

СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 535.34

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ИОНЫ F_3^- В КРИСТАЛЛАХ ФТОРИДОВ

© 2016 г. Е. А. Раджабов

Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН, 664033 Иркутск, Россия

Иркутский государственный университет, 664003 Иркутск, Россия

E-mail: eradz@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 21.06.2015 г.

Исследованы спектры поглощения молекулярных ионов F_3^- в кристаллах LaF_3 , SrF_2 , CaF_2 , BaF_2 с редкоземельными активаторами в ультрафиолетовой области. Сравнением спектров радиационно и аддитивно окрашенных кристаллов выявлены полосы поглощения дырочных F_3^- -центров, расположенные около 6 эВ. Неэмпирические расчеты оптических переходов находятся в хорошем согласии с экспериментальными величинами.

DOI: 10.7868/S0030403416010189

ВВЕДЕНИЕ

Однозарядные молекулярные ионы X_3^- (X—Cl, Br, J) изучены в газовой фазе, растворах и ионных кристаллах [1, 2]. Основываясь на подобии спектров поглощения облученных щелочно-галогидных кристаллов и растворов, полосы поглощения в области 5–6.2 эВ приписаны поглощению ионов Cl_3^- , Br_3^- , I_3^- [3, 4]. Различают три типа X_3^- -центров в щелочно-галогидных кристаллах: V_2 , V_3 , V_4 . В галоидах калия центры V_2 образуются облучением при 100 К, а V_4 и V_3 — при температурах 200 и 300 К соответственно [5]. Низкотемпературные V_2 - и V_4 -центры обладают дихроизмом поглощения. Предполагается, что в V_3 -центр представляет собой изолированный ион X_3^- , а в центрах V_2 и V_4 рядом с молекулярным ионом располагается одна или две вакансии [5].

Тригалоидные молекулярные ионы F_3^- , Cl_3^- получены соосаждением галоидов натрия и цезия с аргоном в соотношении 1/400 при 15 К [6]. Полоса поглощения Cl_3^- обнаружена около 4.9 эВ, тогда как в образцах с F_3^- поглощение начиналось около 6.2 эВ с ростом в сторону меньших длин волн. Расстояние между фторами в ионе F_3^- оценено в 1.55 Å [6], неэмпирические расчеты дают несколько большее расстояние 1.74 Å [1, 2]. Относительно недавно F_3^- обнаружены в газовой фазе методом электронно-захватной масс-спектрометрии [7]. Энергия диссоциации F_3^- на F^- и F_2

равна 1.02 эВ, что делает проблематичной существование F_3^- в водных растворах [8].

Полоса поглощения F_3^- в CaF_2 —Tm, CaF_2 —Dy расположена при 6.0 эВ [9]. В этих кристаллах тригалоидные центры образовывались под действием рентгеновского облучения при температурах выше 100 К [9]. В то же время полоса поглощения трифторидных молекул в LiF обнаружена в существование более коротковолновой области при 11 эВ [10, 11]. В кристаллах $SrCl_2$ — K^+ [12] центры Cl_3^- относительно легко переориентировались при освещении поляризованным светом вдоль главной оси кристалла, что приводило к почти полному дихроизму в полосе поглощения этих центров при 4.7 эВ.

Процессы образования стабильных дырочных центров являются необходимым звеном в понимании деталей радиационного окрашивания галоидных кристаллов. В настоящей работе исследовано образование стабильных до 300–500°C трифторидных молекулярных ионов F_3^- в кристаллах фторидов (LaF_3 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллы фторидов выращивались методом Стокбаргера в трехствольном графитовом тигле в вакууме¹. Несколько процентов CdF_2 добавлялось в сырье для очистки от примеси кислорода. Концентрация примеси фторидов лантаноидов в шихте была 0.01, 0.1 и 0.3 моль %. Спектры погло-

¹Кристаллы выращены В.А. Козловским.

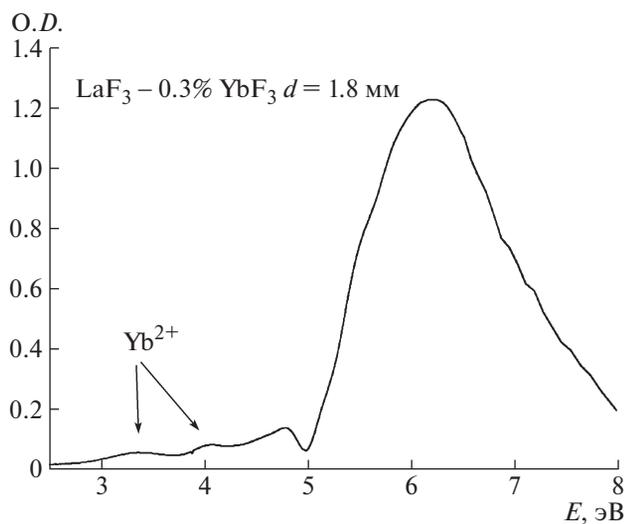


Рис. 1. Спектр поглощения кристаллов $\text{LaF}_3\text{-}0.3\% \text{YbF}_3$ при комнатной температуре, наведенный рентгеновским излучением. Указаны предполагаемые полосы F_3^- и Yb^{2+} -центров. Провал около 5 эВ обусловлен преобразованием ионов Ce^{3+} .

шения в области 190–3000 нм измерялись на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda-950², спектры в области вакуумного ультрафиолета измерялись на лабораторной установке с использованием монохроматора ВМР2 (115–300 нм). Источником вакуумного ультрафиолета являлась разрядная дейтериевая лампа L7292 (Hamamatsu), приемником излучения был ФЭУ142.

Радиационное облучение производилось с помощью рентгеновской трубки БХВ-12 при напряжении 40 кВ и токе 20 мА в течение 40 мин. Образцы размещались непосредственно на выходном окне рентгеновской трубки и окрашивались с двух сторон.

Аддитивное окрашивание кристаллов осуществлялось в автоклаве из нержавеющей стали при температурах 700–850°C. Образцы кристаллов и кусочки металлического кальция помещались в разные контейнеры. После герметизации и вакуумирования до 10^{-2} торр автоклав опускался в печь. После нагрева до желаемой температуры автоклав с образцами выдерживался в печи в течение 1–3 ч в зависимости от толщины образцов и температуры окрашивания. Поверхность образцов SrF_2 и BaF_2 в результате окрашивания становилась мутной, образцы полировались заново. Кристаллы фторида лантана как беспримесные (см. также [13]), так и с примесью редких земель после окрашивания становились серыми. В микроскоп было видно появление металлических ча-

стиц (очевидно, La) по всему объему образцов. Нагревание аддитивно окрашенных кристаллов фторида лантана до 700–900°C с последующей закалкой уменьшало количество металлических частиц, но не приводило к появлению окраски.

Неэмпирические расчеты кристаллических кластеров проведены пакетом Gaussian [14] методом функционала плотности (DFT) с гибридным потенциалом B3LYP и базами 6N311G(d, p) (для CaF_2) и LANL2DZ для LaF_3 . Энергии оптических переходов рассчитаны методом TDDFT (time dependent density functional theory).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Фторид лантана

В кристаллах LaF_3 с примесью редкоземельных ионов RE^{3+} (Yb, Tm, Sm, Ho) при рентгеновском облучении при комнатной температуре образуются центры с интенсивной полосой поглощения с максимумом при 6.2 эВ (рис. 1).

В спектрах поглощения кристаллов LaF_3 обнаружены полосы 6.46, 6.02, 5.69, 5.30 и наибольшая при 5.0 эВ, принадлежащие ионам Ce^{3+} [24]. Следовая концентрация церия в кристаллах LaF_3 была оценена путем сравнения их спектров поглощения со спектром $\text{LaF}_3\text{-}0.01\% \text{CeF}_3$ и составляла 0.001–0.005 моль %. Под действием рентгеновского облучения небольшая доля ионов Ce^{3+} меняла валентность, что проявлялось в спектрах наведенного поглощения (рис. 1, провал при 5.0 эВ).

Наиболее отчетливо полоса при 6.2 эВ измеряется в кристаллах $\text{LaF}_3\text{-YbF}_3$. С увеличением концентрации трехвалентного редкоземельного иона растет полоса при 6.2 эВ (при одинаковой дозе облучения). Параллельно с образованием ультрафиолетовой полосы при 6.2 эВ в кристаллах LaF_3 с примесью YbF_3 , TmF_3 , SmF_3 , NdF_3 наводятся также слабые полосы в области 0.5–4 эВ, которые будем называть длинноволновыми полосами. Каждая примесь образует свои характерные длинноволновые полосы поглощения, а положение и ширина полосы при 6.2 эВ остаются неизменными. Длинноволновые полосы поглощения в облученных кристаллах $\text{LaF}_3\text{-SmF}_3$ обусловлены переходами в двухвалентных редкоземельных ионах, создающихся ионизирующим излучением. Длинноволновые полосы поглощения в LaF_3 как минимум на порядок меньше полосы при 6.2 эВ (рис. 1).

При нагревании облученного кристалла $\text{LaF}_3\text{-}0.3\% \text{YbF}_3$ полоса при 6.2 эВ разрушается в интервале температур 350–650°C. При освещении кристаллов $\text{LaF}_3\text{-YbF}_3$ светом разрядной дейтериевой лампы ДДС30 полоса наведенных F_3^- -цен-

² Оборудование Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

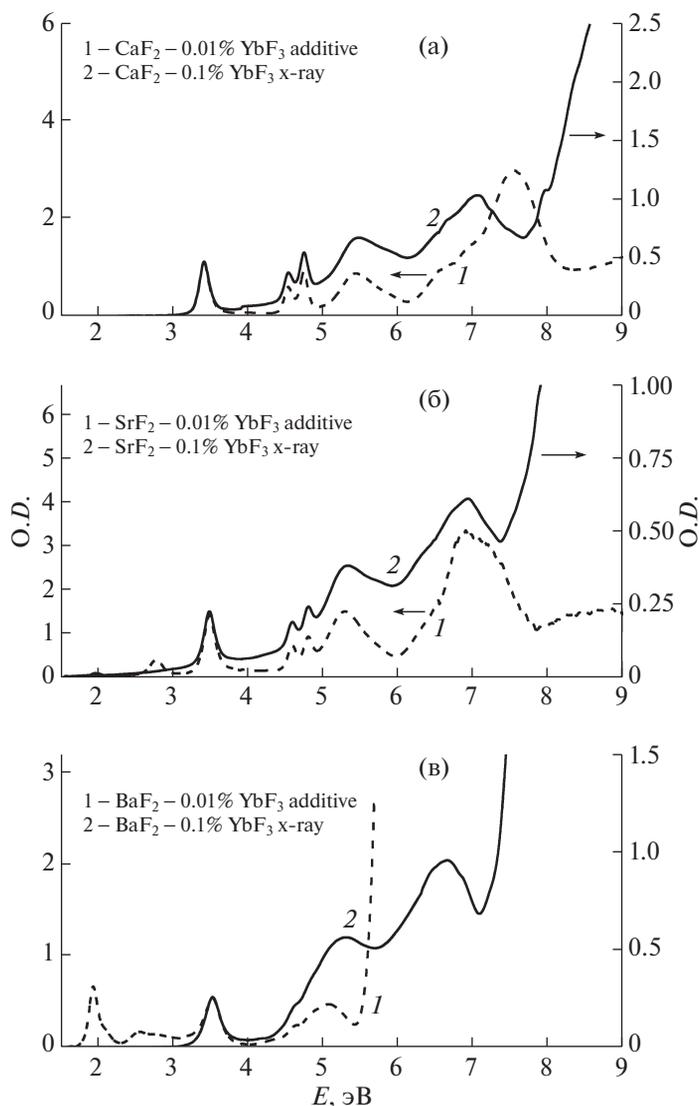


Рис. 2. Сравнение спектров поглощения кристаллов CaF₂-YbF₃ (а), SrF₂-YbF₃ (б) и BaF₂-YbF₃ (в), наведенных рентгеновским излучением (2), и спектров, полученных аддитивным окрашиванием (1).

тров обесцвечивалась параллельно с полосами Yb²⁺-центров при 4.0 и 3.35 эВ. Дихроизм полосы при 6.2 эВ, представляющий собой разность спектров поглощения, измеренных через поляризатор, направленный вдоль главной оси кристалла и поперек нее, не обнаружен.

Щелочно-земельные фториды

В кристаллах щелочно-земельных фторидов с примесью трехвалентных редкоземельных ионов рентгеновское излучение при комнатной температуре наводит электронные центры – ионы RE²⁺ и дырочные центры – F₃⁻, V_{KA}. Появление F₃⁻-полосы маскируется сильными полосами двухвалентных ионов RE²⁺ в области 6.2 эВ. В предыду-

щей работе разделение общего поглощения в области 5–8 эВ на поглощение F₃⁻ и поглощение Tm²⁺ проводилось сравнением спектров поглощения кристаллов, облученных рентгеновским излучением, и спектров аддитивно окрашенных кристаллов [9]. В области около 6.2 эВ Yb²⁺ дает меньший вклад в общее поглощение, чем Tm²⁺. Это предоставило нам возможность более надежно выделить поглощение дырочных F₃⁻-центров в кристаллах CaF₂ – 0.1% YbF₃ (максимум 6.08 эВ, полуширина 2.03 эВ) (рис. 2а). В кристаллах SrF₂-0.1% YbF₃ полоса молекулярных ионов F₃⁻ находится при 6.0 эВ с полушириной 1.7 эВ (рис.2б). Помимо основных дырочных центров F₃⁻ в кристаллах при комнатной температуре на-

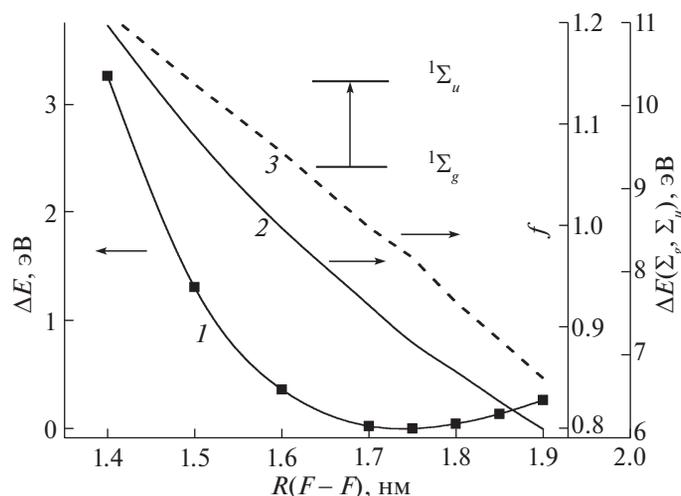


Рис. 3. Полная энергия (1), энергия оптического перехода (2) и сила осциллятора (3) линейного молекулярного иона F_3^- .

водятся дырочные центры $(F_2^-)_{ii}$ с полосой около 4.1 эВ [23], которые можно удалить нагревом до 100–120°C (см. также [9]). Полосы поглощения двухвалентных ионов и дырочных центров F_3^- в кристаллах щелочно-земельных фторидов примерно одинаковы по величине (рис. 2).

В аддитивно окрашенных кристаллах BaF_2 –Yb в области выше 5.5 эВ наблюдается сильное поглощение неизвестной природы (рис. 2в). Похожие сильные полосы поглощения наблюдаются также при 7.8 эВ в CaF_2 (рис. 2а) и 7.0 эВ в SrF_2 (рис. 2б). Подобное поглощение при энергиях фотонов выше 5.5 эВ наблюдалось нами в аддитивно окрашенных кристаллах BaF_2 с различными редкоземельными ионами (Sm, Nd, Ho, Tm, Er, Gd, Lu), а также и в беспримесных кристаллах. Ранее сильный рост поглощения выше 5.5 эВ наблюдался в аддитивно окрашенных кристаллах BaF_2 –Nd [15]. При нагревании аддитивно окрашенных кристаллов BaF_2 –Tm ультрафиолетовое поглощение разрушалось около 800°C с разрушением всех других полос. Ультрафиолетовое поглощение в BaF_2 накладывается на поглощение F_3^- -центров, что не позволяет выделить полную полосу F_3^- из сравнения спектров радиационно и аддитивно окрашенных кристаллов (рис. 3). В то же время подобие спектров поглощения BaF_2 –Yb в интервале 4–5.5 эВ (рис. 2в) и спектров CaF_2 –Yb, SrF_2 –Yb (рис. 2а, 2б) позволяет сделать вывод, что полоса F_3^- в BaF_2 также находится около 6 эВ.

РАСЧЕТЫ

Впервые схема молекулярных орбиталей тригалоидных однозарядных ионов в нынешней

форме предложена Пиментелом [16]. Расчетам электронных и колебательных уровней ионов тригалоидов X_3^- посвящено большое количество работ (см., например, [1, 2, 17–20]). Атомные p_z -орбитали крайних фторов образуют наивысшую занятую σ_g -орбиталь, а p_z -орбитали трех фторов образуют наинизшую незанятую σ_u -орбиталь. Электронная конфигурация основного состояния σ_g^2 , что соответствует терму $^1\Sigma_g$, конфигурация возбужденного состояния $\sigma_g^1\sigma_u^1$, что соответствует терму $^1\Sigma_u$.

Неэпирический расчет линейного иона F_3^- указывает на небольшой вклад s - состояний центрального фтора в наивысшую занятую σ_g -орбиталь. Незанятая σ_u -орбиталь образована тремя разнонаправленными p_z -орбиталями фторов. Переход $^1\Sigma_g \rightarrow ^1\Sigma_u$ является разрешенным дипольным переходом с высокой силой осциллятора 1–2 и ориентацией перехода вдоль оси молекулы. Равновесное расстояние между соседними фторами равно 1.75 Å, заряды крайних фторов –0.45, а центрального фтора –0.1, энергия оптического перехода 7.16 эВ. С уменьшением равновесного расстояния полная энергия сильно возрастает, увеличивается также энергия основного перехода $^1\Sigma_g \rightarrow ^1\Sigma_u$ и сила осциллятора основного перехода (рис. 3).

Основываясь на фотодиссоциации F_3^- -центров в CaF_2 на H- и V_k -центры, предложена модель F_3^- -центра как молекулярного иона, образованного междоузельным атомом фтора и двумя узельными фторами с осью молекулы вдоль большой диагонали куба фторов [9]. Расчет подходящего для этой модели кластера $(Ca_6F_9)^{5+}$ показал,

что расстояние F—F в молекулярном ионе F_3^- уменьшается от начального 2.37 до 1.73 Å (сдвиг на 0.64 Å) за счет образования связи F-F-F, что близко к расчетному расстоянию в свободном ионе F_3^- . Энергия оптического перехода ${}^1A_{1g} - {}^1A_{2u}$ (соответствующего ${}^1\Sigma_g - {}^1\Sigma_u$ в свободном ионе) равна 6.52 эВ, что близко к экспериментальной величине 6.08 эВ. Сила осциллятора перехода 0.36.

В то же время измерениями дихроизма поглощения Cl_3^- -центров в кристаллах $SrCl_2$, имеющего решетку типа флюорита, убедительно установлена ориентация этих центров по оси 100 [12]. В связи с этим мы рассчитали также свойства F_3^- -центра в CaF_2 , ориентированного вдоль оси четвертого порядка. Междоузельный фтор помещен между двумя ближайшими фторами с начальным расстоянием между соседними фторами 1.37 Å. В процессе оптимизации геометрии кластера Ca_6F_{13} расстояние между соседними фторами в F_3^- центре увеличилось до 1.88 Å, что соответствовало сдвигу крайних фторов на 0.52 Å относительно положения в невозмущенной решетке. Расчетный максимум полосы поглощения ${}^1\Sigma_g - {}^1\Sigma_u$ находится при 5.7 эВ с силой осциллятора перехода 0.8. В настоящее время невозможно сделать определенный выбор между двумя ориентациями F_3^- -центров в CaF_2 , необходимы измерения дихроизма.

Имеется несколько возможных ориентаций молекулярных ионов F_3^- в решетке LaF_3 . Отталкиваясь от предположения о направлении F_3^- вдоль главной оси кристалла, выбран кластер La_5F_{20} , в котором междоузельный фтор помещен между двумя узельными фторами, направленными по оси Z. Наибольшее искажение решетки вызывает междоузельный фтор, смещающий соседние два фтора и следующие два иона лантана от центра по оси Z. Равновесное расстояние между фторами в ионе F_3^- равно 1.71 Å. Для расчета оптического перехода кластер уменьшен до La_5F_{12} . Длина волны оптического перехода, соответствующего ${}^1\Sigma_g - {}^1\Sigma_u$ в свободном ионе, равна 6.36 эВ, что близко к экспериментальной величине 6.2 эВ. Сила осциллятора перехода равна 1.3.

ОБСУЖДЕНИЕ

Полоса при 6.2 эВ, образованная рентгеновским излучением при комнатной температуре, одинакова в кристаллах LaF_3 с примесью разных трехвалентных лантаноидов (Yb, Tm, Sm, Ho). Следовательно, полоса при 6.2 эВ соответствует

поглощению собственных центров, каковыми и являются молекулярные ионы F_3^- . По положению и полуширине полосы F_3^- -центров в разных фторидах близки между собой. Это обусловлено сильной молекулярной связью в ионе трифторида. Энергия перехода ${}^1\Sigma_g - {}^1\Sigma_u$ в значительной степени определяется расстоянием между фторами и в первом приближении может описываться результатами, приведенными на рис. 3. В кристаллах фтористого лития предполагаемая полоса поглощения F_3^- сильно смещена в коротковолновую сторону до 11.3 эВ [8, 9]. Для такого перехода расстояние между фторами должно уменьшиться до величины 1.42 Å, на что нужно затратить значительную энергию 2.8 эВ (рис. 3). По-видимому, центры F_3^- в LiF требуют дополнительных исследований.

Рассмотрим процесс радиационного образования дефектов в кристаллах LaF_3-SmF_3 . При рентгеновском облучении LaF_3-SmF_3 наводятся полосы поглощения центров Sm^{2+} -анионная вакансия, изученных нами в предыдущей работе [21], а также центры с полосой при 6.2 эВ. На образование центра Sm^{2+} -вакансия затрачивается электрон и анионная вакансия. Следовательно, оставшийся междоузельный атом фтора может объединиться с дыркой с образованием центра F_3^- подобно тому, как это происходит в кристаллах щелочных [22] и щелочно-земельных [9, 12] галогенидов.

Интенсивность полосы поглощения F_3^- -центра относительно полос Yb^{2+} (и других Re^{2+}) значительно больше в кристаллах фторида лантана (рис. 1), чем в кристаллах щелочно-земельных фторидов (рис. 2). Это может быть обусловлено соотношением сил осцилляторов как F_3^- , так и Yb^{2+} в этих группах кристаллов. Квантово-химический расчет дает близкие силы осцилляторов F_3^- -центров как в LaF_3 , так и в CaF_2 . Возможно, разница в интенсивностях обусловлена меньшей силой осциллятора $4f-5d$ -переходов двухвалентных редкоземельных ионов в LaF_3 по отношению к переходам в щелочно-земельных фторидах. В кристаллах фторида лантана рядом с двухвалентным Sm^{2+} располагается анионная вакансия, выполняющая роль зарядового компенсатора. Возбужденные $5d$ -состояния двухвалентных ионов в LaF_3 будут также распространяться на анионную вакансию, что, несомненно, приведет к уменьшению перекрытия $4f$ - и $5d$ -состояний и к уменьшению силы осциллятора перехода $4f-5d$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнением спектров поглощения кристаллов фторидов с различными редкоземельными ионами, полученных рентгеновским облучением со спектрами, полученными аддитивным окрашиванием, выделены полосы стабильных при комнатной температуре дырочных F_3^- центров. Молекулярные ионы F_3^- в кристаллах щелочно-земельных фторидов (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2) и LaF_3 характеризуются широкой полосой поглощения около 6 эВ.

Неэмпирические расчеты кластеров решеток CaF_2 и LaF_3 показывают образование молекулярного иона F_3^- с энергией перехода, соответствующего ${}^1\Sigma_g^- \rightarrow {}^1\Sigma_u$ в свободном ионе и близкой к экспериментальной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Braida B., Hiberty P.C.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 14890.
2. *Kloo L.* // Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications. Elsevier, 2013. V. 1. P. 233–249.
3. *Varley J.H.O.* // J. Nuclear Energy. 1954. V. 1. P. 130–143.
4. *Hersh H.N.* // Phys. Rev. 1957. V. 105. № 4. P. 1140.
5. *Winter E. M., Wolf D.R., Christy R.W.* // Phys. Rev. 1969. V. 186. № 3. P. 949.
6. *Ault B.S., Andrews L.* // Inorganic Chemistry. 1977. V. 16. № 8. P. 2024.
7. *Tuinman A.A., Gakh A.A., Hinde R.J., Compton R.N.* // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 8397.
8. *Artau A., Nizzi K. E., Hill B.T., Sunderlin L.S., Wenthold P.G.* // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 10667.
9. *Фигура П.В., Непомнящих А.И., Раджабов Е.А.* // Опт. и спектр. 1989. Т. 67. В. 6. С. 1304.
10. *Mayhugh M.R., Christy R.W.* // Phys. Rev. B. V. 2. № 8. P. 3330.
11. *Непомнящих А.И., Раджабов Е.А.* // Опт. и спектр. 1980. Т. 48. В. 4. С. 818.
12. *Rzepka E., Lefrant S., Taurel L.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1975. V. 8. P. 2523.
13. *Radzhabov E., Nepomnyshikh A.I.* // SCINT 95: Proceedings of the International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications. Delft, The Netherlands, August 28–September 1, 1995. P. 189–192.
14. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 03. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2003.
15. *Непомнящих А.И., Токарев А.Г., Черняго Б.П., Фигура П.В.* // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. № 16. С. 1.
16. *Pimentel G.C.* // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 446.
17. *Tasker P.W.* // Mol. Phys. 1977. V. 33. № 2. P. 511.
18. *Cahill P.A., Dykstra C.E., Martin J.C.* // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 6359.
19. *Gabes W., Nijman-Meester M.A.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 6359.
20. *Novoa J.J., Mota F., Alvarez S.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 6561.
21. *Раджабов Е.А., Козловский В.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2015 Т. 79. № 2. С. 275.
22. *Itoh N.* // Cryst. Lattice Defects. 1972. V. 3. № 3. P. 115.
23. *Фигура П.В., Непомнящих А.И., Раджабов Е.А.* // Опт. и спектр. 1988. Т. 65. В. 4. С. 940.
24. *Elias L.R., Heaps W.S., Yen W.M.* // Phys. Rev. B. 1973. V. 8. № 11. P. 4989.