

## Электронная структура нецентрального комплекса двухвалентной меди в кристалле SrF<sub>2</sub> по данным ЭПР и ДЭЯР

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

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук,  
420029 Казань, Россия

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

(Поступила в Редакцию 25 марта 2003 г.)

На основе экспериментальных данных, полученных ранее методами ЭПР и ДЭЯР, выполнен расчет параметров электронной структуры нецентрального комплекса примесной двухвалентной меди в кристалле SrF<sub>2</sub>. Вычислены параметры электронной структуры, определяющие плотность распределения неспаренного электрона вблизи ядра примесной меди. Найдены значения параметров ковалентной связи примесного иона с тремя группами ближайших к примеси ионов фтора. Показано, что основное электронное состояние комплекса содержит примесь возбужденных электронных конфигураций, обусловленную переносом электрона с лиганда на пустые 4s- и 4p-оболочки иона меди.

Настоящее исследование является продолжением работ [1,2], в которых было проведено экспериментальное изучение (методами ЭПР и ДЭЯР) локальной структуры центров двухвалентной меди в кристалле SrF<sub>2</sub>. Эти центры интересны тем, что в них примесный ион Cu<sup>2+</sup> локализуется не в центральном положении, смещаясь из центра координационного куба замещенного им катиона Sr<sup>2+</sup> на расстояние  $\sim 1 \text{ \AA}$ . В результате этого смещения образуется парамагнитный комплекс [CuF<sub>4</sub>F<sub>4</sub>]<sup>6-</sup> (C<sub>4v</sub>), обладающий значительным электрическим дипольным моментом. Поскольку кристалл имеет кубическую симметрию, равновероятными являются шесть направлений смещения. Следовательно, в кристалле образуются шесть типов центров, одинаковых по структуре, но отличающихся направлением электрического дипольного момента. Очевидно, что при определенном внешнем воздействии направление дипольного момента может быть переориентировано, что соответствует переходу парамагнитного центра из одной ямы нижнего листа его адиабатического потенциала (АП) в другую (эквивалентную первой).

Динамика межъямных переходов комплекса и ее зависимость от гидростатического давления являлись предметом исследований в работах [3,4]. В [3] изучались динамические свойства комплекса [CuF<sub>4</sub>F<sub>4</sub>]<sup>6-</sup> (C<sub>4v</sub>) при нормальном давлении. Методом импульсного ЭПР была определена зависимость времени спин-решеточной релаксации T<sub>1</sub> от температуры и на основе анализа этой зависимости оценены интервалы между нижними вибранными уровнями комплекса. Установлено, что до температур  $\sim 225 \text{ K}$  комплекс остается „запертым“ в одной из ям АП, но выше этой температуры темпы его надбарьерного движения резко ускоряются. В [4] методом стационарного ЭПР изучена зависимость динамических свойств комплекса от гидростатического давления. Показано, что с повышением гидростатического давления уменьшается высота барьеров между ямами АП, в результате чего темпы межъямных переходов

(туннельных и надбарьерных) существенно возрастают, несмотря на то что температура остается постоянной.

Следует отметить, что комплексы такого же типа были обнаружены для примесных ионов Ag<sup>2+</sup> в кристалле SrCl<sub>2</sub> [5] и ионов Cu<sup>2+</sup> в SrCl<sub>2</sub> [6] и BaF<sub>2</sub> [7]. Все эти объекты представляют собой примесные комплексы Яна-Теллера типа, в которых эффект Яна-Теллера на основном триплетно вырожденном орбитальном состоянии реализуется совместно с псевдоэффектом Яна-Теллера [8]. Поскольку эти комплексы девятиядерные, вибранные взаимодействия в них являются многомодовыми. Это позволяет надеяться на то, что их магнитные и оптические свойства могут быть весьма чувствительными к различным внешним возмущениям. Кроме того, в результате комбинации эффекта и псевдоэффекта Яна-Теллера нецентральные комплексы рассматриваемого типа обладают одновременно парамагнитными и параэластическими свойствами. По указанным выше причинам исследуемые комплексы представляют как практический, так и теоретический интерес.

Настоящая работа посвящена получению более подробной информации об электронной структуре примесного комплекса [CuF<sub>4</sub>F<sub>4</sub>]<sup>6-</sup> (C<sub>4v</sub>) в кристалле SrF<sub>2</sub>. Эта информация зашифрована в параметрах ковалентной связи с ионами фтора (лигандами), окружающими примесный ион. В свою очередь параметры ковалентной связи могут быть извлечены из величин компонент тензоров лигандных сверхтонких взаимодействий (ЛСТВ) с магнитными ядрами указанных лигандов. Параметры тензоров ЛСТВ с группой ближайших лигандов иона Cu<sup>2+</sup> (согласно классификации [2], это группа лигандов I), а также параметры тензоров электронного зеемановского и сверхтонкого взаимодействий (СТВ) получены методом ЭПР в работе [1]. В [2] методом ДЭЯР найдены величины компонент ЛСТВ с еще четырьмя группами более удаленных лигандов (группы лигандов II–V [2]). Здесь же (см. рис. 4 в [2]) приведена модель центра, включающая в себя все лиганды, взаимодействия с которыми были обнаружены в исследуемых образцах

методом ДЭЯР. Параметры ковалентной связи с четырьмя ближайшими лигандами определены в [4]. Цель данной работы — определение параметров ковалентной связи с группами лигандов II и III. Экспериментально наблюдаемые взаимодействия с ядрами более удаленных групп лигандов (IV и V) описываются гамильтонианами прямого магнитного диполь-дипольного взаимодействия, что свидетельствует об отсутствии ковалентных эффектов в связях примесного иона с этими лигандами.

## 1. Параметры электронной структуры, описывающие плотность неспаренного электрона вблизи ядер ближайшей группы лигандов

Теоретический анализ экспериментальных данных по ЛСТВ с ближайшей группой лигандов [4] привел к выводу, что орбитальная функция (молекулярная орбиталь — МО), соответствующая основному состоянию комплекса, главным образом представлена функцией примесного иона  $d_{x^2-y^2}$  (орбитальные функции представлены в системе координат XYZ, в которой ось Z параллельна оси симметрии комплекса  $C_{4v}$ , а оси X и Y направлены вдоль двух осей кристалла  $\langle 110 \rangle$ , перпендикулярных указанной оси  $C_{4v}$ ). На  $8600 \text{ cm}^{-1}$  выше основного орбитального уровня  $|X^2 - Y^2\rangle$  расположен уровень, соответствующий МО  $|XY\rangle$ . Двукратно вырожденный уровень ( $|XZ\rangle, |YZ\rangle$ ) находится выше орбитали  $|XY\rangle$  на  $900 \text{ cm}^{-1}$ . Коэффициенты редукции орбитального момента, определенные равенством [4]

$$k_{MM'} = \frac{\langle 2, M | \mathbf{L}_j | 2, M' \rangle}{\langle d_M | \mathbf{L}_j | d_{M'} \rangle}, \quad (1)$$

составляют  $k_{22} = 0.829$ ,  $k_{11} = 0.912$ ,  $k_{21} = 0.711$ . Параметры орбитальной связи иона меди с любым из четырех ближайших лигандов равны  $\lambda_s^D = 0.092$ ,  $\lambda_\sigma^D = -0.380$  и  $\lambda_\pi^D = 0.227$ . Коэффициенты нормировки МО, вычисленные в пренебрежении ковалентностью связей иона  $\text{Cu}^{2+}$  с остальными лигандами, определяются равенствами  $N_2 = 1.208$ ,  $N_1 = 1.097$ ,  $N_0 = 1.093$ . Спин-орбитальная связь оказалась анизотропной:  $\lambda_{1\parallel} = -687 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda_{2\parallel} = -758 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda_{1\perp} = -721 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2. Параметры электронной структуры, описывающие плотность неспаренного электрона вблизи ядра меди

Опираясь на приведенные выше результаты работы [4], находим связь между параметрами тензора СТВ с ядром примесной меди и параметрами электронной структуры комплекса, описывающими плотность неспаренного электрона вблизи ядра  $^{63}\text{Cu}$ . Для этого рассмотрим оператор магнитного взаимодействия неспаренного

электрона с ядром [9]

$$\mathbf{H}_{hfi} = g_s \beta_e \gamma_n \hbar \langle r^{-3} \rangle \times \left[ \frac{3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r}_i)(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{r}_i) - r_i^2(\mathbf{I} \cdot \mathbf{I})}{r_i^5} + \frac{8\pi}{3}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{I})\delta(\mathbf{r}_i) \right], \quad (2)$$

где  $r_i$  — радиус-вектор  $i$ -го электрона относительно ядра. Для терма  $(L, S)$ , удовлетворяющего правилу Хунда, этот оператор представляется в виде функции полного орбитального и полного спинового моментов [9]

$$H_{hfi} = g_s \beta_e \gamma_n \hbar \langle r^{-3} \rangle \left\{ (\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}) + [\xi L(L+1) - \mathcal{N}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}) - \frac{3}{2}\xi[(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}) + (\mathbf{L} \cdot \mathbf{I})(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})]] \right\}, \quad (3)$$

где  $\mathcal{N}$  — безразмерная константа, определяемая через плотность неспаренных электронных спинов на ядре иона,

$$\xi = (2l + 1 - 4S) / [S(2l - 1)(l + 3)(2L - 1)],$$

$l$  — орбитальный момент неспаренного электрона примесного иона ( $l = 2$ ),  $S$  — полный спиновый ( $S = 1/2$ ), а  $L$  — полный орбитальный момент примесного иона ( $L = 2$ ).

Поскольку энергия СТВ быстро уменьшается с увеличением расстояния между электроном и ядром (из-за резкой неоднородности магнитного поля ядра), при вычислении параметров тензора СТВ можно пренебречь лигандными частями МО. В этом приближении для  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{SrF}_2$  получаем равенства

$$a_{\parallel} = P \left[ \left( \frac{24}{7}a_1^2 - \frac{32}{7}a_2^2 - \frac{16}{7}a_3^2 + \frac{12}{7}a_2a_3 \right) - \mathcal{N}(a_1^2 + a_2^2 - a_3^2) \right], \quad (4)$$

$$a_{\perp} = P \left[ \frac{22}{7}a_1a_3 + \frac{4}{7}a_1a_2 - 2\mathcal{N}a_1a_2 \right], \quad (5)$$

где  $P = 2g_s \beta_e g_n \beta_n \langle r^{-3} \rangle$ ,  $a_1 = \frac{c_1}{\sqrt{N_2}}$ ,  $a_2 = \frac{c_2}{\sqrt{N_2}}$ ,  $a_3 = \frac{c_3}{\sqrt{N_1}}$ ,  $c_1 = 0.9817$ ,  $c_2 = 0.0745$ ,  $c_3 = 0.0331$  (см. [4]).

Для экспериментальных значений  $a_{\parallel} = 360 \text{ MHz}$  и  $a_{\perp} = 26 \text{ MHz}$  получаем  $P = 872 \text{ MHz}$  и  $\mathcal{N} = 0.36$ .

## 3. Параметры электронной структуры, описывающие плотность неспаренного электрона вблизи ядер удаленных групп лигандов

Расчеты этих параметров можно выполнить по формулам, полученным в работе [4] для лигандов группы I. При этом коэффициенты нормировки базисных МО остаются прежними (так как мы пренебрегаем

ковалентными вкладами групп лигандов II–V). В качестве компонент тензоров ЛСТВ, представляющих левые части равенств (17) работы [4], берутся величины, получающиеся при вычитании соответствующих компонент тензоров  $A(F_i)$  и  $A^d(F_i)$ , взятых из табл. 1 работы [2] (для  $i \rightarrow$  II или III). Следует иметь в виду, что равенства (17) в [4] были получены для случая, когда за возникновение неравной нулю спиновой плотности на ядрах лигандов ответственны в основном ковалентность и эффекты перекрывания  $3d$ -орбиталей примесного иона с  $p$ - и  $s$ -орбиталями этих лигандов, т. е. в указанных равенствах не учтена примесь возбужденных конфигураций. Однако такого рода примесь к основной конфигурации возможна (с частности, она возникает вследствие того, что существует вероятность переноса электрона из заполненных оболочек лиганда на пустую  $4s$ -оболочку меди). Количественные соотношения для этих вкладов были получены в работе [10]. Из них следует, что при малых расстояниях между парамагнитным ионом и лигандом относительная величина вклада в ЛСТВ от такого механизма пренебрежимо мала, но с увеличением расстояния этот вклад становится преобладающим. Необходимость учета таких поправок становится очевидной при рассмотрении табл. 1 работы [2]. Из данных этой таблицы следует, что экспериментально наблюдаемые величины компонент тензора ЛСТВ меняют знак при переходе от лигандов F(I) к лигандам F(II) и F(III). Это указывает на то, что при расчете параметров ЛСТВ с ядрами лигандов F(II) и F(III) необходимо рассматривать оба указанных выше механизма возникновения неравной нулю спиновой плотности на ядрах этих лигандов. Действительно, подход, в котором вклады от возбужденных конфигураций не рассматриваются, для лигандов группы II дает равенства

$$A'_z(\text{II}) = 0.1102\lambda_s^2 a_s + 0.2204\lambda_\sigma^2 a_p - 0.2364\lambda_\pi^2 a_p,$$

$$A'_x(\text{II}) \approx A'_y(\text{II})$$

$$= 0.1102\lambda_s^2 a_s - 0.1092\lambda_\sigma^2 a_p + 0.1182\lambda_\pi^2 a_p. \quad (6)$$

Поскольку отношение параметров  $\lambda_\sigma$  и  $\lambda_\pi$  приблизительно равно отношению соответствующих интегралов перекрывания, становится очевидным, что уравнения (6) не смогут обеспечить выполнение неравенств  $A'_z(\text{II}) < 0$  и  $A'_x(\text{II}) \approx A'_y(\text{II}) > 0$ . Чтобы получить совпадение с экспериментальными значениями компонент тензора ЛСТВ, требуется учесть дополнительные вклады в ЛСТВ с этой группой лигандов — процессы переноса электрона с лиганда F(II) на полузаполненные и пустые электронные оболочки примесного иона. Перенос электрона с лиганда этой группы на  $3d^9$ -оболочку иона  $\text{Cu}^{2+}$  соответствует более высокому порядку теории возмущений и поэтому не может изменить ситуацию существенным образом. Однако, как показано в работах [10,11], перенос электрона с лиганда на пустые  $ns$ -оболочки примесного иона может вносить вклады, сравнимые с эффектами перекрывания оболочек и ковалентности

связей примеси с этим лигандом. Согласно [10], для переноса на пустую  $4s$ -оболочку  $\text{Cu}^{2+}$  получаем

$$A'_z = \frac{1.998G(4s, 3d)}{|\Delta_{4s,2s}| \cdot 5} \gamma_{4s,2s} \lambda_{2s,4s} a_s - \frac{3.997G(4s, 3d)}{|\Delta_{4s,2p}| \cdot 5} \gamma_{4s,2p} \lambda_{2p,4s} a_p,$$

$$A'_x = \frac{1.998G(4s, 3d)}{|\Delta_{4s,2s}| \cdot 5} \gamma_{4s,2s} \lambda_{2s,4s} a_s + \frac{1.998G(4s, 3d)}{|\Delta_{4s,2p}| \cdot 5} \gamma_{4s,2p} \lambda_{2p,4s} a_p,$$

$$A'_y \approx A'_x, \quad (7)$$

где  $G$  — параметр, связанный с кулоновским взаимодействием между неспаренными  $3d$ - и  $4s$ -электронами. Для меди и фтора энергетические интервалы  $\Delta_{4s,2s}$  и  $\Delta_{4s,2p}$  равны соответственно  $340\,000$  и  $190\,000 \text{ cm}^{-1}$ , а  $G(4s, 3d) = 3690 \text{ cm}^{-1}$  [10]. При слабой ковалентности связи медь-фтор параметры  $\lambda_{2s,4s}$  и  $\lambda_{2p,4s}$  должны быть близкими к значениям соответствующих интегралов перекрывания  $S_{2s,4s}$  и  $S_{2p,4s}$ , а параметры  $\gamma_{4s,2s}$  и  $\gamma_{4s,2p}$  могут быть определены из приближенных равенств  $\lambda_{2s,4s} \approx S_{2s,4s} + \gamma_{4s,2s}$  и  $\lambda_{2p,4s} \approx S_{2p,4s} + \gamma_{4s,2p}$  [9].

Экспериментальные данные по ЛСТВ с лигандом F(III) мы пытались объяснить исходя из тех же предположений, что и для иона  $\text{F}^-$  (II). Параллельная компонента тензора ЛСТВ с этим лигандом  $A'_z(\text{III})$  получилась достаточно близкой к экспериментальному значению, однако перпендикулярные компоненты  $A'_x(\text{III})$  и  $A'_y(\text{III})$  не описываются не только по величине, но и по знаку. Для того чтобы приблизиться к экспериментальному значению, требовалось увеличение параметра ковалентности  $\sigma$ -связи. Мы полагаем, что это усиление  $\sigma$ -связи может быть объяснено дополнительным каналом связи, включающим лиганд F(I) в качестве промежуточного звена.

Отметим, что для F(II) и F(III) вычисленные и экспериментальные разности перпендикулярных компонент ( $A'_x - A'_y$ ) противоположны по знаку. Данное несоответствие указывает на то, что заметное влияние на параметры ЛСТВ этих лигандов оказывают процессы переноса электрона на пустую  $4p$ -оболочку меди. Появление электрона в этой оболочке не является неожиданным, поскольку потенциал кристаллического поля, действующего на электроны примесной меди, содержит в своем составе нечетные гармоники, которые могут примешивать к основной  $3d^9$ -конфигурации меди ее возбужденную  $3d^8 4p$ -конфигурацию. Но, как показывают настоящие расчеты, появление электрона на  $4p$ -орбиталях возможно также и вследствие переноса электрона с лиганда.

Приведем окончательные результаты, полученные для лигандов групп II и III.

1) Лигандное взаимодействие с F(II): вклад  $3d$ -оболочки в ЛСТВ определяется параметрами  $\lambda_s = 0.0061$ ,  $\lambda_\sigma = -0.0212$ ,  $\lambda_\pi = 0.0008$ ,  $S_s^D = 0.000094$ ,

$S_{\sigma_s}^D = 0.003437$ ,  $S_{\sigma_Z}^D = -0.010874$ ,  $S_{\pi}^D = 0.003942$ ,  
а вклад  $4s$ -оболочки — параметрами  $\gamma_s = 0.004$ ,  
 $\gamma_{\sigma} = -0.122$ ,  $S_s^D = 0.079213$ ,  $S_{\sigma_s}^D = -0.111709$ .

2) Лигандное взаимодействие с F(III): вклад  $3d$ -оболочки

$$\lambda_s = 0.0016, \quad \lambda_{\sigma} = -0.0087, \quad \lambda_{\pi} = 0.0026,$$

$$S_s^D = 0.000011, \quad S_{\sigma_s}^D = 0.000461,$$

$$S_{\sigma_Z}^D = -0.003215, \quad S_{\pi}^D = 0.000935,$$

вклад  $4s$ -оболочки  $\gamma_s = 0.02$ ,  $\gamma_{\sigma} = -0.09$ ,  $S_s^D = 0.079$ ,  
 $S_{\sigma_s}^D = 0.1117$ .

## Список литературы

- [1] М.М. Зарипов, В.А. Уланов. ФТТ **31**, 10, 251 (1989).
- [2] И.И. Фазлижанов, В.А. Уланов, М.М. Зарипов. ФТТ **43**, 6, 1018 (2001).
- [3] S.K. Hoffmann, V.A. Ulanov. J. Phys.: Cond. Matter **12**, 1855 (2000).
- [4] V.A. Ulanov, M. Krupski, S.K. Hoffmann, M.M. Zaripov. J. Phys.: Cond. Matter **15**, 1081 (2003).
- [5] H. Bill, R. Lacroix. Proc. XVII Cong. AMPERE (1973). P. 233.
- [6] H. Bill. Phys. Lett. A **44**, 2, 101 (1973).
- [7] М.М. Зарипов, В.А. Уланов. ФТТ **31**, 10, 254 (1989).
- [8] I.V. Bersuker. Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds. Introduction to the Theory. Wiley, N.Y. (1996).
- [9] А.А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1973). Т. 2.
- [10] О.А. Аникеев, М.В. Еремин. ФТТ **23**, 3, 706 (1981).
- [11] О.А. Аникеев, Р.М. Гумеров, Ю.В. Яблоков. ФТТ **26**, 8, 2249 (1984).