

# РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ

ПЕРМЬ — 1987

Министерство высшего и среднего специального  
образования РСФСР

Пермский ордена Трудового Красного Знамени  
государственный университет имени А.М.Горького

# РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ

Материалы IX Всесоюзной школы  
по магнитному резонансу

Пермь 1987

РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ. Материалы IX Всесоюзной школы по магнитному резонансу /Перм.ун-т. Пермь, 1987. - 339 с.

Очередной (семнадцатый) выпуск сборника содержит доклады, представленные на IX Всесоюзную школу по магнитному резонансу (Кобулет, октябрь 1985 г.). В них изложены результаты теоретических и экспериментальных исследований, ведущихся в стране по всем важнейшим направлениям радиоспектроскопии конденсированных сред. Широко представлены работы, посвященные практическому применению методов магнитного резонанса в физике, химии, биологии. Большое внимание уделено развитию новых методов радиоспектроскопических исследований.

Материалы сборника предназначены для специалистов, использующих в своих исследованиях методы магнитного резонанса, а также для аспирантов и студентов старших курсов, специализирующихся в данной области.

Печатается по постановлению редакционно-издательского совета Пермского университета

рецензенты: теоретический сектор Института механики сплошных сред УНЦ АН СССР; заведующий кафедрой теоретической физики Пермского педагогического института, доктор физико-математических наук, профессор Луховицкий Е.М.

#### Редакционная коллегия

И.Г.Шапошников, главный редактор (Пермь), А.Н.Полоскин, зам.главного редактора (Пермь), И.А.Кинцель, отв.секретарь (Пермь), Г.А.Волгина (Пермь), А.Д.Гордеев (Пермь), И.В.Изместьев (Пермь), Г.Е.Кибрик (Пермь), А.С.Ким (Пермь), А.Г.Дудкин (Красноярск), О.П.Резолатов (Москва), К.М.Салихов (Новосибирск), Г.Б.Сойфер (Пермь), Э.И.Федин (Москва), Е.К.Хеннер (Пермь), А.К.Черков (Свердловск)

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prater R.L., Chase L.L., Boatner L.A. // Phys.Rev. B. 1981. V.23. P.5904-5915.
2. Courtens E. // J.Phys. C. 1981. V.14, No 4. P.L 37-L 41; Jacoby J. // Z.Phys. B. 1981. Bd 41. S.269-276.
3. Вутмейстер Б.Е., Глинчук М.Д.// УФН. 1985. Т.146, № 6. С.459-491.
4. Вутмейстер Б.Е., Глинчук М.Д.// ЖЭТФ. 1980, Т.79. С.947-952.
5. Вутмейстер Б.Е.// ФТТ. 1984. Т.26, С.2448-2455.
6. Stoneham A.M. // Rev.Mod.Phys. 1969. V.41. P.82-93.
7. Folk R., Schwabl F.//Solid State Commun. 1974.V.15.P.937-942.
8. Вутмейстер Б.Е., Глинчук М.Д., Кармазин А.А., Кондакова И.В. // ФТТ. 1981. Т.23. С.1360-1366.
9. Вакс В.Г. Введение в микрокошечскую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука, 1973, 327 с.
10. Вутмейстер Б.Е.// ФТТ. 1985, Т.27. С.1190-1193.
11. Вутмейстер Б.Е., Глинчук М.Д., Печеный А.П.// ФТТ. 1984. Т.26. С.3389-3396.
12. Hüchli U.T., Baeriswyl P. // J.Phys. C. 1984. V.17. P.311-317.

УДК 538.69:539.124

А.М.Зягидинов, В.Г.Курявня, Р.Л.Давидович  
Институт химии Дальневосточного научного центра АН СССР,  
Владивосток

### ЭПР НЕСОБСТВЕННОГО СЕГНЕТОЗЛАСТИКА $MgSiF_6 \cdot 6H_2O : Mn^{2+}$ С НЕСОРАЗМЕРНОЙ СВЕРХСТРУКТУРОЙ

В работах /1,2/ показано, что некоторые монокристаллы соединений с общей формулой  $A^{2+}B^{4+}F_6 \cdot 6H_2O$  (где А - двухвалентный переходный металл, В - четырехвалентный элемент) испытывают несобственные сегнетоупругие фазовые переходы типа  $3mF2/m$ , связанные с возникновением доменов, соответствующих трем возможным ориентационным состояниям дисимметричной фазы кристаллов. В /3/ методом ЭПР по опытам на примесных ионах  $Mn^{2+}$  было установлено наличие в монокристаллах гексагидрата гексафторсиликата магния ( $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ ) в температурном диапазоне  $T_0 = 296,5 \pm 0,5 K < T < T_{11} = 369 \pm 0,5 K$  некоторого промежуточного, между ромбоэдрической и моноклинной фазами кристаллов, состояния. Однако до последнего времени, несмотря на наличие целой серии работ по изучению строения кристаллов фторосиликата магния различными физичес-

кими методами /4-8/, природа их "промежуточного" состояния оставалась невыясненной. В настоящей работе сообщаются результаты исследования фазовых переходов, природы и мотивов строения фаз кристаллов фторсиликата магния (особенно в "промежуточной" фазе), полученные методом ЭПР примесных ионов  $Mn^{2+}$ .

Соединения фторсиликата магния синтезировали по методике, описанной в /9/: монокристаллы получали из раствора путем медленного испарения растворителя. Изучение спектров ЭПР проводилось на образцах фторсиликата магния, содержащих 1% (по синтезу) парамагнитной примеси, в температурном диапазоне 250 ÷ 400 К на радиоспектрометрах РЭ 1308 (Q-диапазон) и ESR -231 (X-диапазон) производства АН ЦПР. Ориентацию кристаллов в постоянном магнитном поле  $\vec{H}$  осуществляли с помощью гониометров с двумя независимыми взаимно ортогональными вращениями. Точность выведения оси при этом была  $\sim 1^\circ$ .

Температурные измерения в X-диапазоне проводили в кварцевом дьгаре. Изменение температуры достигалось путем регулировки скорости и температуры потока газообразного азота, проходящего через дьгар. При работе в Q-диапазоне газообразный азот вдувался по теплопроводу непосредственно в теплоизолированный кварцевый резонатор. В обоих случаях температуру измеряли термощарой медь-константан с опорной точкой при 77 К (температура кипящего азота). В X-диапазоне рабочая концевая термощара находилась в прямом контакте с исследуемым веществом. В Q-диапазоне измерялась температура газового потока непосредственно перед входом в резонатор. Точность поддержания температуры на спектрометре X (Q) диапазона была не более 0,1 (0,06) град./ч. Точность измерения абсолютной температуры не превышала 0,5 К.

При  $T > T_{11} = 369 \pm 0,5$  К спектр ЭПР  $Mn^{2+}$  состоит из 6 x 5 линий сверхтонкой структуры (СТС) и отвечает одному типу аксиальных центров  $Mn^{2+}$  с  $Z \parallel C_3$  ( $C_3$  - тригональная ось роста кристаллов) в позициях замещения ионов  $Mg^{2+}$  в  $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$  и описывается стандартным спин-гамильтонианом

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = g\beta \vec{H} \hat{S} + D \left[ \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + \hat{F}(\alpha) + \\ + A_{II} \hat{S}_x \hat{I}_x + A_I (\hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y). \end{aligned} \quad (I)$$

(обозначения общеприняты,  $S = I = 5/2$ ) с параметрами (372 К):

$g = 2,0009 \pm 0,0003$ ;  $D = (-285 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ;  $a = (8 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ;  $A_1 \approx A_2 = (-90 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$   $E = 0$ . Спектр характерен для ромбоэдрической модификации ( $R\bar{3}$ ) кристаллов типа  $\text{AlF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  /Л.2,7,9/.

Ниже  $T_{11}$  направление осевой симметрии спектра сохраняется, однако контуры линии СТС имеет сложный вид и содержат два максимума. Причем даже при  $\vec{H} \perp$  и  $\parallel$  осн  $C_3$  в спектре отчетливо наблюдаются "запрещенные" сверхтонкие линии, соответствующие переходам, при которых ядерное магнитное квантовое число  $m$  изменяется на  $\pm 1$ . Интенсивности последних максимальны для электронного перехода  $M = 1/2 \leftarrow -1/2 = M - 1$ , они увеличиваются при понижении температуры.

На рис. I представлены температурные зависимости параметров низкополевой линии СТС и указан способ их определения. С понижением (повышением) температуры при  $T_{12}^+$  ( $T_{12}^-$ ) =  $344 \pm 0,5$  ( $345 \pm 0,5$ ) К все зависимости испытывают близкие к ступенчатому изменения. При дальнейшем понижении температуры ( $T_{13} = 336$  К,  $T_{14} = 318$  К,  $T_{15} = 308$  К и  $T_{16} = 302$  К) так же наблюдаются ступенчатые изменения параметров линий, которые, однако, малы и надежно регистрируются только по кривым  $\Delta H_1(T)$  и  $\Delta H_{12}(T)$  (рис. I). Появление при  $T_{in}$  ( $n = 1+6$ ) особенностей в температурных зависимостях параметров линий сопровождается расстройками резонатора, связанными с изменением диэлектрических свойств осевой кристаллов.

При  $T_{12} < T < T_{11}$  (фаза  $\Phi_{11}$ ) максимумы линии СТС для  $\theta \approx 40^\circ$  ( $\theta$  - угол между  $\vec{H}$  и  $C_3$ ) сливаются. Заметного изменения отношений их ширины и пиковых значений интенсивностей при этом не наблюдается. Значение ширины результирующей линии при  $\theta \approx 55^\circ$  проходит через минимум. Если  $T_C < T < T_{12}$  (фаза  $\Phi_{12}$ ), то максимумы линий сливаются при  $\theta \approx 55^\circ$  и расходятся с дальнейшим увеличением  $\theta$  до  $90^\circ$ . Отношение пиковых значений интенсивностей при этом плавно убывает.

Монокристаллы фторосиликата магния в критической температурной области сегнетоэластического фазового перехода исследовались в X- и Q-диапазонах частот (т.е. при различных значениях  $\vec{H}$ ), в случае  $\vec{H} \parallel C_3$ , путем наблюдения за температурными изменениями низкополевой линии СТС. В результате было установлено, что в X(Q) диапазоне характерные значения температуры фазового перехода, т.е. температуры, при которой спектр ЭПР марганца от "промежуточной" и моноклинной фаз кристаллов имеют одинаковые интенсивности

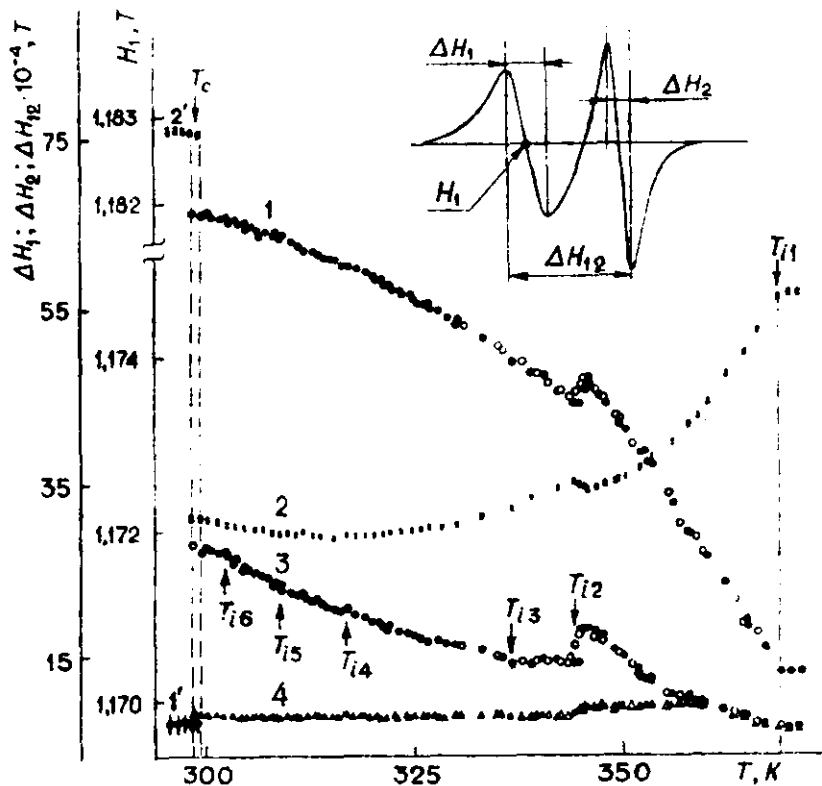


Рис. 1. Температурные зависимости параметров низкочастотной линии ЭПР  $Mn^{2+}$  в  $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$  при  $\bar{H} \parallel C_2$ ,  $\nu = 36,9$  ГГц: 1-  $\Delta H_{12}$ , 2-  $H_1$ , 3-  $\Delta H_1$ , 4-  $\Delta H_2$ ; 1 и 2 - положение и ширина низкочастотной линии ниже  $T_c$ . Белыми и черными точками обозначены соответственно значения параметров при охлаждении и нагревании образцов

сти, равны:  $T_c^- = 296,5 \pm 0,5$  ( $295,8 \pm 0,5$ ) К при охлаждении и  $T_c^+ = 299,4 \pm 0,5$  ( $297,7 \pm 0,5$ ) К при нагревании образцов. Значения  $T_c$  на разных фазах фазового перехода, характеризующая температурный интервалом, в пределах которого интенсивность сигнала изменяется на 90 % от своего значения до перехода, составляла приблизительно 0,5 К. Обращает на себя внимание, что величина температурного гистерезиса в  $Q$ -диапазоне больше, чем в  $X$ -диапазоне (рис.2).

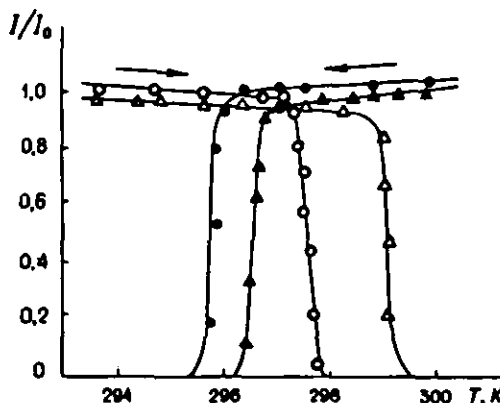


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности  $I$  низкоинтенсивной линии спектра ЭПР  $Mn^{2+}$  в  $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ .  $I_0$  — интенсивности спектра при 300 К. Стрелки указывают направления изменения интенсивностей по соответствующим кривым. Черными и белыми геометрическими фигурами обозначены соответственно интенсивности линий при охлаждении и нагревании образцов

С целью выяснения роли и влияния долговременных процессов на поведение исследуемого вещества в критической области температур образец выдерживался при определенной температуре в непосредственной близости от области трансформации  $|T_c^\pm - T| \leq 1$  К в течение 4 ч. Наблюдаемые изменения спектра находились в пределах ошибки эксперимента. Смещения критических температурных областей перехода при последующем повышении (понижении) температуры не наблюдалось.

Термоциклирование в области  $T_c^\pm$  и  $T_{12}^\pm$  показало, что величины температурных гистерезисов в обоих частотных диапазонах с точностью до ошибки эксперимента не зависят от номера прохождения фазового перехода, а значение  $T_{11}$  не зависит от направления изменения температуры.

В сегнетоэластической фазе спектр  $Mn^{2+}$  соответствует шести пространственно неэквивалентным положениям акваонов. Оси спектров составляют с  $C_3$  угол  $\sim 8^\circ$ . Угловая зависимость спектра ЭПР отдельного магнитного центра хорошо описывается спи-гамильтонианом (I) с параметрами (290 К):  $g = 2,0010 \pm 0,0005$ ;  $D = (-275 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ;  $|E| = 30 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ;  $a = (+7,5 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ;  $A_1 = A_1 \cong (-92 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

Расшифровка спектра  $Mn^{2+}$  в моноклинной фазе кристаллов фторосиликата магния проводилась по методике, описанной в /4, 8/. Знаки  $A$ ,  $B$ ,  $D$  и  $a$  были определены так же, как в работе /10/.

Линии ЭПР  $Mn^{2+}$  во фторосиликате магния в фазах  $\Phi_{11}$  и  $\Phi_{12}$  имеют характерные для несоизмерных состояния кристаллов форму, температурную и угловые зависимости /II-III/. Поэтому интерпретация



формы линии ЭПР и их температурной зависимости в указанных фазах кристалла проводилась в рамках модели, предложенной в /13/ для описания спектров магнитного резонанса в несоизмеренных состояниях кристаллов, однако одновременно учитывавшей приближенно пространственные модуляции амплитуды и фазы решеточных смещений кристалла.

Схема этих расчетов следующая.

Поле несоизмеренных по отношению к ромбоэдрической решетке смещения  $U(x)$  запишем в виде

$$U(x) = A(x) \cos(\Phi(x) + \Phi_0) = A(x) \cdot \cos \varphi(x), \quad (2)$$

так что  $H = H(U(x))$ . (3)

В (2)  $\Phi(x)$  — фаза решеточных смещений в направлении одномерной модуляции  $x$ ,  $\Phi_0$  — некоторый фазовый сдвиг, значение которого определяется реальным строением кристалла,  $A(x) = A_0 + \Delta A(x)$  — амплитуда решеточных смещений. При расчетах полагалось, что вариации амплитуды  $\Delta A(x)$  относительно ее постоянной составляющей  $A_0$  малы, т.е.  $\Delta A(x) \ll A_0$ .

Форма неоднородно уширенной резонансной линии  $F(H)$  в несоизмеренной фазе определялась интегрированием произведения функции частотного распределения

$$f(H) = \frac{\text{const}}{|dH/dx|} = \frac{\text{const}}{A_0 |\sin \varphi (d\Phi/dx) + \frac{1}{A_0} \cos \varphi (dA/dx)|} dH/dU \quad (4)$$

на функцию формы лоренцевой линии  $L(H - H_c)$  с шириной на полувысоте  $\Delta W$

$$F(H) = \int L(H - H_c) f(H_c) dH_c. \quad (5)$$

В (4) функции  $\cos \varphi$  и  $\sin \varphi$  легко выразить через коэффициенты первых трех членов разложения  $H(U(x))$  в ряд по степеням малого параметра

$$H = H_0 + H_1(x) \cos \varphi(x) + H_2(x) \cos^2 \varphi(x) + \dots, \quad (6)$$

где  $H_0$  — резонансное значение поля при отсутствии модуляции.

Производная  $d\varphi/dx$  в (4) принималась равной значению, определенному в /13, 14/ в приближении  $A \approx A_0$ :

$$\frac{d\varphi}{dx} = c_1 [\Delta^2 + \cos^2 3\varphi]^{1/2} \quad (c_1 = \text{const}). \quad (7)$$

Входящий в (7) параметр  $\Delta$  связан с плотностью солитонов  $n_s$  известным соотношением [14]

$$n_s = \frac{\pi/2}{K[1/(1+\Delta^2)^{1/2}]},$$

где  $K$  — полный эллиптический интеграл первого рода.

Для производной  $d\Delta/dx$  использовалось выражение, найденное в [13] с учетом модуляции фазы:

$$\frac{d\Delta}{dx} \approx c_2 \sin 3\varphi \cdot \cos 3\varphi, \quad (c_2 = \text{const}).$$

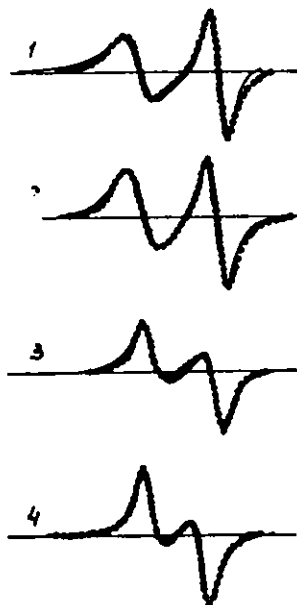
Если положить  $H$  равным 0, машинное моделирование спектра сводится к подбору параметров  $\Phi_0$ ,  $\Delta W$ ,  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $A'_0 = c_1/(c_2 A_0)$  и  $n_s$ . В качестве "затравочных" значения  $\Delta W$  и  $H_1$  принимались значения пириной линии СТС марганца при  $T > T_{i1}$  и расстояние между пиками компонент СТС при  $T < T_{i1}$  соответственно. Значение параметра  $H_2$  подбирались по совпадению расстояния между линиями теоретической и экспериментальной кривых. Количество наблюдаемых пиков определяется значением  $\Phi_0$ . Этот же параметр регулирует отношение амплитуды пиков. Параметры  $A'_0$  и  $n_s$  подбирались так, чтобы ширина и форма низкочастотной компоненты линии СТС совпадали с экспериментальной. Результаты машинного моделирования спектров по изложенной выше схеме представлены на рис.3 и в таблице.

Значения параметров несоразмерной модуляции решеточных смещений, соответствующие вычлоренным линиям спектра ЭПР монокристаллов  $MgSiF_6 \cdot 6H_2O : Mn^{2+}$ , приведенным на рис.3

* ЛИ- НИИ	T(K)	H <sub>1</sub> (mT)	H <sub>2</sub> (mT)	ΔW(mT)	A' <sub>0</sub>	Φ <sub>0</sub> (°)	n <sub>s</sub>
1	335	-2,4	7,3	0,66	I	0	0,35
2	344	-2,3	6,5	0,66	I	-0,2	0,44
3	351	-1,3	10,7	0,75	0	-	I
4	359	-1,2	7,6	0,75	0	-	I

Из рис.3 и таблицы видно, что в фазе  $\Phi_{i1}$  вплоть до  $T_{i2}$  спектр хорошо описывается в приближении плосковолновой модуляции решеточ-

Рис.3. Сравнение экспериментальной (оплошная кривая) формы низкочастотной линии ЭПР  $Mn^{2+}$  в  $Mg SiF_6 \cdot 6H_2O$  с расчетной (точки);  $\vec{H} \parallel C_3$ ,  $\nu = 36,9$  ГГц. Расчетные формы линий СТС получены при соответствующих значениях параметров модуляции из таблицы



ных смещений. В то же время во всем температурном интервале существования фазы  $\Phi_{i2}$   $n_s < 1$ . Причем переходы между указанными двумя несоизмеримыми состояниями, с существенно различным характером модуляции решеточных смещений, реализуются скачком, в результате фазового перехода I-го рода. С учетом структурных данных при 320 К [5] можно полагать, что в фазе  $\Phi_{i2}$  кристалл состоит из антифазных блоков пространственных групп симметрии  $P5$ , разделенных областями типа доменных стенок (солитонами).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зарипов М.М., Зиятдинов А.М., Яблоков Ю.В. // Magnetic Resonance and Related Phenomena. Proc. 19 Congr. AMPERE. Heidelberg, 1976. P.625.
2. Зиятдинов А.М., Давидович Р.Л., Яблоков Ю.В., Зарипов М.М. // Радиоспектроскопия твердого тела. Вып.3. Красноярск, 1979. С.141-155.
3. Зиятдинов А.М., Курявия В.Г., Давидович Р.Л. // ФТТ. 1985. Т.27. С.2152-2154.
4. Arakawa T. // J.Phys.Soc.Japan. 1954. V.9. P.790-794.
5. Chevries G., Jehano G. // Acta Crystallogr. 1979. V.A 35. P.912-916.
6. Iannek H.-D., Rager H. // Z.Naturforsch. 1975. Bd 30. S.1615-1619.
7. Misra S.K., Bacquet G. // Solid State Commun. 1984. V.49. P.1065-1066.
8. Hrabanski E., Sczaniewski P.B., Stankowski J. // Phys.Stat. Sol. (a). 1979. V.51. P.243-247.

9. Тананаев И.В., Авдучевская К.А. // ЖНХ. 1960. Т.5. С.63-68.  
 10. Абрагам А., Блунд Б. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Мир, 1972. Ч. I. С.65I.  
 11. Fukui M., Abe R., Tsuchida K. // J.Phys.Soc.Japan. 1983. V.52. P.4369-4376.  
 12. Fukui M., Abe R. // J.Phys.Soc.Japan. 1982. V.51, No 12. P.4942-4947.  
 13. Blinc R., Prelovsek P., Kind R. // Phys.Rev. B. 1983. V.27. P.5404-5411.  
 14. Akishige Y., Kubota T., Ohl K. // J.Phys.Soc.Japan. 1983. V.52. P.I290-I297.

УДК 537.635

В.П.Меяклар, А.Е.Усачев, Ю.В.Яблоков  
 Казанский физико-технический институт КФАН СССР

### ЛИГАНДНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ $Yb^{3+}$ И $Cr^{3+}$ В КРИСТАЛЛЕ $Cs_2NaYCl_6$

В последние годы кристаллы семейства эльзасалита интенсивно исследовались различными методами [1-3]. В частности, было установлено, что кристалл  $Cs_2NaYCl_6$  в отличие от многих представителей ряда не имеет низкотемпературного фазового перехода. Однако в [4] сообщалось о наблюдении с помощью лигандного ДЭЯР  $Ce^{3+}$  на ядрах  $^{23}Na^+$  небольших искажений кристаллической структуры. В [5] было показано, что при внедрении трехвалентного редкоземельного иона  $Gd^{3+}$  симметрия кристаллического поля остается кубической, а расщепление линий ДЭЯР  $^{23}Na$  может быть приписано ядерному квадрупольному взаимодействию (КВ).

Перед нами стояла двойная задача. С одной стороны, необходимо было однозначно установить, имеет ли кристалл  $Cs_2NaYCl_6$  низкотемпературный фазовый переход, с другой стороны, выяснить, как зависит величина лигандного взаимодействия (ЛВ) от замены трехвалентного редкоземельного иона на трехвалентный ион групп железа. Решение первой части задачи основано на том факте, что квадрупольное расщепление линий ЯМР является следствием отличного от нуля градиента электрического поля на ядре. Следовательно, если расщепление линий ДЭЯР  $^{23}Na$  в кристалле  $Cs_2NaYCl_6$  обусловлено КВ, то величина последнего должна коррелировать с физическими парамет-