

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

---

КООРДИНАЦИОННАЯ  
ХИМИЯ

Том 8

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

6

---

МОСКВА · 1982

УДК 541.66—68

ЗИАТДИНОВ А. М., ШЕВЧЕНКО В. Я., КУРЯВЫЙ В. Г.,  
ГУМЕРОВ Р. М., ДАВИДОВИЧ Р. Л.

### ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС, СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ , СОДЕРЖАЩИХ $Mn^{2+}$

Кристаллы типа  $ABF_6 \cdot 6H_2O$  (где А — двухвалентный переходный металл, В — четырехвалентный элемент), благодаря многообразию свойств в пределах одного структурного типа оказались объектами интенсивных исследований различными методами [1—9]. В настоящей работе сообщается о результатах исследования методом ЭПР по опытам на примесных ионах  $Mn^{2+}$  одного из представителей этого класса веществ — кристаллов фторосиликата магния ( $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ ), испытывающих при  $T_0 = (298 \pm 1)$  К сегнетоэластический фазовый переход первого рода [3].

В сегнетоэластической фазе, реализуемой ниже  $T_0$ , кристаллы  $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$  относятся к пр. гр.  $P2_1/c$  с  $Z = 2$  [3]. Рентгенографические данные низкотемпературной фазы кристаллов  $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$  хорошо согласуются с результатами ЭПР исследований этой фазы кристаллов по опытам на примесных ионах  $Mn^{2+}$  [5],  $Ni^{2+}$  [9] и  $Co^{2+}$  [6]. Иная ситуация сложилась с идентификацией структуры кристаллов  $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$  выше  $T_0$ .

Первоначально [3] кристаллы фторосиликата магния при  $T > T_0$  были отнесены к пр. гр.  $R\bar{3}m$  с  $Z = 1$ . Позже [7], в рентгенограммах кристаллов  $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$  были выявлены дополнительные отражения, несовместимые с указанной группой симметрии. В работе [8] была предложена новая модель структуры  $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$  выше  $T_0$ , учитывающая упомянутые дополнительные отражения. Согласно этой модели, пр. гр. высокотемпературной фазы кристаллов  $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$  —  $P\bar{3}$ . Структуру кристаллов можно представить как совокупность периодических антифазных областей упорядоченных моноклинных ячеек низкотемпературной фазы симметрии  $P2_1/c$ . В пределах области определенной фазы имеются две различно заселенные неэквивалентные позиции комплексных ионов. Причем если, скажем, в данной области кристалла отношение заселенностей неэквивалентных позиций равно 1 : 2, то в смежных с ней областях соответствующее отношение заселенностей будет обратным и т. д., по всему объему образца. Наличие определенных симметричных соотношений между структурными состояниями кристалла и резонансными спектрами точечных активных центров в них [10] допускает проверку предложенных моделей структуры фторосиликата магния выше  $T_0$  методом ЭПР. Согласно [11], в качестве примесного иона этим целям лучше всего отвечают ионы с наполовину заполненной  $d$ -оболочкой. Учитывая все сказанное, для определения структурного состояния кристаллов фторосиликата магния выше  $T_0$  нами были исследованы спектры ЭПР этих соединений, активированные  $Mn^{2+}(3d^5)$ .

Изучение спектров ЭПР кристаллов  $MgSiF_6 \cdot 6H_2O : Mn^{2+}$  проводили в температурном диапазоне 250—400 К на радиоспектрометре РЭ 1306 ( $\nu \approx 9,5$  ГГц) на монокристаллах, содержащих (по синтезу) 1 и 10% парамагнитной примеси. Синтез монокристаллов фторосиликата магния, активированных  $Mn^{2+}$ , проводили по методике, описанной в [5, 6, 9]. Ориентацию кристаллов в постоянном магнитном поле ( $\vec{H}_1$ ) осуществляли с помощью гониометра с двумя независимыми взаимноортогональными вращениями. Измерение температуры осуществляли с помощью термодары

медь — константан с опорной точкой при 274,2 К. Точность измерений температуры была не хуже 1 К.

Спектры ЭПР кристаллов  $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : (1%  $\text{Mn}^{2+}$ ) выше  $T_0$  состоят из двух наборов ( $6 \times 5$ ) линий сверхтонкой структуры (СТС). Пиковые интенсивности первых производных линий СТС различных наборов при 300 К относятся друг к другу как 1 : 4,5. Изучение угловых зависимостей спектров свидетельствует, что указанные наборы линий СТС отвечают двум типам аквокомплексов марганца, различающихся только величинами тригонального искажения. Спектры ЭПР обоих типов центров марганца имеют осевой характер с осью  $z \parallel C_3$  ( $C_3$  — тригональная ось роста кристаллов) и хорошо описываются спин-гамильтонианом вида:

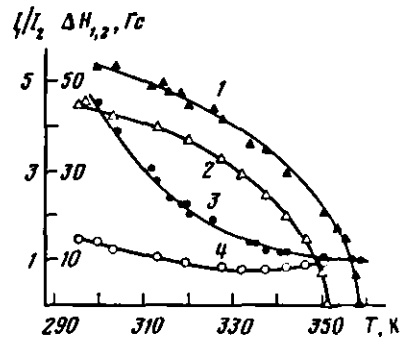
$$\hat{H} = g\beta\hat{H}_0\hat{S} + D\left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right] + \hat{F}(a) + A_{\parallel}\hat{S}_z\hat{I}_z + A_{\perp}(\hat{S}_x\hat{I}_x + \hat{S}_y\hat{I}_y), \quad (1)$$

где обозначения общеприняты,  $S = I = 5/2$ . Параметры гамильтониана (1) при 300 К равны:  $g = 2,000 \pm 0,001$ ;  $a = (8 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ;  $A_{\perp} \approx A_{\parallel} = (-91 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ;  $D_1 = (-275 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ;  $D_2 = (-288 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  ( $D_1$  и  $D_2$  — параметры тонкой структуры неэквивалентных центров марганца). Отметим, что при определении знаков магнитных параметров  $a$  и  $D_i$  ( $i = 1, 2$ ) постоянная СТС предполагалась отрицательной, как это было найдено в других исследованных кристаллах рассматриваемого типа [12, 13].

Симметрия спектров ЭПР обоих типов центров марганца и ориентация их  $z$ -осей не меняются при нагревании образцов. Однако с ростом температуры в кристаллах, содержащих 1%  $\text{Mn}^{2+}$ , наблюдается обратимое выравнивание заселенностей неэквивалентных позиций марганца. Об этом однозначно свидетельствует изменение отношений пиковых интенсивностей соответствующих линий СТС различных типов центров марганца, при примерно равных и неизменных значениях их ширины, измеренных между пиками первых производных линий поглощения (рисунок). Одновременно по мере повышения температуры уменьшается и при  $T_c = (359 \pm 2) \text{ К}$  полностью исчезает различие тригональных искажений неэквивалентных позиций примесного иона (рисунок). Выше  $T_c$  при любых ориентациях  $\hat{H}_0$  к осям кристалла наблюдается только набор линий СТС, отвечающий одному типу центров марганца. Спектр хорошо описывается гамильтонианом (1) с  $z \parallel C_3$ . Параметры спектра при 365 К равны:  $g = 2,000 \pm 0,001$ ;  $a = (8 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ;  $A_{\perp} \approx A_{\parallel} = (-91 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ;  $D = (-284 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

В кристаллах  $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : (10%  $\text{Mn}^{2+}$ ) сегнетоэластический фазовый переход происходит при  $T_0' = (294 \pm 1) \text{ К}$ , т. е. на 4 К ниже, чем в кристаллах, содержащих 1%  $\text{Mn}^{2+}$ . Вместе с тем ниже  $T_0'$  спектры ЭПР кристаллов  $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : (10%  $\text{Mn}^{2+}$ ) качественно ничем не отличаются от исследованных ранее [5] спектров образцов фторосиликата магния, содержащих 1%  $\text{Mn}^{2+}$ .

В кристаллах  $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : (10%  $\text{Mn}^{2+}$ ) при  $T > T_0$  неэквивалентные позиции аквокомплексов характеризуются меньшим различием тригональных искажений, чем в кристаллах  $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : (1%  $\text{Mn}^{2+}$ ). Из рисунка видно, что в этих образцах указанное различие исчезает при  $T_c' = (352 \pm 2) \text{ К}$ , т. е. на 7 К ниже, чем в кристаллах, содержащих 1%  $\text{Mn}^{2+}$ . Причем в кристаллах с большим содержанием парамагнитной при-



Экспериментальные значения расщепления низкополевых резонансных линий  $\Delta H_{1,2} \approx 4 |D_1 - D_2|$  (1, 2) и отношения интенсивностей спектров ЭПР неэквивалентных центров  $\text{Mn}^{2+}$   $I_1/I_2$  (3, 4) для кристаллов, содержащих 1 (1, 3) и 10% парамагнитной примеси (2, 4)

меси температурная зависимость отношения интенсивностей соответствующих линий СТС спектров ЭПР неэквивалентных центров  $Mn^{2+}$  не следует ходу температурной зависимости разности параметров их тонкой структуры, и спектры при двух температурах ( $T_1 \cong 316\text{ K}$  и  $T_2 = T_c'$ ) имеют практически равные интенсивности (рисунок).

Спектры ЭПР кристаллов  $MgSiF_6 \cdot 6H_2O : Mn^{2+}$  выше  $T_c$  ( $T_c'$ ) и исследованных к настоящему времени соединений типа  $ABF_6 \cdot 6H_2O : Mn^{2+}$  симметрии  $R\bar{3}$  с  $Z = 1$  [12—14] качественно тождественны друг другу. Сказанное дает основание отнести кристаллы фторосиликата магния выше  $T_c$  ( $T_c'$ ) к той же пр. гр. с  $Z = 1$ .

Монотонное расщепление резонансных линий и изменение отношений интенсивностей соответствующих линий СТС спектров ЭПР неэквивалентных центров марганца в кристаллах  $MgSiF_6 \cdot 6H_2O : Mn^{2+}$  ниже  $T_c$  ( $T_c'$ ) свидетельствуют, что в исследуемых соединениях при указанной температуре с точностью до ошибки эксперимента реализуется структурный фазовый переход второго рода.

Основываясь только на данных ЭПР, трудно решить однозначно вопрос о симметрии кристаллов фторосиликата магния ниже  $T_c$  ( $T_c'$ ). Тем не менее с учетом наличия в них при ( $T_c'$ )  $T_c > T > T_0$  ( $T_0'$ ) двух неэквивалентных позиций примесных ионов  $Mn^{2+}$  с зависящим от температуры отношением их заселенностей, отличающихся, однако, только величинами аксиального параметра  $D$ , и возможных точечных групп неэквивалентных позиций в кристаллах, относящихся к определенной пр. гр. симметрии [10], можно утверждать, что в указанном интервале температур кристаллы фторосиликата магния не относятся ни к пр. гр.  $R\bar{3}m$  с  $Z = 1$ , ни к пр. гр.  $P\bar{3}$  с антифазными областями упорядоченных моноклинных ячеек.

В изученных на сегодняшний день соединениях типа  $ABF_6 \cdot 6H_2O$  наблюдались только структурные превращения первого рода, связанные с изменением симметрии образцов  $P2_1/c$  ( $C2/c$ )  $\leftrightarrow$   $R\bar{3}$  ( $R\bar{3}m$ ) [3, 5—8, 14]. Изложенные выше результаты ЭПР исследований кристаллов фторосиликата магния, активированных  $Mn^{2+}$ , являются первыми экспериментальными доказательствами возможности изменения симметрии кристаллов типа  $ABF_6 \cdot 6H_2O$  от ромбоэдрической до моноклинной через промежуточное состояние  $X : R\bar{3} \leftrightarrow X \leftrightarrow P2_1/c$ .

Ранее [15, 16] нами было установлено существование связи между наблюдаемыми в кристаллах типа  $ABF_6 \cdot 6H_2O$  ориентационной разупорядоченностью в подрешетке комплексных катионов [15—17] и происходящими в них фазовыми превращениями первого рода. Наличие в фазе  $X$  кристаллов фторосиликата магния неэквивалентных позиций в подрешетке комплексных анионов, с учетом качественного изменения характера температурной зависимости отношения интенсивностей соответствующих линий СТС спектров ЭПР  $Mn^{2+}$ , занимающих эти позиции, при увеличении концентрации парамагнитной примеси позволяют предположить существование аналогичной связи между обнаруженным во фторосиликате магния фазовым переходом  $R\bar{3} \leftrightarrow X$  и разупорядоченностью в подрешетке комплексных анионов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Arakawa T. J. Phys. Soc. Japan, 1954, v. 9, p. 790.
2. Hamilton W. Acta Crystallogr., 1962, v. 15, p. 353.
3. Suoyama S., Osaki K. Acta Crystallogr., 1972, v. 28B, p. 2626.
4. Tsujikawa I., Couture L. J. Phys. Radium, 1955, v. 16, p. 430.
5. Hrabanski R., Szantecki P. B., Stankowski J. Phys. Stat. Sol. a, B. 51, S. 243.
6. Rubins R. S., Kwell K. K. J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 3948.
7. Jehanno G., Varret F. Acta Crystallogr., 1975, v. 31A, p. 857.
8. Ghevrier G., Jehanno G. Acta Crystallogr., 1979, v. 35A, p. 912.
9. Francis C. L., Calvahuose J. W. J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 1089.
10. Мейльман М. Л., Сажойлович М. Н. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. М.: Атомиздат, 1977.
11. Мюллер К. А. В сб.: Парамагнитный резонанс 1944—1969. М.: Наука, 1971, с. 123.
12. Bleaney B., Ingram D. J. E. Proc. Roy. Soc., A, 1951, v. 205, p. 336.

13. Зарипов М. М., Зиятдинов А. М., Яблоков Ю. В., Давидович Р. Л., Левчишина Т. Ф. Физика тв. тела, 1975, т. 17, с. 1164.
14. Yablokov Yu. V., Zaripov M. M., Ziatdinov A. M., Davidovich R. L. Chem. Phys. Lett., 1977, v. 48, p. 443.
15. Zaripov M. M., Ziatdinov A. M., Yablokov Yu. V. In: Magnetic resonance and related phenomena. Proc. of the XIXth Congr. AMPE RE. Heidelberg, 1976, p. 625.
16. Зарипов М. М., Зиятдинов А. М., Яблоков Ю. В., Давидович Р. Л. Коорд. химия, 1977, т. 3, № 12, с. 1771.
17. Ray S., Zalkin A., Templeton O. H. Acta Crystallogr., 1973, v. 29B, p. 2741.

Институт химии ДВНЦ АН СССР

Поступила в редакцию  
27.X.1981