Math-Net.Ru
All Russian mathematical portal

V. N. Vasyukov, S. N. Lukin, Axis pressure effect on the Cr^{3+} electron-paramagnetic-res spectrum in $AlCl_3 \cdot 6H_2O$,
Fizika Tverdogo Tela, 1983, Volume 25, Issue 10, 3151–3153

https://www.mathnet.ru/eng/ftt4127

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you have read and agreed to these terms of use
https://www.mathnet.ru/eng/agreement

Download details:
IP: 18.97.14.91
December 12, 2025, 16:40:13

Как отмечалось в [9], образование ковалентных связей Fe-Ti и Fe-Al является причиной квадрупольного расщепления линии поглощения в МС на ядрах ^{57}Fe в Ti—Al сплавах. В работе [9] показано также, что тетрагональное искажение кристаллической решетки не является причиной квадрупольного расщепления в МС на атомах ^{57}Fe в TiAl. Поэтому уменьшение величины ΔE с температурой (см. рисунок) может свидетельствовать об ослаблении ковалентной составляющей межатомной связи в интерметаллиде TiAl(Fe).

Литература

[1] И. А. Зеленков, С. Н. Пастушенко. Металлофизика, *4*, 3, 118, 1982.
[2] В. С. Шпинель. Резонанс γ-лучей в кристаллах. М., Наука, 1969.
[3] Ю. Коган, Я. А. Иосилевский. ЖЭТФ, *42*, 259, 1962.
[4] Г. Н. Белозерский, И. А. Гусев, Ю. А. Немилов, А. В. Шведчиков. ФТТ, *8*, 2112, 1966.
[5] J. M. Grow, D. G. Howard, R. H. Nussbaum, M. Takeo. Phys. Rev., *17B*, 15, 1978.
[6] W. M. Visscher. Phys. Rev., *129*, 28, 1963.
[7] A. A. Maradudin, P. A. Flinn. Phys. Rev., *129*, 2529, 1963.
[8] K. Ohashi, K. Kobayashi. J. Phys. F: Metal. Phys., *5*, 1466, 1975.
[9] И. А. Зеленков, С. Н. Пастушенко. ФММ, *54*, 1200, 1982.

Киевский институт инженеров гражданской авиации

Поступило в Редакцию 31 марта 1983 г.

Физика твердого тела, том 25, в. 10, 1983
Solid State Physics, vol. 25, № 10, 1983

ВЛИЯНИЕ ОСЕВОГО СЖАТИЯ НА СПЕКТР ЭПР ИОНОВ Cr^{3+} В $AlCl_3 \cdot 6H_2O$

В. Н. Васюков, С. Н. Лукин

1. В [1, 2] разработана методика исследования структуры ближайшего окружения примесного парамагнитного иона, основывающаяся на изучении влияния механических деформаций образца на спектр электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Исследования в [1, 2] проводились при температуре жидкого гелия, что не позволило провести сравнение полученных результатов с данными рентгеноструктурных исследований, которые, как правило, проводятся при комнатной температуре.

Представляется целесообразным проведение при комнатной температуре исследований, посвященных изучению строения ближайшего окружения парамагнитной примеси. Подобные экспериментальные исследования помогут выяснить также природу механизмов, формирующих параметры спиновых гамильтонианов.

Настоящая работа посвящена изучению магнитных центров ионов Cr^{3+} в кристалле $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

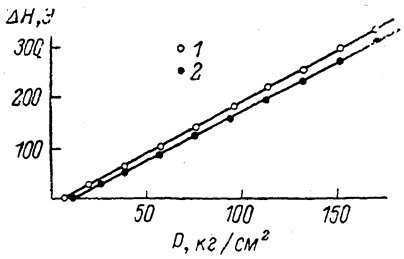
2. Оптически однородные кристаллы $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ выращивались из водного раствора методом понижения температуры. Внешняя огранка кристалла представляет собой комбинацию шестигранной призмы и ромбоэдра. Ось третьего порядка C_3 кристалла направлена вдоль оси призмы. Структура $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ и $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ исследована в [3]. Ближайшим окружением примесного парамагнитного иона Cr^{3+}, замещающего ион Al^{3+}, является октаэдр молекул H_2O.

3. Изучение влияния осевого давления на спектры ЭПР проведено при комнатной температуре на спектрометре РЭ-1306 3 см диапазона

длин волн. Для создания осевого давления использовался сильфонный пресс оригинальной конструкции. Образцы представляли собой круговые цилиндры диаметром около 5 мм с плоскопараллельными основаниями. Осевое давление прикладывалось вдоль оси третьего порядка кристалла, а постоянное магнитное поле лежало в перпендикулярной плоскости.

Спектр ЭПР иона Cr^{3+} в $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, состоящий из трех резонансных линий, описывается аксиальным спиновым гамильтонианом со спином $S=3/2$ и следующими параметрами: $g=1.977\pm0.001$, $D=-0.0327\pm0.0001$ см$^{-1}$.

При наложении осевого сжатия первая и вторая линии поглощения (в порядке расположения по магнитному полю) смещались вниз по полю, третья линия смещалась вверх по полю. Величины смещений первой и третьей резонансных линий в пределах ошибки измерения равны по величине, но противоположны по знаку. Зависимости положений этих линий от давления приведены на рисунке.



Сдвиг линий ЭПР иона Cr^{3+} в $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ при осевом сжатии образца вдоль оси C_3.

1 — высокополевая линия ($+\Delta H_3$), 2 — низкополевая линия ($-\Delta H_1$).

Диагонализовав матрицу гамильтониана иона Cr^{3+} при условии $\mathbf{H} \perp C_3$ и подставив полученные энергии состояний в резонансные условия для трех линий поглощения при учете линейного характера зависимостей резонансных полей от давления, получим систему уравнений

$$\left.\begin{aligned} g\beta\frac{dH_1}{dP}\left\{1-\frac{3D^3}{4(g\beta H_1)^3}\right\} &= \frac{dD}{dP}\left\{1-\frac{9D^2}{8(g\beta H_1)^2}\right\}, \\ g\beta\frac{dH_2}{dP}\left\{1-\frac{3D^2}{4(g\beta H_2)^2}\right\} &= -\frac{dD}{dP}\frac{3D}{2g\beta H_2}, \\ g\beta\frac{dH_3}{dP}\left\{1+\frac{3D^3}{4(g\beta H_3)^3}\right\} &= -\frac{dD}{dP}\left\{1-\frac{9D^2}{8(g\beta H_3)^2}\right\}. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Наблюдаемые сдвиги резонансных линий хорошо описываются системой (1) при $dD/dP=(-0.2261\pm0.0076)\cdot10^{-4}$ см$^{-1}$/(кГ/см^2). Зависимости g-фактора от давления в пределах ошибки измерений не обнаружено.

Необходимо особо отметить, что система (1) позволяет не только определить величину dD/dP, но и знак параметра D. Как известно, определение знака параметра D, по данным спектров ЭПР, при комнатной температуре затруднительно. Для определения знака D обычно изучается соотношение интенсивностей резонансных линий при низких температурах. Однако этот метод не всегда удобен. В кристалле при изменении температуры возможны структурные фазовые переходы, которые могут повлиять на знак D.

В рассматриваемом случае $dH_1/dP<0$. Из первого уравнения системы (1) следует, что $dD/dP<0$. Используя второе уравнение системы (1), можно определить, что $D<0$, так как для данного кристалла $dH_2/dP<0$.

4. Как было показано в [1, 2], связь параметра начального расщепления D с углом искажения октаэдра ближайшего окружения можно представить в виде

$$\left.\begin{aligned} D &= (\beta-\beta_0)\frac{\partial D}{\partial\beta}, \\ \frac{\partial D}{\partial\beta} &= \frac{dD}{dP}\Big/\frac{\sqrt{2}}{3}(S_{33}-S_{13}), \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

где β — угол между осью третьего порядка C_3 и направлением с парамагнитного иона на лиганд; β_0 — угол β, соответствующий правильному

октаэдру; $\partial D/\partial\beta$ — константа связи; S_{ij}— элементы тензора податливости.

Для определения элементов тензора податливости проведено измерение скорости распространения ультразвука в кристалле $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Плотность изучаемого монокристалла определялась методом гидростатического взвешивания $\rho=1.68\pm0.01$ г/см^2. Измерение проведено при комнатной температуре. Результаты сведены в таблицу.

$C_{ij} \cdot 10^{10}$ дин/см^2					
C_{11}	C_{33}	C_{13}	C_{12}	C_{44}	C_{14}
52.7 ± 0.8	18.4 ± 0.3	15.6 ± 2.0	33.0 ± 1.0	5.4 ± 0.2	-2.0 ± 1.0
$S_{ij} \cdot 10^{-6}$ (кГ/см^2)$^{-1}$					
S_{11}	S_{33}	S_{13}	S_{12}	S_{44}	S_{14}
3.50 ± 0.84	7.7 ± 1.5	-1.40 ± 0.39	-3.7 ± 1.7	19.6 ± 6.1	2.0 ± 1.4

Проведенные измерения позволяют по значению dD/dP определить параметр связи $\partial D/\partial\beta=-7.6$ см$^{-1}$/рад при $S_{33}-S_{13}=(6.3\pm1.4)\times\times10^{-6}$ (кГ/см^2)$^{-1}$. Зная параметр связи, величину и знак параметра D, можно вычислить угол искажения октаэдра ближайшего окружения $\beta-\beta_0$. Для иона Cr^{3+} в $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ угол $\beta-\beta_0=+0.25$ град. Положительное значение $\beta-\beta_0$ свидетельствует о том, что октаэдр лигандов, окружающих примесный ион Cr^{3+} в кристалле $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, в недеформированном состоянии сжат вдоль оси третьего порядка.

5. Малая величина угла искажения октаэдра ближайшего окружения согласуется с рентгеноструктурными исследованиями [3], согласно которым октаэдр ближайшего окружения трехвалентного иона в кристалле $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ близок к правильному. По данным [3], можно оценить наиболее вероятное значение $\beta-\beta_0$. В [3] приведено расстояние от магнитного иона Cr^{3+} до молекулы воды в кристалле $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ — 1.9 Å, ребро октаэдра $6H_2O$ — 2.7 Å. Опираясь на эти данные и полагая, что ошибка измерения составляет 0.01 Å, можно получить значение угла $\beta-\beta_0=+0.39+\pm0.73$ град.

Авторы благодарят Г. Я. Самсонову за выращивание монокристаллов.

Литература

[1] В. Н. Васюков, С. Н. Лукин, Г. А. Цинцадзе. ФТТ, *20*, 2260, 1978.
[2] В. Н. Васюков, С. Н. Лукин, Г. А. Цинцадзе. ФТТ, *21*, 1902, 1979.
[3] K. R. Andress, C. Carpenter. Z. Krist., *87A*, 446, 1934.

Донецкий физико-технический институт АН УССР

Поступило в Редакцию 19 апреля 1983 г.