

ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ ИОНОВ Cu^{2+} В КРИСТАЛЛАХ LiKSO_4

Проведено исследование спектроскопических характеристик кристаллов LiKSO_4 , легированных ионами Cu^{2+} с целью выяснения особенностей локализации примесных ионов в кристаллической решетке. Установлено, что примесные ионы Cu^{2+} замещают катионы K^+ и Li^+ . Составлены волновые функции, характеризующие примесный ион Cu^{2+} в кристалле LiKSO_4 .

Ионы Cu^{2+} с электронной конфигурацией $3d^9$ широко используются в качестве зондов для исследования симметрии кристаллических электрических полей методом ЭПР-поглощения. В частности, примесь Cu^{2+} хорошо охарактеризована в ионных кристаллах, таких как ЩГК и сульфаты щелочных металлов. Установлено, что в последнем случае Cu^{2+} входит в решетку, замещая ион щелочного металла. Для компенсации избыточного заряда иона Cu^{2+} создается вакансия на месте соседнего иона щелочного металла [1]. Катионная вакансия ведет себя по существу подобно отрицательному заряду и поэтому связана с примесным ионом кулоновским притяжением. Симметрия локального электрического поля определяется главным образом ее расположением.

Исследование спектров оптического поглощения и ЭПР кристалла LiKSO_4 было предпринято нами с целью выяснения особенностей локализации примесных ионов Cu^{2+} в кристаллической решетке.

Результаты исследования спектров ЭПР и оптического поглощения ионов Cu^{2+} в кристаллах LiKSO_4 изложены в статьях [2, 3]. Линии ЭПР условно можно разделить на две группы по четыре линии в каждой, условно обозначенных А и В, причем интенсивность четырех линий группы А вдвое больше, чем линий группы В. Вид спектра наводит на мысль о том, что в кристалле имеются два типа центров Cu^{2+} . Причём количество центров ответственных за линии А должно быть вдвое больше, чем количество центров ответственных за линии В. Центры ответственные за эти линии характеризуются следующими средними значениями g-факторов (таблица 1).

Таблица 1

Центр	Значения g-факторов при T=300 К			Значения g-факторов при T=77 К		
	g _x	g _y	g _z	g _x	g _y	g _z
A _{1,2}	2,0349	2,2069	2,3797	2,0309	2,1867	2,3983
B _{1,2}	2,0507	2,2121	2,3650	2,0332	2,2019	2,3964

Однако, слияние всех наблюдаемых линий при ориентации кристалла В||с говорит о том, что и линии А и линии В обусловлены парамагнитными центрами одного и того же типа локализованными в двух магнитно-неэквивалентных положениях, каждый из которых имеет трехкратное ориентационное вырождение.

В таблице 2 показаны значения направляющих косинусов для одного ориентационно-неэквивалентного положения центров А₁ и В₁.

Изучение спектров ЭПР при температуре жидкого азота показало, что охлаждение не изменяет количества линий в спектре ЭПР, но все линии становятся значительно уже. При понижении температуры значения g-факторов, характеризующих примесный ион, проявляют следующие свойства: g_z увеличивается, а g_y уменьшается. Наблюдавшееся изменение значений g-факторов характерно для ромбического поля вокруг иона Cu^{2+} [4, 5] и эти изменения подобны тем, что наблюдались для легированных медью систем $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [4] и цинк (II) бис (пиридин-3-сульфонат) гидрат [5], в которых Cu^{2+} испытывает ромбическое искажение. Большая величина g_z типична для связи Cu-O [6].

Таблица 2

Типы центров	Углы относительно осей при 300 К			Углы относительно осей при 77 К		
	a	b*	c	a	b*	c
	78,90	24,48	68,46	78,43	25,13	68,00
A ₁	76,34	113,99	169,26	76,04	114,63	151,21

	17,78	94,75	72,90	18,30	94,88	72,39
	28,52	70,66	110,12	34,54	65,34	112,58
B ₁	66,67	85,30	23,52	59,61	76,54	33,77
	105,97	19,96	78,34	104,89	28,53	66,29

Результаты исследования спектров оптического поглощения нами также ранее сообщались [2]. В частности, отмечалось, что в спектре наблюдалось 8 полос поглощения, которые были идентифицированы как полосы соответствующие иону Cu^{2+} в октаэдрической координации, находящемся в решетке LiKSO_4 в двух неэквивалентных положениях. Для обоих случаев были вычислены параметры кристаллического поля, которые приведены в таблице 3 вместе с другими сходными соединениями.

Таблица 3

Комплекс	Переход на $d_x^2-y^2$ с уровня			Параметры кристаллического поля (см^{-1})			Литература
	d_z^2	dxz, dyz	dxy	Dq	Ds	Dt	
$\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	9200	13200	11200	1120	1600	560	7
$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$	8330	14285	10520	1050	1730	285	7
$\text{Cu}_8(\text{Si}_4\text{O}_{11})(\text{OH})_4$	8330	14080	10695	1070	1674	327	7
$\text{Cd}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7843	11905, 13158	9756	975	1607	282	8
$\text{CdK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7936	11695, 13072	9901	990	1586	326	8
$\text{LiKSO}_4:\text{Cu}^{2+}$ (А-центр)	8771	13513, 12121	10309	1030	1710	386	2
$\text{LiKSO}_4:\text{Cu}^{2+}$ (В-центр)	9615	12821, 11587	10721	1072	1673	584	2

Как указывалось ранее [2], в кристалле LiKSO_4 может иметься несколько возможностей вхождения ионов Cu^{2+} в кристаллическую решетку:

1. Ионы Cu^{2+} могут замещать только катионы K^+ . Однако, в этом случае следует предположить, что в элементарной ячейке LiKSO_4 катионы K^+ должны отличаться друг от друга по месту расположения в кристалле, т.е. имеются ионы K_1^+ и K_2^+ .

2. В кристаллах LiKSO_4 ион Cu^{2+} может замещать не только катионы K^+ расположенные в октаэдрических пустотах, но также и ионы Li^+ локализованные в тетраэдрических пустотах, образованных анионами SO_4^{2-} .

Исследование полос оптического поглощения и линий ЭПР однозначно показывает, что центры А обусловлены замещением ионами Cu^{2+} ионов K^+ в кристаллической решетке LiKSO_4 . Изучение данных о структуре доказывает, что места локализации ионов K^+ в кристалле LiKSO_4 не отличаются друг от друга, следовательно, замещение ионами Cu^{2+} ионов K^+ в местах K_1^+ и K_2^+ в кристалле исключается. Таким образом, следует предположить, что примесные центры В обусловлены замещением ионом Cu^{2+} катиона Li^+ в тетраэдре, состоящем из ионов кислорода O^{2-} .

Анализ значений, направляющих косинусов, центров А при 300 К и 77 К показывает, что эти значения почти одинаковы как при комнатной, так и при азотной температурах.

Такой же анализ проведенный для значений направляющих косинусов центров В показывает, что в этом случае наблюдается значительное отличие, выходящее за пределы ошибки эксперимента.

При понижении температуры от 300 К до 77 К в кристалле LiKSO_4 происходит фазовый переход $\text{P6}_3 \rightarrow \text{P31c}$. Исследованиями по структурному анализу, по рассеянию нейтронов оптическими и радиоспектроскопическими методами показано, что фазовые переходы в кристаллах LiKSO_4 связаны с упорядочиванием и разупорядочиванием тетраэдрических групп SO_4 и LiO_4 . Упорядочивание и разупорядочивание тетраэдрических групп происходит при самопроизвольном вращении тетраэдров относительно осей и переворачиванием отдельных тетраэдров.

Изменение значений направляющих косинусов для линий В при переходе от комнатной температуры до азотной, по-видимому, обуславливается структурными изменениями, имеющими место при фазовом переходе. Это позволяет допустить, что при образовании примесных центров типа В происходит замещение ионом Cu^{2+} катиона Li^+ в искаженном тетраэдре, состоящем из ионов кислорода O^{2-} .

Однако, спектры оптического поглощения и ЭПР обоих примесных центров характерны для ионов Cu^{2+} в октаэдрическом окружении. Следовательно, при замещении одновалентных катионов Li^+ двухвалентным ионом Cu^{2+} в тетраэдрической позиции, происходит образование вакансий в ближайшем окружении последнего для сохранения зарядовой нейтральности кристаллической матрицы. По-видимому, образование вакансий приводит к сильному искажению тетраэдра, образованного ионами кислорода вокруг иона Li^+ , вплоть до трансформации его в октаэдр.

Как известно, предпочтительное замещение возможно при отличии ионных радиусов замещаемого и замещающего ионов не более, чем на 15% [9]. Как говорилось ранее, интенсивность, а следовательно и концентрация центров А в кристалле LiKSO_4 , в два раза больше, чем центров В. По-видимому это связано с менее предпочтительным замещением ионов Li^+ ионами Cu^{2+} . Сопоставление ионных радиусов K^+ ($R_{\text{K}^+}=1,33 \text{ \AA}$), Li^+ ($R_{\text{Li}^+}=0,68 \text{ \AA}$) и Cu^{2+} ($R_{\text{Cu}^{2+}}=0,80 \text{ \AA}$) показывает, что ион замещает ионы K^+ предпочтительнее, чем ионы Li^+ .

Также следует отметить, что для ионов Cu^{2+} , для октаэдрической координации энергия экстростабилизации больше, чем для тетраэдрической, что и объясняет вхождение большинства ионов Cu^{2+} в октаэдры.

Пользуясь полученными значениями g -величин и направляющих косинусов, были составлены модели примесных центров типов А и В (рис. 1 и 2).

По измеренным g -величинам можно получить наиболее точную информацию, об электронном основном состоянии примесных ионов Cu^{2+} в кристаллах. В работе [10] было показано, что для ромбических g -величин (с $g_z > g_y > g_x$) справедливы следующие соотношения: $R=(g_y-g_x)/g_z - g_y > 1$, когда основным состоянием являются преимущественно d_{z^2} , а для основного состояния $d_{x^2-y^2}$ ожидается $R < 1$.

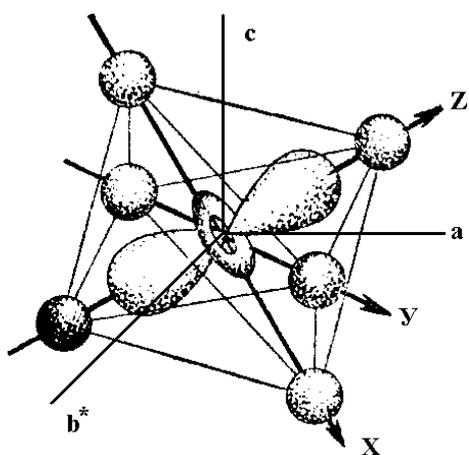


Рис. 1. Расположение орбиталей $d_{x^2-y^2}$ примесного центра типа А при 300 К.

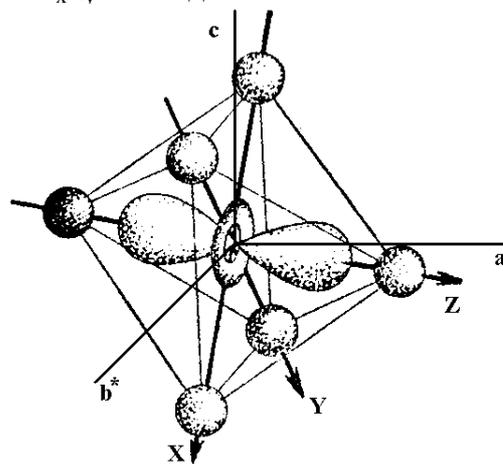


Рис. 2. Расположение орбиталей $d_{x^2-y^2}$ примесного центра типа В при 300 К.

Полученное экспериментальное соотношение между компонентами g -тензора дает величину $R < 1$, т.е. электронным основным состоянием ионов меди в кристалле LiKSO_4 является преимущественно $d_{x^2-y^2}$, как было показано в работе [2]. Однако в большинстве случаев, основное состояние не является чисто $d_{x^2-y^2}$ или d_{z^2} , а будет смесью их обоих в некотором соотношении. Форма волновой функции для этого случая была дана Рао с соавторами [11] в виде:

$$\Psi = (\alpha'^2)^{1/2} [\alpha |x^2 - y^2\rangle + \beta |z^2\rangle],$$

где α'^2 – параметр ковалентности, указывающий вероятность нахождения электрона на d-орбиталях металла (Cu^{2+}), если $\alpha'^2 = 1$, то $\beta = 0$ и связь является чисто ионной. Если

электрон распределен поровну между обеими орбиталями, то $\alpha = \beta$, тогда из $\alpha = \beta = \pm \sqrt{\frac{1}{2}}$ и

связь является ковалентной. Промежуточные значения α указывают на существование связи смешанного типа.

α и β коэффициенты смешивания для орбиталей $|x^2 - y^2\rangle$ и $|z^2\rangle$ соответственно, связанные соотношением $\alpha^2 + \beta^2 = 1$.

Для вычисления неизвестных, необходимых для составления волновой функции иона Cu^{2+} , были использованы следующие выражения, приведенные Като и Абе [12]:

$$P = \frac{14(A_2 - A_3)}{17(\Delta g_X - \Delta g_Y)},$$

$$\alpha'^2 = \frac{7}{6} \left[\frac{A_3 - A_1}{P} - \Delta g_Z + \frac{11}{14} \Delta g_X - \frac{6}{14} \Delta g_Y \right],$$

$$K = \frac{A_2}{P} + \frac{2}{7} \alpha'^2 + \Delta g_Y - \frac{3}{14} \Delta g_X.$$

Знаки констант, сверхтонкого взаимодействия не могут быть определены из экспериментальных результатов. Были исследованы различные комбинации знаков в уравнениях, чтобы приписать знаки величинам A_X , A_Y и A_Z . Однако $\alpha \sim 1$ и $\beta \ll 1$ можно получить только в том случае, когда A_X и A_Y были выбраны положительными, а A_Z отрицательным.

Для нахождения коэффициентов смешивания (α и β), были использованы выражения для g_X и g_Y в значениях α и β , выведенные Блины с соавторами [13]:

$$g_X = g_e + A(\alpha + \sqrt{3}\beta)^2 \quad g_Y = g_e + A(\alpha - \sqrt{3}\beta)^2,$$

где $A = \frac{2\alpha'^2 \lambda}{\Delta_{XZ}} = \frac{2\alpha'^2 \lambda}{\Delta_{YZ}}$.

Из них можно получить следующее выражение для δg ($\delta g = g_X - g_Y$):

$$\delta g = \frac{-2\sqrt{3}\alpha\beta}{\alpha^2 + \beta^2} (g_X + g_Y - 2g_t)$$

Волновая функция для иона Cu^{2+} была составлена путем сравнения величин $\delta g_{\text{выч}}$ и $\delta g_{\text{эксп}}$. Используя полученные данные, были составлены волновые функции для обоих типов примесных центров ионов Cu^{2+} в кристалле LiKSO_4 при 300 К:

$$\Psi_I^A = (0,9860)^{1/2} [0,8023 |x^2 - y^2\rangle + 0,5969 |z^2\rangle]$$

$$\Psi_I^B = (0,8197)^{1/2} [0,8544 |x^2 - y^2\rangle + 0,5196 |z^2\rangle]$$

Значение α^2 для LiKSO_4 существенно отличается от единицы, что указывает на существование значительной ковалентной связи в $\text{LiKSO}_4 - \text{Cu}^{2+}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абдулсабиров Р.Ю., Грезнев Ю.С., Зарипов М.М. Электронный парамагнитный резонанс ионов Cu^{2+} в K_2SO_4 . //ФТТ. 1970. Т.12. вып.12. С. 657-659.

2. Кидибаев М.М., Клименко О.И., Ордобаева Ч.Т., Шаршеев К. Спектры оптического поглощения ионов Cu^{2+} в кристаллах LiKSO_4 . //Вестник ИГУ, 2001, №5, с.230-235.
3. Шаршеев К. Спектры ЭПР монокристаллов $\text{LiKSO}_4 - \text{Cu}^{2+}$ //Проблемы спектроскопии и спектрометрии, 1998, Вып.1, с. 47-58.
4. R.J. Dudley and B.J. Hathaway // J.Chem. Soc. (A) (1970) 2799.
5. Hathaway B.J., Billing D.E., Coord. Chem. Rev., 1970, v. 5, p.143.
6. T.M. Dunn in: Modern coordination chemistry. (Interscience, New York, 1967)
7. K.M.Reddy, A.S. Jacob, B.J. Reddy, Y.P. Reddy. Optical absorption spectra of Cu^{2+} in Brohantite. //Phys. Stat.sol. (b) 139, K145, 1987.
8. N. Satyanarayana, S. Radhakrishna. Optical absorption spectrum of Cu^{2+} ion in $\text{Cd}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CdK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ single crystals. //Solid state com. V.54, №10, pp 891-894, 1985.
9. Александров К.С., Безносиков Б.В. Кристаллография и кристаллохимия. М.: Наука, 1986. С. 171-179.
10. Lakshman S.V.J., Sundar Jacob A. ESR and optical absorption spectra of Cu^{2+} in LiKSO_4 //Phys. Lett.- 1984.- v.101A. №2.-109-113 p.
11. Bhaskar Rao T. And Narayana M. A quantitative estimation of the admixture in the ground state wave function of Cu^{2+} in Low- Symmetry crystals. // Phys. Status Solidi 106, 1981. p.601.
12. T.Kato and R. Abe. Elektron spin resonance of Cu^{2+} doped in TGS. // J. Phys. Soc. Japan 1973. V. 35, №6. P.1643-1648.
13. Bleaney B., Bowers K.D. and Price M.H.L. // Proc. R. Soc. (London) A228, p. 166, 1955.