

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ $4f^6$ -ЭЛЕКТРОНОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ДАВЛЕНИЯ

В. А. Волошин и Л. К. Машков

Исследовано влияние давления до 18 кбар на электронный спектр Eu^{3+} в EuV_4HP , $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Изменения в спектре рассматриваются с точки зрения теории кристаллического поля. Установлено, что при неоднородной деформации координационного многогранника параметр спин-орбитального взаимодействия для основного терма остается почти постоянным и начинает увеличиваться после того, как повысилась симметрия окружения центрального иона.

Одним из возможных путей выяснения различий во взаимодействии редкоземельного иона с кристаллической решеткой является изучение спектров поглощения и излучения при действии на вещество всестороннего сжатия. Воздействие электрического поля решетки, температуры, сжатия и т. п. приводит к сдвигу энергетических уровней свободного иона и появлению тонкой структуры уровней, параметры которой характеризуются большим разнообразием в зависимости от свойств симметрии рассматриваемого кристалла. Интерпретация изменений в спектрах редких земель под влиянием различных факторов в настоящее время еще далека от завершения.

В данной работе рассматривается влияние давления на спектры поглощения и люминесценции пиверидинового комплекса бензоилацетоната европия (EuV_4HP), хлорида ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и сульфата ($\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) европия в пределах от 0 до 18 кбар при комнатной температуре.

Сжатие образцов осуществлялось в камере, конструкция которой аналогична приведенной в работах [1, 2]. Передающей средой является монокристаллический NaCl. Хлорид и сульфат европия исследовались в виде монокристаллов, а EuV_4HP — в виде порошка. Спектры фотографировались спектрографом PGS-2 (К. Цейс—Иена) с обратной линейной дисперсией 7,3 Å/мм. Определение положения максимумов линий производилось по микрофотограммам с точностью не хуже 1 см⁻¹. Следует отметить, что уширение линий при повышении давления не наблюдалось. Это свидетельствует о достаточной гидростатичности передающей среды.

Влияние давления на симметрию ближайшего окружения иона Eu^{3+} рассматривается на примере уровня 7F_1 , поскольку этот уровень полностью представлен своими компонентами и является, как показывает эксперимент, более чувствительным к возмущающему воздействию.

На рис. 1 показано положение компонент уровня 7F_1 EuV_4HP в зависимости от положения нулевой линии ${}^5D_0 - {}^7F_0$ при различном давлении. Выбор смещения нулевой линии в качестве независимой переменной обусловлен более точным измерением этой величины и линейным характером зависимости ее от давления (рис. 2). Из рис. 1 видно, что (при давлении около 10 кбар) два подуровня слились в один. Это свидетельствует о повышении симметрии конфигурации [3]. Интерпретация тонкой структуры уровня 7F_1 этого соединения невозможна без некоторых предполо-

жений, поскольку ни поляризационных, ни рентгеноструктурных исследований не проводилось. Если предположить, что структура координационного многогранника в EuV_4HP и диэтиламмониевом комплексе EuV_4HD , который имеет ось C_2 [4], подобна, то расщепление уровня 7F_1

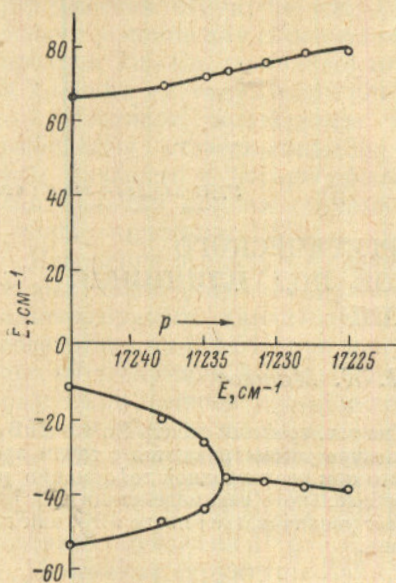


Рис. 1. Расщепление уровня 7F_1 в EuV_4HP в зависимости от смещения линии ${}^5D_0-{}^7F_0$.

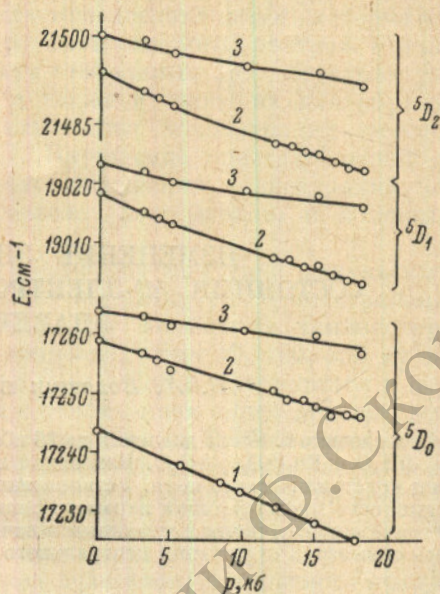


Рис. 2. Положение уровней Eu^{3+} в зависимости от давления.

1 — EuV_4HP ; 2 — $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
3 — $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

в первом приближении на основе модели кристаллического поля [5, 6] определится из следующих соотношений:

$$E(A_1) = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \langle r^2 \rangle \left(\frac{1}{5} B_{20} \pm \frac{\sqrt{6}}{5} \frac{B_{22}^+ + B_{22}^-}{2} \right);$$

$$E(A_0) = \frac{2}{5} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \langle r^2 \rangle B_{20},$$

где E — энергия подуровней 7F_1 , отсчитанная от центра тяжести уровня;

$$B_{2m} = \frac{4\pi}{5} \sum_{i,k} \frac{q_k e^2}{R_k^3} Y_{2m}^*(\theta_k, \phi_k)$$

параметры кристаллического поля; $\langle r^2 \rangle$ — средний квадрат радиуса $4f$ -оболочки; Y_{2m} — сферическая гармоника второго порядка; (R_k, θ_k, ϕ_k) — сферические координаты лигандов. При этом, как показывает расчет на основе рентгеноструктурных данных [7] по GdV_4HP для изоморфного с ним EuV_4HD , к типу симметрии A_0 относится средняя компонента. Вычисляя параметры B_{2m} из спектра при различном давлении для EuV_4HP и нанося их на диаграмму (рис. 3), можно заметить, что параметр B_{20} изменяется значительно быстрее, чем в том случае, если бы деформация координационной сферы была однородной (штриховая прямая на графике соответствует этому случаю). Таким образом, мы наблюдаем анизотропные свойства изучаемого вещества, которые и привели к изменению симметрии. После 10 кбар вероятнее всего появляется ось четвертого порядка.

Несколько иначе обстоит дело в случае $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Для этой соли имеются данные по поляризации поглощения и известно, что Eu^{3+} находится в поле с симметрией C_2 [8]. На рис. 3 можно видеть ход изменений B_{2m} с ростом давления. Вначале уменьшается только B_{20} , затем,

после 14 кбар, уменьшается и $|B_{22}^+ + B_{22}^-|$. Анизотропия кристалла здесь также очевидна.

С повышением давления центры тяжести уровней смещаются в область длинных волн (рис. 2). Причем смещение уровней терма 5D идет быстрее, чем уровней терма 7F . Это видно при сравнении со смещением, например, уровня 7F_1 (рис. 4). Разница в смещении уровней различных термов может быть вызвана влиянием конфигураций противоположной четности [9], либо уменьшением параметров Слэтера F_k [10].

Энергетическое расстояние ${}^7F_0 - {}^7F_1$, т. е. параметр спин-орбитального взаимодействия ξ , в EuV_4HP в пределах 0—10 кбар почти не изме-

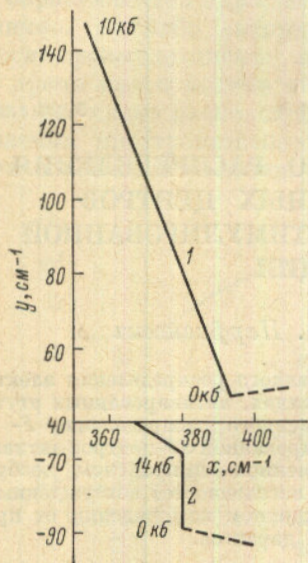


Рис. 3. Взаимосвязь между параметрами кристаллического поля.

$x - |B_{32}^+ + B_{32}^-| \langle r^2 \rangle$, $y - B_{20} \langle r^2 \rangle$, 1 — EuV_4HP , 2 — $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

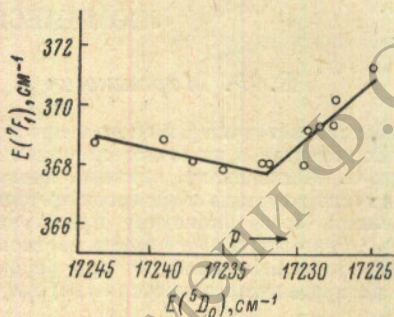


Рис. 4. Изменение энергетического расстояния ${}^7F_0 - {}^7F_1$ в зависимости от смещения линии ${}^5D_0 - {}^7F_0$ в EuV_4HP .

няется (рис. 4) и возрастает после того, как изменилась симметрия оболочки. В хлориде европия эта величина не изменяется вплоть до 18 кбар. Как известно [10], в твердом теле параметр ξ несколько меньше, чем в свободном ионе. Причиной этого может быть смещение орбит лигандов и центрального иона. С повышением давления это смещение должно усиливаться. Однако, как видно на рис. 4, поведение ξ зависит от характера деформации координационного многогранника. В EuV_4HP вначале, когда деформация неоднородная, параметр ξ не изменяется, затем после повышения симметрии, когда уменьшение объема координационной сферы должно идти значительно быстрее, эта величина начинает возрастать.

Изменения в тонкой структуре сульфата европия и сдвиги уровней невелики, что свидетельствует о более прочной решетке этого вещества.

Литература

- [1] К. Свенсон. Физика высоких давлений. ИЛ, М., 1963.
- [2] Ю. А. Ключев. ДАН СССР, 144, 538, 1962.
- [3] В. А. Волошин, А. А. Галкин, Л. К. Машков. ДАН СССР, 188, 64, 1969.
- [4] А. В. Аристов, Ю. С. Маслюков, М. И. Грязнова, Г. А. Домрачев, Л. А. Асланов, А. Л. Ильинский. ТЭХ, 6, 61, 1970.
- [5] М. А. Ельшиевич. Спектры редких земель, ГИТТЛ, М., 1953.
- [6] В. С. Курольков, А. Г. Маханек. Ж. прикл. спектр., 13, 278, 1970.
- [7] Л. А. Бутман, Л. А. Асланов, М. А. Порай-Кошиц. Ж. структур. химии, 11, 46, 1970.
- [8] K. N. Hellwege, H. G. Kahle. Zs. Phys., 129, 62, 1951.
- [9] K. V. Keating, H. G. Drickamer. J. Chem. Phys., 34, 143, 1961.
- [10] К. Бальхаузен. Введение в теорию поля лигандов. «Мир», М., 1964.

Поступило в Редакцию 30 декабря 1970 г.