

Влияние всестороннего давления и температуры на спектр ЭПР иона Mn^{2+} в $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$

© Г.Н. Нейло, А.А. Прохоров, А.Д. Прохоров

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

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

(Поступила в Редакцию 25 ноября 1999 г.)

Исследовано влияние всестороннего сжатия и температуры на спектр ЭПР иона Mn^{2+} в $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$. Излом в температурной зависимости параметра b_2^0 (196 К) свидетельствует о наличии фазового перехода, сопровождающегося изменением коэффициента теплового расширения. Показано, что давление существенным образом изменяет параметры спектра, уменьшая аксиальный параметр b_2^0 и увеличивая кубический b_4^0 . При давлении 9 Кбар отсутствует температурная зависимость параметра b_2^0 . Сравнение барических зависимостей спектров в кристаллах $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$, $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$, $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$, $MgSiF_2 \cdot 6H_2O$ позволяет сделать вывод о равенстве водородных связей в этих соединениях. Обнаружена лигандная сверхтонкая структура, обусловленная зеемановским взаимодействием с ядрами протонов, окружающих Mn^{2+} , которая проявляется в появлении сателлитов у каждой линии ЭПР, расстояние между которыми пропорционально величине магнитного поля. Нелинейная зависимость ширины линии от давления связывается со структурными особенностями исследуемого кристалла.

Кристаллы $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ принадлежат к семейству изоморфных кристаллов, в которых ион металла может замещаться ионами Co, Ni, Fe, Mn, Mg, а вместо В может находиться Cl. Значительный интерес к данным материалам связан с наличием в них ряда фазовых переходов, обусловленных слабыми ориентационными силами и поэтому имеющих многопозиционный потенциальный минимум. Определение фазовых диаграмм таких материалов вместе с исследованием микроскопических свойств в разных фазах, в том числе исследование методом ЭПР изменений основного состояния парамагнитных ионов под влиянием внешнего давления и температуры, может привести к лучшему пониманию природы фазовых переходов в данных кристаллах.

Впервые кристаллографические данные перхлоратов были представлены в работе [1]. В работе [2] проведены сравнительные измерения решеточных констант как перхлоратов, так и фтороборатов. Рентгеноструктурные данные имеются также для перхлората цинка и никеля [3,4]. Как отмечено в работах [1,4], расположение тетраэдров ClO_4 и октаэдров $M \cdot 6H_2O$ идентично $LiClO_4 \cdot 3H_2O$. К сожалению, более подробных кристаллографических данных фтороборатов нет, но их внутреннее строение может быть понято при изучении перхлоратов.

Исследованию фтороборатов посвящен ряд работ по ЭПР ионов Mn^{2+} и Ni^{2+} [5–9]. В работах [5,6] имеются существенные противоречия. Если в [6], а также [7–9] в кристаллах $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $Ni(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ в температурной области 77–300 К обнаружен единственный фазовый переход (~ 180 К), характеризующийся изломом температурной зависимости начального расщепления, аналогично наблюдаемому в кристаллах $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ [10], то в работе [5] зафиксировано несколько фазовых переходов. Кроме того, в работах [5] и [6] параметр $D(b_2^0)$, характеризующий расщепление спектра иона Mn^{2+} , существенно отличается.

В настоящей работе представлены результаты исследования ЭПР иона Mn^{2+} (0.5%) в кристалле $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ в температурном интервале 77–320 К, а также результаты, полученные при высоком давлении с целью выяснения особенностей температурных и барических зависимостей спектра.

1. Техника эксперимента, образцы, кристаллическая структура

Измерение спектров ЭПР проводилось на супергетеродинном радиоспектрометре 3 см диапазона со специальными резонаторами из лейкосапфира, позволяющими производить исследования при высоких гидростатических давлениях в широком температурном интервале. В качестве генератора давления использовался автономный сосуд высокого давления, изготовленный из немагнитного материала (бериллиевой бронзы). Исследуемый образец размещается в резонаторе из лейкосапфира, который в свою очередь помещается в сосуд высокого давления. Средой, передающей давление, является смесь обезвоженных равных частей трансформаторного масла и керосина. Особое внимание было уделено гидростатичности давления. Для этой цели на сапфировый резонатор надевается тонкий колпачок из фторопласта, наполненный обезвоженным бензином, который до 20 Кбар остается в жидком состоянии. Связь резонатора с волновым трактом спектрометра осуществляется тонким коаксиальном. Давление во всем диапазоне температур измеряется манганиновым датчиком одновременно с измерением температуры с помощью калиброванного медного термометра сопротивления. Для получения необходимой температуры на сосуд высокого давления намотан нагреватель из нихрома, а вся конструкция изолирована тонким вакуумным промежутком. Электронная система

позволяет стабилизировать температуру с точностью 0.1 К и плавно ее изменять.

Монокристаллы $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ с примесью 0.5% Mn^{2+} выращивались из водного раствора двумя способами: путем медленного понижения температуры в термостате и путем выпаривания раствора при комнатной температуре. В обоих случаях кристаллы вырастают в виде шестигранной призмы с хорошо выраженной гранкой, что позволяет их легко ориентировать. В отличие от кристаллов, исследованных в работе [5], полученные нами кристаллы не гигроскопичны и хранились в обычных атмосферных условиях.

Фтороборат цинка, так же как и перхлорат, имеет псевдогексагональную структуру ($P6_3mc$), проявляющую трехкомпонентное орторомбическое двойникование ($Pmn2_1$). Схематическое изображение структуры имеется в ряде работ [5,12] ($z = 2$, $a = 7.62$, $b = 13.2$, $c = 5.30 \text{ \AA}$).

Ион двухвалентного металла окружен шестью молекулами H_2O , которые образуют слегка деформированную вдоль оси c октаэдрическую структуру. Водный октаэдр в свою очередь окружен шестью тетраэдрами BF_4 , также образующими октаэдрическую структуру. Два водных октаэдра в единичной ячейке развернуты один относительно другого на 60° вокруг оси c .

Если пространственная группа кристалла $C_{2v}^7(Pmn2_1)$, то, согласно [11,12], два металлических катиона единичной ячейке занимают положение с симметрией C_s . Четыре $(BF_4)^-$ иона, если их рассматривать как эквивалентные, должны занимать положения с симметрией C_1 .

Магнитная кратность, т.е. число пространственно-неэквивалентных спектров ЭПР для двухвалентного иона, которые могут наблюдаться в структуре с указанной симметрией, равна 2. Причем магнитные оси обоих спектров совпадают вдоль оси a , а две другие оси могут иметь произвольное направление. Поскольку имеется три развернутых на 120° относительно друг друга блока (или домена), то может наблюдаться шесть спектров ЭПР. В качестве примера можно привести вид спектра ЭПР Mn^{2+} в $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ в моноклинной фазе $P2_1/c$ [13]. Поскольку весь кристалл обладает псевдогексагональной симметрией, все спектры должны совпадать вдоль направления оси c .

2. Температурная зависимость спектра

Наблюдаемый при нормальном давлении спектр ЭПР во всей исследованной температурной области может быть описан с достаточной точностью аксиальным спиновым гамильтонианом

$$\hat{H}\beta\mathbf{g}\hat{S} + \frac{1}{3}b_2^0O_2^0 + \frac{1}{60}b_4^0O_4^0 + \hat{S}A\hat{I}, \quad (1)$$

где g — тензор фактора спектроскопического расщепления; β — магнетон Бора; \mathbf{V} — вектор индукции магнитного поля; \hat{S} — оператор спина; O_2^0, O_4^0 — операторы Стивенса, A — тензор сверхтонкого взаимодействия. Параметры гамильтониана получены путем обработки экспериментальных спектров с помощью специальной

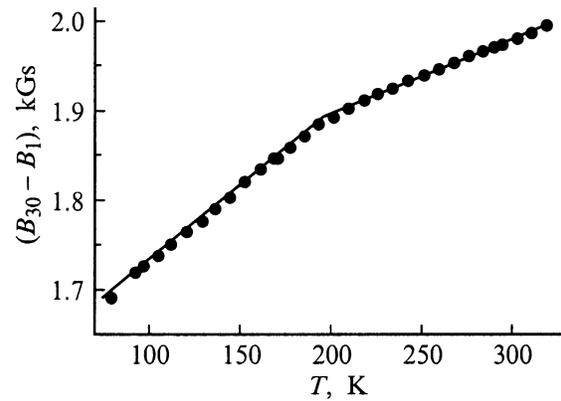


Рис. 1. Температурная зависимость разности полей первой и последней по полю линий спектра ЭПР Mn^{2+} в $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$.

программы. С точностью до ошибок измерений g -фактор и параметры сверхтонкого взаимодействия изотропны.

Спектр Mn^{2+} был измерен в широкой температурной области от 77 до 320 К. Он состоит из 30 линий поглощения, представляющих тонкую и сверхтонкую структуры (электронный спин $S = 5/2$, ядерный спин $I = 5/2$). Значения g -фактора и параметров сверхтонкого взаимодействия во всем температурном интервале остаются постоянными. Значительное изменение происходит с параметром аксиального расщепления b_2^0 . На рис. 1 представлена зависимость разности между значениями полей высокополевой и низкополевой линий спектра ЭПР, которая пропорциональна параметру b_2^0 .

Зависимость состоит из двух линейных участков, пересекающихся при 196 К. Ранее о наблюдении подобного излома на температурной зависимости сообщалось в работе [6]. Похожая зависимость наблюдалась в спектре ЭПР иона Mn^{2+} в кристалле $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ при очень близкой температуре (200 К) [10]. Такие изменения можно представить как фазовый переход второго рода, сопровождающийся изменением коэффициента теплового расширения. В области температур от 77 до 196 К $\Delta b_2^0/\Delta T = -0.189 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}/\text{K}$, а в более высокотемпературной области от 196 до 320 К $\Delta b_2^0/\Delta T = -0.113 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}/\text{K}$. Природа данного перехода в настоящее время не ясна. Однако можно предположить, что она одинакова в кристаллах $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ и $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Измерения, проведенные при гелиевой температуре, позволили определить знаки параметров спинового гамильтониана, которые совместно со значениями параметров при двух температурах указаны в таблице.

Значения параметров спинового гамильтониана (1) при температурах 77 и 293 К

$T, \text{ K}$	g	$b_2^0, 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$b_4^0, 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$A, 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
77	2.001(1)	-140.0(1)	-3.1(2)	-89.6(8)
293	2.001(1)	-170.1(1)	-2.6(2)	-89.6(8)

3. Зависимость спектра ЭПР Mn^{2+} от давления

Спектр ЭПР иона Mn^{2+} в $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ был изучен при высоком гидростатическом давлении до 15 Kbar при комнатной и до 12 Kbar при азотной температурах. Спектр ЭПР описывается спиновым гамильтонианом (1). Параметры, характеризующие электронное зеемановское (g -тензор) и сверхтонкое взаимодействие с собственным ядром (A -тензор) в пределах ошибки измерений не изменяются с увеличением давления. Более всего изменяется параметр b_2^0 , характеризующий отклонение кристаллического поля от кубического. На рис. 2 приведена зависимость параметра b_2^0 от давления при комнатной и азотной температурах. Параметр b_2^0 уменьшается с ростом давления, причем при комнатной температуре зависимость более крутая ($\Delta b_2^0 / \Delta P = 7.9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} / \text{Kbar}$), чем при температуре жидкого азота ($\Delta b_2^0 / \Delta P = 4.3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} / \text{Kbar}$). При давлении 9 Kbar зависимости от давления, относящиеся к разным температурам, пересекаются, что создает уникальную ситуацию, когда при данном давлении отсутствует температурная зависимость параметра b_2^0 . При давлении меньше 9 Kbar увеличение температуры приводит к увеличению параметра b_2^0 , а когда давление больше 9 Kbar, — к его уменьшению.

Параметр b_4^0 , характеризующий расщепление уровней энергии иона Mn^{2+} в кубическом кристаллическом поле, с увеличением давления увеличивается по абсолютной величине как при комнатной, так и при азотной температурах

$$b_4^0(293 \text{ K}) = -(2.6 + 0.055P) 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \quad (P \text{ в Kbar}),$$

$$b_4^0(77 \text{ K}) = -(3.1 + 0.051P) 10^{-4} \text{ cm}^{-1},$$

что близко к результатам, известным для фторосиликата цинка [14].

Если сравнить данные настоящей работы с барическими зависимостями параметра b_2^0 в других кристаллах:

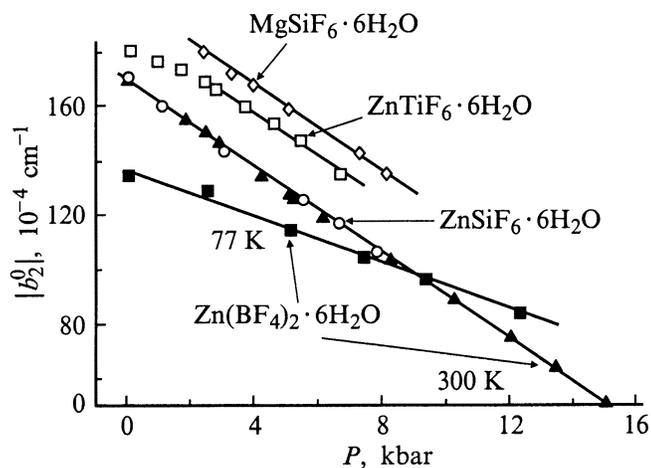


Рис. 2. Зависимость параметра спинового гамильтониана $|b_2^0|$ от давления для различных кристаллов.

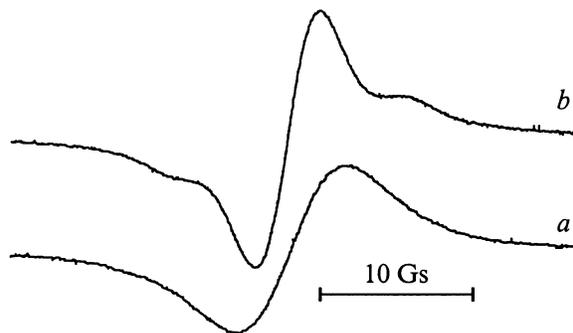


Рис. 3. Производные линии поглощения в спектре ЭПР Mn^{2+} в $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$: низкополевая (a) и высокополевая (b) линии.

$ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ [10], $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$ [15] и $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ [13] (рис. 2), то видно, что барические коэффициенты практически совпадают для всех перечисленных кристаллов. Это обстоятельство свидетельствует о равенстве сжимаемости водных комплексов данных кристаллов, несмотря на различные анионы (SiF_6 , TiF_6 , BF_4), которые образуют вторую координационную сферу, и принадлежность кристаллов к различным пространственным группам симметрии: $R\bar{3}$ для $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$, $Pmn2_1$ для $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$. Упругие свойства формируются ближайшим окружением двухвалентного металла, в данном случае это шесть молекул H_2O , и их связь с анионным окружением, осуществляемой водородными связями. Согласно полученным данным, эта связь практически одинакова для перечисленных выше кристаллов.

4. Ширина и форма линии ЭПР

При измерении ширины и формы линии ЭПР ионов Mn^{2+} наблюдались две интересные особенности: ширина и форма линии зависят от квантового числа, характеризующего переход; ширина линии существенно зависит от давления. Рассмотрим последовательно оба необычных свойства.

Низкополевая линия спектра, относящаяся к переходу $\Delta M_s = \pm 1(-5/2, -3/2)$ и $\Delta m_l = 0(5/2, 5/2)$, имеет ширину 8 Gs и гауссову форму кривой, в то время как высокополевая линия $\Delta M_s = \pm 1(5/2, 3/2)$ и $\Delta m_l = 0(5/2, 5/2)$ имеет хорошо выраженную дополнительную структуру из двух спутников, расположенных выше и ниже по полю от центральной линии (рис. 3). Ширина каждого спутника — 4 Gs, и линия поглощения может быть описана тремя лоренцевыми кривыми. Измерение всех тридцати линий спектра показало, что расстояние между спутниками пропорционально величине магнитного поля, в котором наблюдается каждая линия поглощения. Оно максимально для последней линии ($B \approx 4.3 \text{ KGs}$) и минимально для первой линии ($B \approx 2.0 \text{ KGs}$), причем для первой линии спутники сливаются с центральной линией.

Происхождение сателлитов может быть объяснено на основании рассмотрения дополнительных членов спинового гамильтониана, описывающих лигандную сверхтонкую структуру. Каждый парамагнитный ион Mn^{2+} в $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ окружен шестью молекулами воды, каждая молекула содержит два водорода, следовательно, в ближайшем окружении Mn^{2+} находится 12 протонов, имеющих магнитный момент ($I = 1/2$). Лигандная сверхтонкая структура может быть описана следующими дополнительными членами в спиновом гамильтониане:

$$\sum_L \hat{S}A^L \hat{I}^L + \sum_L g_n \beta_n \mathbf{B}I^L, \quad (2)$$

где \hat{S} — оператор электронного спина, \hat{I}^L — оператор ядерного спина лиганда, A^L — тензор лигандного сверхтонкого взаимодействия, \mathbf{B} — вектор индукции магнитного поля, g_n — тензор фактора спектроскопического расщепления протона и β_n — ядерный магнетон.

Если считать все протоны эквивалентными, а первый член гамильтониана (2) доминирующим, то должно было бы наблюдаться 13 линий лигандной структуры со следующим соотношением интенсивностей: 1:12:66:220:495:792:924:792:495:220:66:12:1. Все переходы происходят при сохранении ядерного квантового числа $\Delta m_I = 0$. В эксперименте наблюдается более простой спектр, состоящий всего из двух сателлитов. Ситуация становится понятной, если предположить, что второй член гамильтониана (2), описывающий зеемановское взаимодействие с протонами, значительно больше первого. В этом случае возникают так называемые "флип-флоп" переходы, в которых наряду с переворотом электронного спина $\Delta M_s = \pm 1$ происходит переворот ядерного спина $\Delta m_I \pm 1$. Такие переходы и приводят к появлению сателлитовых линий, которые смещены от основного перехода H_0 на величину, соответствующую зеемановской энергии ядерного момента.

$$B_{\pm} = B_0(1 \pm g_n \beta_n / g_e \beta_e),$$

где g_n и β_n — g -фактор и магнетон для ядерного момента, g_e и β_e — аналогичные величины для электронного момента. Увеличение магнитного поля приводит к увеличению расщепления сателлитов, которое нарастает от первой до последней линии спектра иона Mn^{2+} . Для первой линии (2.0 kGs) $\Delta B = 3$ Gs, для последней (4.3 kGs) $\Delta B = 6.5$ Gs. Аналогичная картина наблюдалась нами в кристалле $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$, в то время как в дейтерированном $ZnSiF_6 \cdot 6D_2O$ сателлиты отсутствовали в силу того, что магнитный момент дейтерия в ~ 3 раза меньше, чем у протона. Впервые появление таких сателлитов было объяснено в работе [16] при наблюдении спектра ЭПР в облученных кислотах. Необходимо отметить, что несмотря на большое количество работ по ЭПР в гидратированных кристаллах, обнаруженная нами структура линии поглощения нигде не упоминалась.

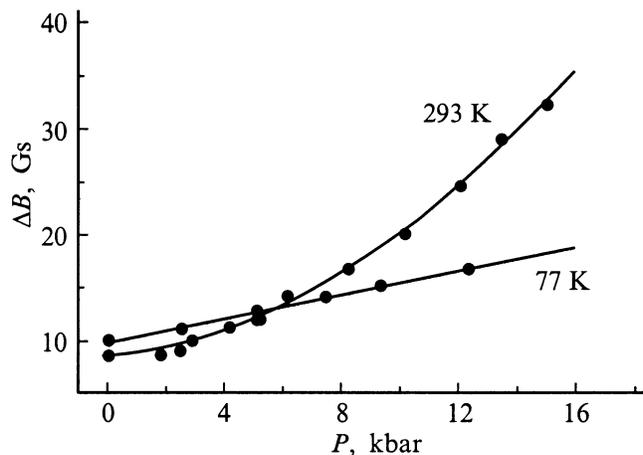


Рис. 4. Зависимость ширины линии поглощения от давления при комнатной (293 K) и азотной (77 K) температурах.

Увеличение давления приводит к уширению линии поглощения. Экспериментальные данные относятся к ориентации, когда внешнее магнитное поле параллельно оси c . Показанные на рис. 4 данные относятся к низкополевой линии спектра, все остальные линии спектра ведут себя аналогичным образом. Как видно из представленных данных, действие давления при $T = 293$ K существенно нелинейно и может быть описано квадратичной зависимостью $\Delta B = 8.5 + 0.24P + 0.09P^2$ (B в Gs, P в Kbar). На том же рисунке показаны данные, относящиеся к 77 K, при этой температуре зависимость ширины от давления линейна $\Delta B = 9.8 + 0.54P$.

Необходимо отметить, что ничего подобного не наблюдалось в экспериментах под давлением с $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$, $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$ и другими кристаллами. Как правило, нелинейные эффекты в применяемом диапазоне давлений не наблюдаются. Сразу нужно подчеркнуть, что негидростатичность создаваемого на кристалле давления исключена, поскольку, как упоминалось в разделе 1, кристалл находится в бензине, затвердевающем при давлении более 20 Kbar.

На наш взгляд, причины следует искать во внутреннем строении кристалла. Как отмечалось в разделе 1, каждая линия в спектре является суммой шести линий, совпадающих в ориентации $\mathbf{H} \parallel c$. При нормальном давлении отклонение осей спектров от направления c незначительно $\sim 1-2\%$ и, таким образом, линии всех шести спектров находятся почти в экстремуме. В данном направлении разброс параметров спин-гамильтониана оказывает на ширину линии минимальное влияние. Если при увеличении давления угол между осью c и осью спектра возрастает, как в кристалле $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$ [15], то это приведет к уширению линии, так как угловая зависимость линии поглощения пропорциональна $(3 \cos^2 \vartheta - 1)$. Возможно также, что при увеличении давления происходит нарастание внутренних напряжений на границах двойников. Высказанные предположения не могут дать

исчерпывающее объяснение указанному наблюдению, тем более указать на причину существенного различия зависимостей при разных температурах, мы надеемся сделать это в дальнейшем, проведя дополнительные измерения ширины и формы линии поглощения.

Таким образом, можно отметить следующие результаты. Несмотря на различный состав и симметрию кристаллов $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$, $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$, $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ и $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$, сжимаемость комплекса $M^{2+} \cdot 6H_2O$ в них одинакова, что свидетельствует о равенстве связей в этих кристаллах.

Показано, что в исследованном интервале температур в кристалле $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ происходит один фазовый переход ($T_n = 196$ К) второго рода. При давлении 9 Кбар отсутствует зависимость основного параметра спинового гамильтониана b_2^0 от температуры.

Обнаруженная лигандная сверхтонкая структура, связанная с зеэмановским взаимодействием ядер протонов, окружающих парамагнитный ион, обнаружена квадратичная зависимость ширины линии от давления.

Авторы выражают искреннюю благодарность Л.Ф. Черныш и Г.Я. Самсоновой за выращивание качественных кристаллов и С.Н. Лукину за определение знака параметра b_2^0 спин-гамильтониана.

Список литературы

- [1] C.D. West. Z. Kristall **91**, 480 (1935).
- [2] K.C. Moss, D.S. Russell, D.W.A. Sharp. Acta Cryst. **14**, 330 (1961).
- [3] M. Ghosh, S. Ray. Z. Kristall **145**, 146 (1977).
- [4] S. Ghosh, M. Mukherjee, A. Seal, S. Ray. Acta Cryst. **B53**, 639 (1997).
- [5] A.K. Jain, M. Geoffroy. J. Phys. Chem. Solids **44**, 535 (1983).
- [6] E.D. Mauroand, W. Sano. J. Phys. Chem. Solids **48**, 29 (1987).
- [7] W. Sano, S. Isotani, J.A. Ochi, J.C. Sartorelli. J. Phys. Soc. Jpn. **46**, 26 (1979).
- [8] J.B. Domiciano, W. Sano, K.R. Juraitis, S. Isotani. J. Phys. Soc. Jpn. **48**, 1449 (1980).
- [9] W. Sano, J.B. Domiciano, J.A. Ochi. Phys. Rev. **B50**, 2958 (1994).
- [10] А.Д. Прохоров. ФТТ **37**, 1362 (1995).
- [11] M.B. Patel. Solid Stat. Commun. **53**, 431 (1985).
- [12] М.Л. Мейльман, М.И. Самойлович. Введение в спектроскопию ЭПР активированных кристаллов. Атомиздат, М. (1977). 272 с.
- [13] Г.Н. Нейло, А.Д. Прохоров. ФТТ **35**, 748 (1993).
- [14] С.Н. Лукин. ФТТ **35**, 671 (1993).
- [15] А.Д. Прохоров. ФТТ **38**, 544 (1996).
- [16] G.T. Trammel, H. Zeldes, R. Livingstone. Phys. Rev. **110**, 630 (1958).