

ЭПР — СПЕКТРОСКОПИЯ ИОНОВ Co^{2+} В МОНОКРИСТАЛЛАХ ИЗОМОРФНОГО РЯДА ДВОЙНЫХ СУЛЬФАТОВ

Е. П. Жеглов, М. М. Зарипов, Ю. М. Рыжманов

Влияние состояния ионов примеси и локальной симметрии дефектов парамагнитных центров включения на магнитную симметрию спектров и характеризующие их параметры ЭПР изучалось ранее в матрице семи-водных сульфатов [1]. Исследование было продолжено на примесных центрах ионов $^{59}\text{Co}^{2+}$ ($3d^7$, 4F , $S=1/2$, $I=7/2$) в изоморфном ряду двойных сульфатов $\text{Me}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}=\text{K}^+$, Rb^+ , $(\text{NH}_4)^+$, $x=0.03$ [2]. Это один из наиболее изученных рядов соединений, для которых имеются подробные кристаллографические данные, но до настоящего времени не исследованных методом ЭПР.

Монокристаллы выращивались при свободном испарении растворов соответствующих солей при $18 \div 20^\circ\text{C}$ с добавлением парамагнитных ионов Co^{2+} из расчета $0.5 \div 3.0$ моль%. Структура монокристалла характеризуется моноклинной сингонией с пространственной группой симметрии $P_{2_1/c}$ (C_{2h}^5) и $z=2$: один молекулярный комплекс $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ переходит в другой трансляцией точки $0, 0, 0$ в точку $1/2, 1/2, 0$ при отражении в плоскости (ac) . Эксперимент проводился на частоте 35.5 Гц радиоспектрметра Е-12 «Вариан» при 4.2 К. Использовался специально сконструированный держатель образца [3].

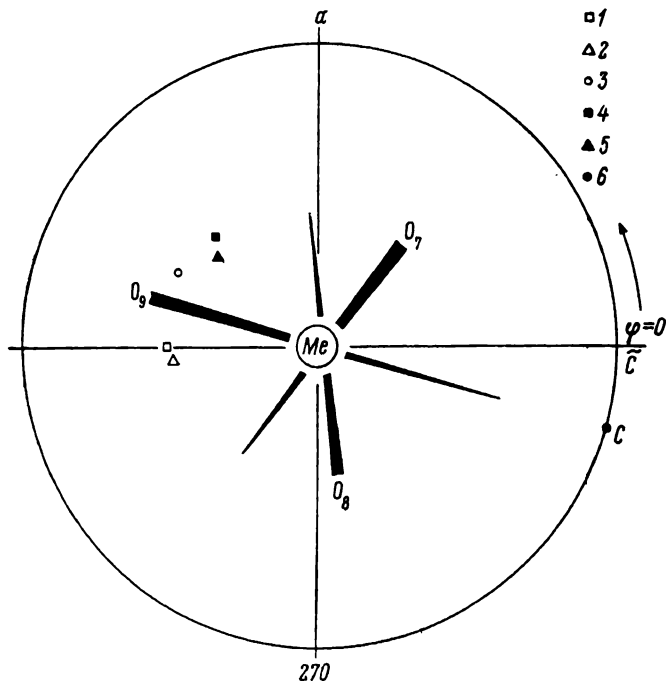
За лабораторную систему координат были выбраны кристаллографические оси a и b элементарной ячейки и ортогональная к ним ось \bar{c} , причем угол $\angle c\bar{c}=\beta-90^\circ$, а β — моноклинный угол. Такой выбор осей определялся тем, что в этом случае проведение эксперимента существенно упрощалось, поскольку $(a\bar{c})$ является плоскостью магнитной симметрии, а b — осью симметрии, причем $b \perp (a\bar{c})$ и $a \perp (b\bar{c})$. Угловая зависимость спектров ЭПР снималась непосредственно в плоскостях $(a\bar{c})$, (ab) и $(b\bar{c})$.

Главные значения g -тензора и тензора сверхтонкого взаимодействия
(K_x , K_y , K_z и их угловые координаты)

	$\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		$\text{Rb}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
	*	**	*	**	*	**
g_x	2.230 (2.5)	2.22	2.398 (2.7)	2.39	3.002 (3.06)	3.05
θ_x	42	41	45	44	42	33
φ_x	279	281	276	281	247	271
g_y	3.557 (3.35)	3.55	3.349 (3.3)	3.32	3.06	2.96
θ_y	—	71	—	72	—	79
φ_y	—	34	—	30	—	17
g_z	6.636 (6.56)	6.63	6.744 (6.65)	6.73	6.536 (6.45)	6.53
θ_z	55	55	51	51	58	58
φ_z	136	138	135	135	113	114
K_x	57 (65)	68	42 (49)	46	27 (20)	23
θ_x	42	42	45	40	42	34
φ_x	279	283	276	288	247	313
K_y	70 (80)	78	60	81	100 (20)	33
θ_y	—	72	—	76	—	83
φ_y	—	34	—	36	—	32
K_z	289 (286)	369	294 (293)	376	249 (245)	319
θ_z	55	54	51	53	59	56
φ_z	136	139	135	136	113	118

Примечание. K_x, K_y, K_z в 10^{-4} см $^{-1}$; θ и φ в градусах. Погрешности $\Delta g^* = \pm 7 \cdot 10^{-3}$, $\Delta g^{**} = \pm 10^{-2}$; $\Delta K_x = \pm 5 \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$, $\Delta K_z = \pm 5 \cdot 10^{-3}$ см $^{-1}$; $\Delta \theta, \Delta \varphi = \pm 2^\circ$.

После обработки на ЭВМ методом наименьших квадратов экспериментальной зависимости положения резонансных переходов от ориентации кристалла во внешнем магнитном поле получены главные значения и их направления для g - и K -тензоров, которые представлены в таблице в колонке с (**). Результаты эксперимента, полученные непосредственно при ориентации магнитного поля H вдоль главных магнитных осей (главные оси g -тензора), отмечены (*) (см. таблицу). Для сравнения в скобках приведены соответствующие параметры для Co^{2+} в матрице $Me_2Zn_{1-x}Co_x(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ из [4]. Сопоставление (см. таблицу) двух независимых экспериментов показывает, насколько точно выполнена ориентация кристалла при выведении ортогональности трех базисных плоскостей и, как следствие,



Направления главных осей g_x -компоненты g -тензора комплекса $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ в решетке $Me_2Me''(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$: $Me' = K^+$ (1), Rb^+ (2), $(NH_4)^+$ (3), $Me'' = Mg^{2+}$; (4, 5, 6) соответствуют комплексу $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, где $Me'' = Zn^{2+}$.

однозначность определения угловых координат. Прослеживается влияние щелочного катиона (K^+ , Rb^+ , $(NH_4)^+$), определяющего вторую координационную сферу. Главные оси g - и K -тензоров совпадают. Особо надо выделить проявление группы $(NH_4)^+$, которая образует дополнительно сетку водородных связей, существенно влияющих на разворот структурных фрагментов элементарной ячейки $(SO_4)^{2-}$ и $[Me(H_2O)_6]^{2+}$ [5-7].

Можно ожидать, что вклад в параметры ЭПР определяется в основном кристаллическим полем первой координационной сферы, представляющей в этих соединениях гексааквакомплекс $[Me(H_2O)_6]^{2+}$ со слабо искаженной октаэдрической конфигурацией (C_i). Это предопределило то, что основное внимание при рассмотрении локальной симметрии координационного полиэдра было направлено на угловые координаты трех его выделенных направлений: $(Me-O_7)$ $(Me-O_8)$ $(Me-O_9)$.

Из всех известных к настоящему времени данных о структуре двойных сульфатов (селенатов) [5-9] следует, что координатные углы выделенных направлений металл-кислород совпадают в пределах $1.3 \div 2.6^\circ$. Эти направления представлены в кристаллографическом базисе a , b , c стереографической проекцией, используя сетку Вульфа (см. рисунок). Указанные направления образуют между собой углы, которые отличаются от 90°

в пределах $1.2 \div 2.3^\circ$. Длина связи (Me—O₉) самая короткая — на $1 \div 4\%$ короче, чем две другие, отличающиеся между собой $< 1\%$. Для монокристаллов, где $Me^{2+} = Cu^{2+}$, это различие достигает даже $12 \div 13\%$. Поэтому направление (Me—O₉) можно считать тетрагональной осью молекулярного комплекса $[Me(H_2O)_6]^{2+}$ с симметрией D_{2h} [4, 10, 11]. Из такой модели следует, что вблизи или вдоль наиболее деформированной (в нашем случае сжатой) оси располагается одна из главных магнитных осей. Вдоль выделенных направлений для сравнения рассчитаны эффективные значения g -фактора для случая $Me^+ = K^+$: $g(Me-O_8) = 2.31$, $g(Me-O_7) = 4.21$, $g(Me-O_9) = 6.18$ (соответственно $g_x = 2.23$, $g_y = 3.56$ и $g_z = 6.64$). Для изученных монокристаллов на сетку Вульфа (см. рисунок) нанесено направление, вдоль которого наблюдается максимальный магнитный момент $m = g\mu_0 S$ (μ_0 — магнетон Бора, S — спин электрона, g — z -компонента g -тензора). Для сравнения приведены соответствующие направления g_x иона Cu^{2+} , взятые из работ [10, 11]. Прослеживается, хотя и менее заметно, чем наблюдалось в [1], влияние на магнитную симметрию иона внедрения. Сопоставление всего набора угловых координат главных магнитных осей иона Co^{2+} с угловыми координатами трех выделенных направлений, учитывая при этом минимальное угловое расхождение в пространстве для каждого изученного кристалла, выявило, что только с направлением (Me—O₉) можно связать вектор локальной максимальной намагниченности комплекса $[Me(H_2O)_6]^{2+}$.

Таким образом, для изученного ряда монокристаллов показано, что анизотропия магнитных свойств $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, которые обусловлены парамагнитным ионом, в основном является следствием симметрии локального окружения.

Л и т е р а т у р а

- [1] Жеглов Е. П., Заринов М. М., Рыжманов Ю. М. ФТТ, 1984, т. 25, № 1, с. 110—113.
- [2] Жеглов Е. П., Заринов М. М., Рыжманов Ю. М. Тезисы Всес. сов. спектроскопия коор. соед., 1986, Краснодар, с. 187—188.
- [3] Жеглов Е. П. ПТЭ, 1984, № 3, с. 228—229.
- [4] Bleaney B. F., R. S., Ingram D. J. E. Proc. Roy Soc., 1951, vol. A208, N 1093, p. 143—158.
- [5] Margulis T. N., Templeton H. D. Z. Kristallogr., 1962, Bd 117, N 2, p. 344—357.
- [6] Kannan K. K., Viswamitra M. A. Z. Kristallogr., 1965, Bd 122, N 1—4, p. 161—174.
- [7] Montgomery H., Chastain R. V., Natt J. J., Witkowska A. M., Lingafelter E. C. Acta Cryst., 1967, vol. 22, N 4, p. 775—780.
- [8] Powder Diffraction File, compiled by the JCPDS, 1977. 32500 p.
- [9] Structural reports. Internat. Union of Cryst., 1964, vol. 29, cumulative index. 1972, VIII, 817 p.
- [10] Bowers K. D., Owen F. Rep. Progr. Phys., 1955, vol. 18. Paramagnetic resonance II, p. 304—373.
- [11] Bagguley D. M. S., Griffiths J. H. E. Proc. Phys. Soc., 1952, vol. A65, N 392, p. 594—603.

Казанский физико-технический институт
КФ АН СССР
Казань

Поступило в Редакцию
16 июля 1987 г.