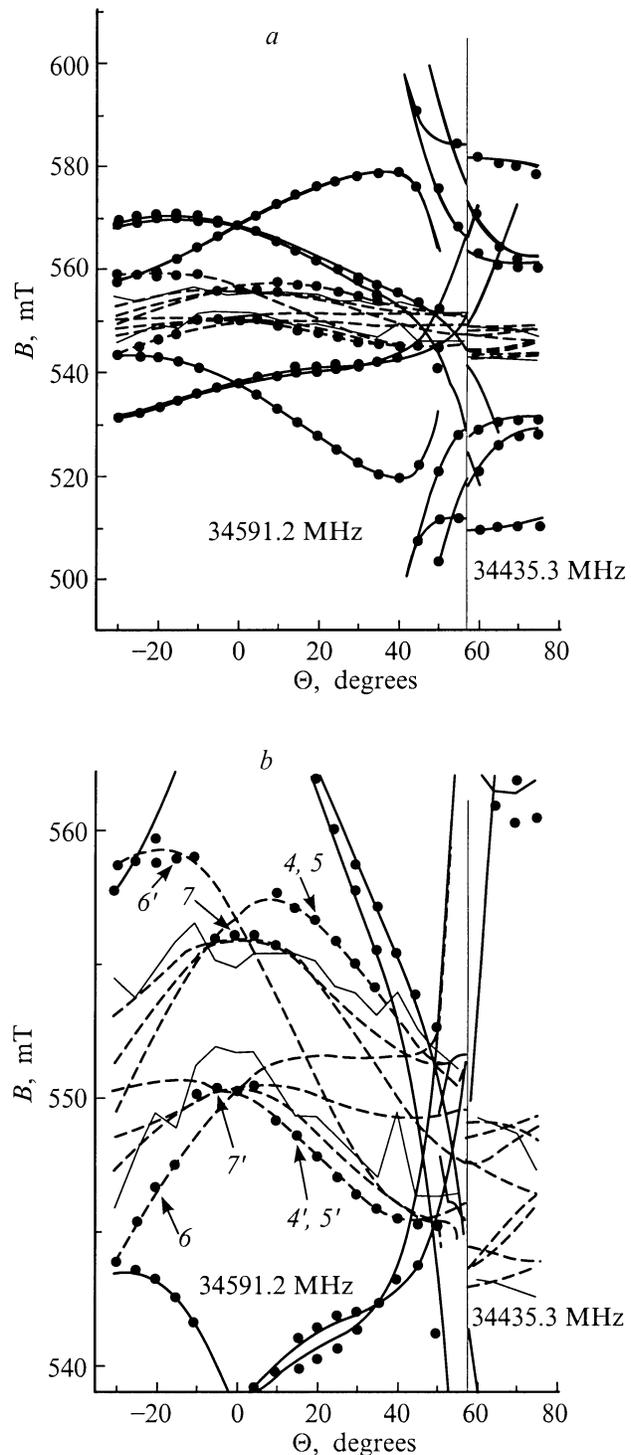


**Рис. 1.** Положение спутников относительно низкополевой основной разрешенной линии в плоскости  $xz$  ЛСК. Точки — эксперимент, кривые — расчет: сплошные ( $nn$ -пары) и пунктирные ( $2n$ -пары) линии — по данным табл. 2 и выражению (2); штрих-пунктирные (одиночные ионы) — согласно (10). Для  $2n$ -пар представлены только те кривые, которые хоть в каком-то диапазоне углов выходят из зоны, закрытой основной линией. Тонкие ломаные линии ограничивают область, замаскированную основной линией спектра поглощения.  $T = 4.2\text{ K}$ ,  $\nu = 34\,500\text{ MHz}$ .

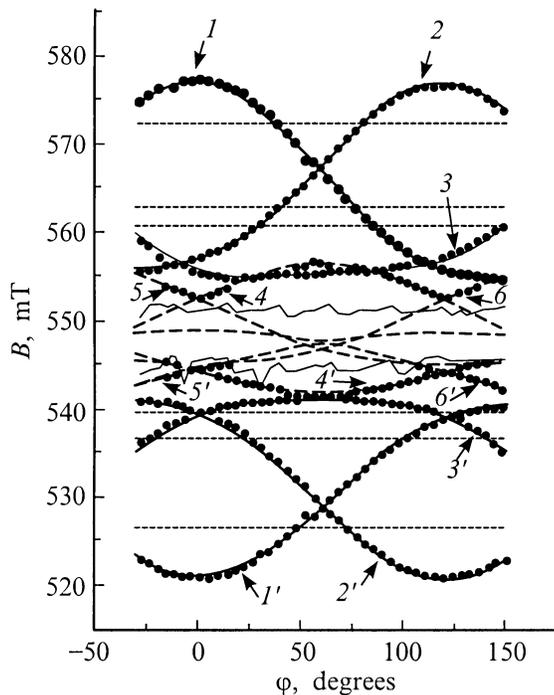
другом и основной линией, то их исследование должно быть достаточно плодотворно для этих целей. Наиболее информативным и наглядным явилось бы исследование угловой зависимости спектра в конусе относительно оси  $C_3$ . В этом случае, если в спектре действительно присутствуют линии от всех типов пар, следует ожидать такую картину: спектр  $nn$ -пар ( $nn$ -спектр) представлен тремя группами линий, экстремумы угловой зависимости которых в соответствии с направлениями линий взаимодействия разнесены на  $120^\circ$  относительно друг друга;  $2n\alpha$ -спектр также представляет собой розетку из трех групп линий, разнесенных по углу на  $120^\circ$  и отвернутую относительно розетки  $nn$ -спектра на  $60^\circ$ ; розетку с удвоенным количеством лепестков и отвернутую на  $30^\circ$  от  $nn$ -спектра, следует ожидать от  $2n\beta$ -пар; положение линий спектра  $3n\alpha$ -пары не зависит от угла  $\theta$ , а количество и направление лепестков розеток  $3n\beta$ - и  $2n\alpha$ -пар должно совпадать друг с другом, кроме этого, от  $nn$ -спектра следует ожидать максимального размаха по полю, а от  $3n$  — минимального.

Из рис. 2, *a* и *b*, где точками приведена экспериментально полученная угловая зависимость запрещенных

переходов в плоскости  $xz$  следует, что для образующей конуса оптимальным является угол  $\theta$ , лежащий в диапазоне  $20^\circ$ – $40^\circ$ , при котором линии спектра пар достаточно далеко разнесены и в минимальной степени маскируются друг другом и основной линией.



**Рис. 2.** *a* — угловая зависимость спектра "запрещенных" переходов в плоскости  $xz$  ЛСК. Комментарии аналогичны рис. 1; *b* — центральная часть рис. 2, *a* в увеличенном масштабе по полю. Комментарии аналогичны рис. 1.



**Рис. 3.** Угловая зависимость спектра запрещенных переходов в конусе  $\theta = 29.5^\circ$ . Точечные линии — угловая зависимость спектра  $nn$ ,  $2n$  и  $3n$ -пар, вычисленная согласно результатам работы [2].  $\nu = 34\,462.3$  МГц. Остальные комментарии аналогичны рис. 1.

На рис. 3 точками показаны результаты экспериментального исследования спектра запрещенных переходов в конусе  $\theta = 29.5^\circ$ . Исходя из приведенных выше рассуждений, есть основания предположить, что точки  $I$  и  $I'$ ,  $2$  и  $2'$ ,  $3$  и  $3'$  (группа I) относятся к  $nn$ -, а точки  $4$  и  $4'$ ,  $5$  и  $5'$ ,  $6$  и  $6'$  (группа II) — к  $2n\alpha$ -спектрам; спектры от  $2n\beta$ -,  $3n\alpha$ - и  $3n\beta$ -пар отсутствуют. Отсутствуют также линии, аналогичные линиям  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  в спектре разрешенных переходов (рис. 1).

### 3. Обработка результатов наблюдений

Поскольку гамильтониан (2) в общем виде не диагонализуется, была составлена программа для ЭВМ, позволяющая для спектров запрещенных и разрешенных переходов как моделировать спектр поглощения на основе вводимых параметров спинового гамильтониана, так и находить методом наименьших квадратов находить параметры этого же гамильтониана на основе вводимых экспериментальных спектров (до 50 одновременно).

**3.1. Запрещенные переходы.** При моделировании угловых зависимостей, приведенных на рис. 2 и 3, в предположении, что пара ионов, взаимодействующая только посредством MDD, находится в таком же кристаллическом поле, как одиночный ион, оказалось, что в этом случае для любого типа пар спектр ЭПР должен состоять

из четырех линий, две из которых слабо расщеплены и в реальном спектре должны быть замаскированы линией спектра одиночного иона. При этом для  $3n$ -пар должны быть замаскированы все четыре линии, за исключением спектра  $3n\alpha$ -пар в области  $\theta < 20^\circ$  в спектре запрещенных переходов; точки группы II довольно близки к расчету для  $2n\alpha$ -спектра, а  $7$  и  $7'$  (рис. 2,  $b$ ) — для  $2n\beta$ ; точки группы I даже качественно не согласуются с результатами расчета для  $nn$ -пар.

Ситуацию удалось кардинально улучшить, введя в рассмотрение изотропное ССВ и более низкосимметричные параметры кристаллического поля ( $B_2^1$  для  $2n$ ,  $B_2^1$ ,  $C_2^1$  и  $C_2^2$  для  $nn$ -пар). Остальные параметры гамильтониана (2) значимо не влияют на согласие расчета с экспериментом. Результаты представлены в табл. 2, а все кривые, соединяющие экспериментальные точки на рис. 2 и 3, получены на их основе. На рис. 3, на котором это наиболее наглядно, приведены также результаты расчетов по выводам работы [2]. Полное несогласие с экспериментом демонстрирует их ошибочность.

**3.2. Разрешенные переходы.** Полученные результаты позволяют произвести идентификацию спектра разрешенных переходов, а так как последний существенно чувствительнее к величине параметров (2), то и получить более точную информацию. Однако это оказалось возможным только для ближайшей пары взаимодействующих ионов, так как спектр  $3n$ - и  $2n$ -пар в исследуемом диапазоне углов полностью или почти полностью скрыт основной линией. Результаты минимизации представлены в табл. 2, а все кривые, за исключением  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$ , получены согласно этим результатам. Следует отметить, что в экспериментальном спектре слишком мало точек для статистической обработки данных для  $2n$ -пар, поэтому доверительный интервал не указан.

## 4. Обсуждение

**4.1. Спектр одиночных ионов.** В спектре разрешенных переходов присутствуют сателлиты  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ , угловая зависимость которых принципиально отлична от линий, идентифицированных как спектр пар. В спектре запрещенных переходов все линии идентифицированы и аналога линиям  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  нет. Какова же их природа?

Если на одиночный ион с эффективным спином  $S = 1$  воздействует кристаллическое поле с аксиальной компонентой  $D_1$ , то при достаточно большом кванте с точностью до членов  $D_1^2/h\nu$  угловую зависимость расстояния  $\Delta H$  между линиями спектра разрешенных переходов можно описать выражением (10), приняв  $A_i = D_1$ . Если в том же образце имеются такие же парамагнитные ионы, но на которые действует кристаллическое поле  $D_2$ , то в спектре будут присутствовать линии от обоих спектров. При этом расстояние между низкополевыми (или высокополевыми) линиями будет так же описываться выражением (10), где  $A_i = D_1 - D_2$ . С другой стороны, положение линии запрещенного перехода с приведенной

**Таблица 2.** Параметры гамильтониана (2), полученные для различных типов пар ионов  $Ni^{2+} : ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ 

Параметр	$nm$	$2n\alpha$	$2n\beta$
Запрещенные переходы. Плоскость $xz$			
$g$	$2.232 \pm 0.002$	$2.231 \pm 0.003$	$2.233 \pm 0.003$
$3B_2^0$	$-1384 \pm 32$	$-1356 \pm 87$	$-1342 \pm 361$
$B_2^1$	$189 \pm 37$	$-167 \pm 146$	—
$C_2^1$	$-105 \pm 41$	—	—
$C_2^2$	$83 \pm 28$	—	—
$J$	$-194 \pm 3$	$-6 \pm 2$	$3 \pm 2$
Запрещенные переходы. Конус $\theta = 29.5^\circ$			
$g$	$2.2321 \pm 0.0003$	$2.2319 \pm 0.0003$	спектр замаскирован основной линией
$3B_2^0$	$-1375 \pm 16$	$-1352 \pm 17$	
$B_2^1$	$81 \pm 31$	$-266 \pm 55$	
$C_2^1$	$-98 \pm 30$	—	
$C_2^2$	$37 \pm 54$	—	
$J$	$-198 \pm 1$	$-5 \pm 1$	
Разрешенные переходы. Плоскость $xz$			
$g$	$2.2299 \pm 0.0001$	$2.2319$	$2.2319$
$3B_2^0$	$-1398.1 \pm 0.5$	$-1372$	$-1372$
$B_2^1$	$155 \pm 3$	$-230$	$-230$
$C_2^1$	$-177 \pm 3$	—	—
$C_2^2$	—	—	—
$J$	$-197 \pm 1$	$-5$	$3$

Примечание. Энергетические величины в единицах  $10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Неприведенные параметры незначимы. Дипольный вклад приведен в табл. 1. Доверительные интервалы вычислены на уровне надежности 0.95.

выше точностью не зависит от  $D$ , поэтому если линии  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  происходят от одиночных ионов, отличающихся величиной  $D$ , то в спектре запрещенных переходов они должны отсутствовать из-за наложения друг на друга, что и наблюдается в эксперименте. Наконец, исследование угловой зависимости разрешенных переходов, снятой в конусе  $\theta = 40^\circ$ , показало независимость положения рассматриваемых сплитов от угла  $\varphi$ . Приведенных фактов вполне достаточно для утверждения, что эти сплиты, ошибочно идентифицированные авторами работы [2] как линии спектра пар, являются линиями спектра одиночных ионов с  $D$ , равными соответственно  $-1789 \cdot 10^{-4}$ ,  $-873 \cdot 10^{-4}$ ,  $-781 \cdot 10^{-4}$  и  $-732 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Отметим, что своим происхождением эти спектры обязаны не сродку монокристаллов достаточно малого объема, так как этому противоречит как наличие центра с  $D = -1789 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ , так и независимость положения линий спектра от  $\varphi$ , а свойственно самому монокристаллу. И даже такое, казалось бы, несущественное воздействие как дейтерирование приводит к потере этого свойства: в спектре пар ионов  $Ni^{2+} : ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$  [3] эти линии отсутствуют.

Спектр ЭПР  $Ni^{2+} : ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$  весьма чувствителен к всестороннему сжатию и в диапазоне давлений от 0 до 4 кбар начальное расщепление зависит от давления как  $D = (849.46P - 1342) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  [4], в связи с чем наблюдаемые величины  $D$  могут реализоваться

при наличии в монокристалле локальных областей, находящихся под давлением — 526, 549, 660 и 718 atm соответственно. Если это так, то почему эти области имеют четкие границы, ведь ширина линий этого спектра такая же, как ширина линий спектра пар? Далее, объем этих областей, отражающийся в интенсивности линий спектра, должен падать с отклонением от нормального давления. Качественно это проявляется в интенсивности линий: 4 : 15 : 13 : 1 соответственно, однако количественных выводов сделать невозможно. Наконец, как следует из рис. 1, количество и положение этих линий не совсем совпадает с обнаруженным в [2]. Однако ответ на эти и другие вопросы требует дополнительных исследований, не входящих в круг нашей задачи.

4.2. С п е к т р п а р. При вычислении доверительных интервалов, приведенных в табл. 2, не учитывалась неточность установки углов при проведении эксперимента, а использовалось только отклонение экспериментальных точек от расчетной кривой, поэтому не удивительно, что несовпадение некоторых данных для параметров кристаллического поля, полученных из различных угловых зависимостей, выходит за рамки доверительных интервалов. Тем не менее эти результаты позволяют сделать определенные выводы. Из табл. 2 явно прослеживается, что близко расположенные примесные ионы ( $nm$ -пара) вызывают существенные искажения кристаллического поля, проявляющиеся в увеличении  $B_2^0$  и появлению низ-

косимметричных членов. Интересно отметить, что при этом для всех типов пар отсутствует член  $B_2^2$ , известный как "параметр ромбичности". По мере удаления ионов друг от друга ( $2n$ -пара) искажения падают, и для весьма разнесенных ионов  $3n$ -пары вряд ли следует ожидать сколь-нибудь значительного отличия от параметров кристаллического поля одиночного иона. Далее, с ростом межионного расстояния от 6.24 Å для  $nm$ -пар до 8.33 Å для  $2n\alpha$ -пар (в 1.33 раза) недипольная часть спин-спинового взаимодействия, представленная только изотропным взаимодействием, уменьшается по абсолютной величине от  $(-197 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  до  $(-5 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ , т.е. почти в 40 раз, хотя это сравнение не совсем корректно, так как при этом изменяются также углы связи. Недипольная часть продолжает уменьшаться от  $2n\alpha$  до  $2n\beta$  (9.29 Å) пар, но уже существенно медленнее и меняет знак.

Исходя из вышесказанного, можно сделать два предположения о причинах отсутствия в эксперименте спектра  $3n\alpha$ -пар.

1) Из-за отсутствия в кристаллическом поле низкосимметричных компонент в той области углов ( $\theta < 20^\circ$ ), где спектр мог бы наблюдаться, мала вероятность перехода и спектр не обнаруживается из-за малой интенсивности линий; из-за большого межионного расстояния взаимодействие между ионами осуществляется практически только посредством MDD ( $J_{3n} = 0$ ).

2) Поскольку на величину суперобмена существенное влияние оказывает не только межионное расстояние, но и угол связи, то, помимо MDD, ионы связаны изотропным обменом  $J_{3n\alpha} = (18 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ , при этом как показывает расчет, линии спектра совпадают с точками 7 и 7' (рис. 2, б) или маскируются основной линией при большей величине  $J$ .

Из имеющихся экспериментальных результатов однозначного вывода о величине недипольной части взаимодействия  $3n$ -пар сделать невозможно, но доказанным можно считать следующее.

1) На спектр ЭПР взаимодействующих пар ионов  $\text{Ni}^{2+} : \text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  существенное влияние оказывает магнитное диполь-дипольное взаимодействие.

2) Основной вклад в недипольную часть взаимодействия дает изотропный обмен, величина которого составляет:  $J_{nm} = (-197 \pm 1) 10^{-4}$ ,  $J_{2n\alpha} = (-5 \pm 1) 10^{-4}$  и  $J_{2n\beta} = (3 \pm 2) 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  и не зависит от расположения водного октаэдра. Вклад других механизмов пренебрежимо мал.

3) В исследуемом веществе пара примесных ионов вызывает весьма низкосимметричные локальные искажения кристаллического поля, уменьшающиеся с ростом расстояния между примесными ионами.

4) Интерпретацию спектра пар, предложенную в работе [2] и использованную затем в более поздних работах, следует считать ошибочной.

5) В  $\text{Ni}^{2+} : \text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  имеются области, объемом в несколько процентов, отличающиеся по величине  $B_2^0$ .

Отметив, что достаточно близкие результаты ( $J_{nm} = -193 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ) получены для  $\text{Ni}^{2+} : \text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [11], проведем сравнение со свойствами концентрированного фторосиликата никеля. Следуя авторам работы [2], вычислим поправку  $\Theta$  в законе Кюри–Вейса для магнитной восприимчивости, проведя суммирование по трем координационным сферам, приняв для более дальних соседей  $J = 0$

$$\Theta = -\frac{S(S+1)}{3k} \left[ z_{nm}J_{nm} + z_{2n\alpha}J_{2n\alpha} + z_{2n\beta}J_{2n\beta} + z_{3n\alpha}J_{3n\alpha} + z_{3n\beta}J_{3n\beta} \right]. \quad (11)$$

Расчет по полученным нами данным дает  $\Theta = 0.114 \text{ К}$  при  $J_{3n\alpha} = J_{3n\beta} = 0$  и  $0.099 \text{ К}$  при  $J_{3n\alpha} = J_{3n\beta} = 18 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Непосредственно измеренные значения парамагнитной температуры Кюри составляют  $0.1 \text{ К}$  [12] и  $0.111 \text{ К}$  [13]. Магнитная теплоемкость  $CT^2/R$  по нашим данным равна  $0.0118 \text{ К}^2$  в обоих случаях. Непосредственные измерения дают  $0.0139 \text{ К}^2$  [12].

Таким образом, сопоставление с макроскопическими исследованиями если и не дает однозначного ответа о величине  $J_{3n}$ , то демонстрирует значительно лучшее согласие с нашими данными, чем с результатами работы [2] ( $\Theta = 0.117 \text{ К}$ ,  $CT^2/R = 0.0207 \text{ К}^2$ ).

Авторы искренне благодарны своим коллегам С.Н. Лукину за помощь и обсуждение результатов и Г.Я. Самсоновой за выращивание качественных монокристаллов.

## Список литературы

- [1] С.А. Альтшуллер, Р.М. Валишев. ЖЭТФ **48**, 2, 464 (1965).
- [2] Р.М. Валишев. Парамагнитный резонанс. Изд-во Казан. ун-та, Казань (1968). Вып. 3. С. 35.
- [3] А.Ю. Кожухарь, С.Н. Лукин, Г.А. Цинцадзе и др. ПТЭ **4**, 198 (1975).
- [4] А.Ю. Кожухарь, С.Н. Лукин, Г.А. Цинцадзе. ФТТ **17**, 6, 1870 (1975).
- [5] А.Ю. Кожухарь, Г.А. Цинцадзе. Phys. Lett. **55A**, 3, 175 (1975).
- [6] А.А. Галкин, А.Ю. Кожухарь, Г.А. Цинцадзе. ЖЭТФ **70**, 1, 248 (1976).
- [7] А.Ю. Кожухарь, Г.А. Цинцадзе. ФТТ **17**, 11, 3414 (1975).
- [8] В.Г. Барьяхтар, И.М. Витебский, А.А. Галкин и др. ЖЭТФ **84**, 3, 1083 (1983).
- [9] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1972). 651 с.
- [10] S. Ray, A. Zalkin, D. Templeton. Acta Cryst. **B29**, 12, 2741 (1973).
- [11] И.М. Крыгин, А.Д. Прохоров. ФНТ **20**, 4, 396 (1994).
- [12] R.J. Benzie, A.H. Cooke. Proc. Phys. Soc. **A63**, 213 (1950).
- [13] В.П. Дьяконов, Г.Г. Левченко, И.М. Фита и др. ЖЭТФ **87**, 6, 2193 (1984).