

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРОБЛЕМЕ
«ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И СТРОЕНИЕ»
СЕКЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ
КОМИССИЯ ПО РАДИОСПЕКТРОСКОПИИ
ОТДЕЛЕНИЕ ИНСТИТУТА ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ
ЯМР И ЭПР
В ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

СБОРНИК СТАТЕЙ

1 — 3 июня 1982 года

Черноголовка 1982

что в i -й сфере с числом мест N_i появится n_i дефектов при концентрации C_0 , дается биномиальным распределением:

$$P = \frac{N_i!}{n_i! (N_i - n_i)!} C_0^{n_i} (1 - C_0)^{N_i - n_i}.$$

Вероятность конфигурации дефектов (n_1, n_2, \dots, n_k) определяется произведением

$$P_{(n_1, n_2, \dots, n_k)} = P_{n_1} \cdot P_{n_2} \cdot \dots \cdot P_{n_k}.$$

В расчетах учитывали все сферы, дающие сдвиг порядка 1 э, т. е. когда значение k достигало 10—12, и все сферы конфигурации, имеющие вероятность больше 0,0005. Расчетные спектры хорошо совпадают с экспериментальными как по положению сателлитных линий, так и по их интенсивности. Полученная зависимость сдвига сателлитных линий от разницы ионных радиусов ($R_{Cs^{+}} - R_{Me^{+}}$) оказалась линейной. Меньший разброс точек наблюдался для ионных радиусов по Полингу.

Описанный способ использования метода ЭПР позволяет решать и обратную задачу — по форме резонансной линии находить концентрацию дефектов, их размер и место в решетке. В частности, эта возможность была использована нами для исследования границы раздела фаз в реакции дегидратации Cs—Al-квасцов. Изменение формы линии в эксперименте было смоделировано, как появление вакансий H_2O в цезиевой подрешетке с законом спада их концентрации от границы раздела $C \sim R^{-1}$.

Предлагаемый способ использования метода ЭПР для изучения дефектности кристаллов может быть расширен на все системы, в которых есть заметная зависимость параметров спектра — тонкой и сверхтонкой структуры, g -фактора, квадрупольного расщепления — от давления.

ЛИТЕРАТУРА

I. A. G. Danilov, J. C. Vial, A. Manoogian. "Phys. Rev. B", 1973, 8, p. 3124.

УДК 541.66—68

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

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

Институт химии ДВНЦ АН СССР, Владивосток,
Физико-технический институт КФ АН СССР, Казань

Кристаллы типа $AVF_6 \cdot 6H_2O$ (где А — двухвалентный переходный металл; В — четырехвалентный элемент) благодаря много-

образию свойств в пределах одного структурного типа и даже отдельного соединения, оказались объектами интенсивных исследований различными методами. В настоящей работе сообщаются результаты исследований методом ЭПР по опытам на примесных ионах Mn^{2+} одного из представителей этого класса веществ — гексафторосиликата магния ($MgSiF_6 \cdot 6H_2O$), испытывающего при $T_0 = 298 \pm 1^\circ K$ сегнетоэластический фазовый переход первого рода [1].

В сегнетоэластической фазе, реализуемой ниже T_0 , кристаллы $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ относятся к простр. гр. $P2_1/c$ с $Z=1$ [1]. Рентгенографические данные хорошо согласуются с результатами ЭПР-исследований некоторых ионов группы железа в этой фазе соединений [2, 3]. Иная ситуация сложилась с идентификацией структуры $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ выше T_0 .

Первоначально [1], кристаллы $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ были отнесены к простр. гр. $R\bar{3}m$ с $Z=1$. Позже авторами [4] была предложена новая модель их структуры выше T_0 , учитывающая выявленные ими дополнительные отражения, несовместимые с простр. гр. $R\bar{3}m$. Согласно предложенной ими модели высокотемпературную фазу кристаллов можно представить, как совокупность периодических антифазных областей упорядоченных моноклинных ячеек низкотемпературной фазы симметрии $P2_1/c$. Однако результаты проведенных нами ЭПР-исследований кристаллов $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$: Mn^{2+} при $T > T_c$ не согласуются ни с одной из двух предложенных моделей их структуры.

Спектры ЭПР кристаллов $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$: (1% Mn^{2+}) выше T_c отвечают двум различно заселенным позициям аквакомплексов марганца, отличающихся только величинами тригонального искажения. Спектры ЭПР обоих типов центров Mn^{2+} имеют осевой характер с осью Z , параллельной тригональной оси кристаллов (C_3), и хорошо описываются соответствующим стандартным спин-гамильтонианом с параметрами ($300^\circ K$): $g = 2,000 \pm 0,001$; $a = (+8 \pm 1) \cdot 10^{-4}$ 1/см; $A_I = A_{II} = (-91 \pm 1) \cdot 10^{-4}$ 1/см; $D_1 = (-275 \pm 1) \cdot 10^{-4}$ 1/см; $D_2 = (-288 \pm 1) \cdot 10^{-4}$ 1/см; (D_1 и D_2 — параметры тонкой структуры различных типов центров марганца).

По мере повышения температуры в кристаллах, содержащих 1% Mn^{2+} , происходит обратимое выравнивание заселенностей неэквивалентных позиций примесного иона. При этом одновременно уменьшается и при $T_0 = 360^\circ K$ полностью исчезает различие тригональных искажений этих позиций. Выше $360^\circ K$ при любых ориентациях магнитного поля к осям кристалла наблюдается только спектр, отвечающий одному типу центров Mn^{2+} с $Z \parallel c_3$, описываемый параметрами ($360^\circ K$): $g = 2,000 \pm 0,001$; $a = (+8 \pm$

$\pm 1) \cdot 10^{-4}$ 1/см; $A_I = A_{II} = (-91 \pm 1) \cdot 10^{-4}$ 1/см; $D = (-284 \pm 1) \times 10$ 1/см.

При $T > T'_c$ кристаллы с 10%-ным содержанием Mn^{2+} характеризуются меньшим различием тригональных искажений неэквивалентных позиций, полностью исчезающим при $T_0 = 351 \pm 1^\circ K$. Причем в этих кристаллах температурная зависимость отношений интенсивностей соответствующих линий СТС неэквивалентных позиций не следует ходу температурной зависимости разности параметров их тонкой структуры, и спектры при двух температурах ($T_1 = 318^\circ K$ и $T_2 = 351^\circ K$) имеют практически равные интенсивности.

Анализ температурной зависимости вида и параметров ЭПР марганца в $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ при $T > T_c$ (T'_c) показывает, что в исследуемой матрице при T_0 (T'_0), с точностью до ошибки эксперимента, реализуется структурный фазовый переход второго рода. В изученных к настоящему времени соединениях типа $ABF_6 \cdot 6H_2O$ наблюдались только фазовые превращения первого рода, связанные с понижением симметрии образцов с $R\bar{3}$ (или $R\bar{3}m$) до $P2_1/c$ ($C2/c$), без переходов в промежуточные состояния. Изложенные выше результаты ЭПР-исследований кристаллов $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ показывают, что возможен и другой канал указанного фазового превращения, через одно (или несколько?) промежуточных состояний. В работе обсуждаются допустимые модели структуры кристаллов $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ в интервале $T_0 > T > T_c$, природа обнаруженного фазового превращения, поведение параметров порядка вблизи T_c (T'_c) и T_0 (T'_0) и влияние примесных ионов на свойства матрицы вблизи температуры перехода.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Syojama, K. Osaki. "Acta Cryst.", 1972, B 28, p. 2626.
2. C. L. Francis, J. W. Culvahouse. "J. Chem. Phys.", 1977, 66, p. 1089.
3. R. Hrabanski, P. B. Sczaiecki, J. Stankowski. "Phys. Stat. Sol. (a)", 1979, 51, p. 243.
4. P. G. Cherier, G. Jehanno. "Acta Cryst.", 1979, A 35, p. 912.