

ЭПР-исследования фазовых переходов перхлоратов $[M^{2+}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ при высоких давлениях

© А.А. Прохоров, Г.Н. Нейло, А.Д. Прохоров, А.С. Карначев

Донецкий физико-технический институт Национальной академии наук Украины,
83114 Донецк, Украина

E-mail: prohorov@pr.fti.ac.donetsk.ua

(Поступила в Редакцию 11 марта 2005 г.)

Исследованы спектры ЭПР иона Mn^{2+} в кристаллах шестиводных перхлоратов ($\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в интервале 77–320 К при всестороннем сжатии. Показано, что октаэдр из шести молекул H_2O , окружающих парамагнитный ион, сжат вдоль оси c , а давление приводит к уменьшению искажения. Фазовый переход второго рода в районе 200 К, наблюдаемый в перхлоратах, а также в других кристаллогидратах, связан с изменениями связей в ближайшем лигандном окружении.

Увеличение давления сдвигает температуры фазовых переходов таким образом, что кристаллы перхлоратов стремятся к однофазному состоянию. Предполагается, что низкотемпературная фаза исчезает при увеличении давления и на фазовой диаграмме данное состояние существует в замкнутой области T и P . В кристалле $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при высоком давлении изменяется характер высокотемпературного перехода. Скачкообразный переход T_1 с гистерезисом 1 К превращается в плавный и при дальнейшем повышении давления исчезает.

PACS: 64.60.-i, 76.30.Fc

1. Введение

Кристаллы $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ являются частью ряда шестиводных перхлоратов. Они изоморфны кристаллам шестиводных фторборатов с аналогичной структурой, но отличаются от последних наличием фазовых переходов, изучению которых разными методами посвящен ряд работ [1–8]. В [5–6] представлено исследование упомянутых выше кристаллов методами адиабатической калориметрии и инфракрасной спектроскопии и наиболее точно определены температуры фазовых переходов. Показано, что в температурной области от 70 до 360 К в кристалле $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ наблюдается пять фазовых состояний. Фазовые переходы происходят при следующих температурах: фаза V — 70.1(T_4); фаза IV — 209.8(T_3); фаза III — 290.5(T_2); фаза II — 349.9(T_1); фаза I.

Согласно работе [5], фазовые переходы в кристалле $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ происходят при температурах 107.9 К(T_4), 273.2 К(T_2) и 325.36 К(T_1). В отличие от $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ фазовый переход в районе 200 К(T_3) не зафиксирован методом адиабатической калориметрии, но наблюдается методом ЭПР.

Кристаллы $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ исследованы в работе [6]. От 20 до 345 К наблюдалось три фазовых перехода при температурах 124.8, 238.45 и 271.62 К.

Поскольку к настоящему моменту не было полной картины поведения спектра ЭПР в столь широкой температурной области (65–370 К), а тем более исследований этих кристаллов при высоком давлении, было проведено их изучение при изменении этих двух параметров, которое позволило обнаружить новые особенности спектров и сравнить их с поведением спектров ЭПР в изоморфных кристаллах $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и сделать ряд выводов.

Для данных исследований наиболее подходящим является ион Mn^{2+} , который играет роль зонда и спектр ЭПР которого наблюдается во всей доступной области температур.

2. Кристаллическая структура перхлоратов

Перхлорат-гидраты представляют серию соединений с общей формулой $\text{M}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ и Cd . Кристаллическая структура типичного представителя этой серии $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ исследована в работе [9], где показано, что структура имела сходство с $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [10]. Когда соединение $\text{M}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в названной выше структуре, число мест, доступных для M^{2+} атомов, двойное, поэтому есть различные пути расположения M^{2+} атомов среди доступных положений. Для соединений Mg , так же как и для соединений Zn [11] и других изоморфов, атомы металла занимают положение с $z = \frac{1}{4}$ и $\frac{3}{4}$ соответственно в чередующихся рядах, параллельных одному из трех эквивалентных направлений в плоскости, перпендикулярной c -оси. Это расположение уменьшает симметрию до $Pmn2_1$ с орторомбической единичной ячейкой размером $a = a_h = 7.715 \text{ \AA}$, $b = \sqrt{3}a_h = 13.36 \text{ \AA}$ и $c = c_h = 5.22 \text{ \AA}$ в трех различных ориентациях (h относится к гексагональной ячейке трехводной структуры). Очевидно, что есть три равновероятные ориентации этой ячейки, каждая со своей осью a , совпадающей соответственно в трех симметричными направлениями [100], [010] и $[\bar{1}\bar{1}0]$ гексагональной ячейки. В результате кристаллы с такой структурой растут как трехкомпонентные двойники с особыми характеристиками, т. е. перхлоратно-водное

расположение остается непрерывным во всем кристалле, нарушение последовательности в двойниковых связях наблюдается только в распределении металлических атомов. Такой кристалл должен иметь гексагональную единичную ячейку с осью a , удвоенной по сравнению с трехводной структурой. У фторборатов и перхлоратов константы решетки приблизительно одинаковы [12].

Кристалл $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре — тригональный с пространственной группой $P3ml = C_3^1$, с $a = 7.96 \text{ \AA}$ и $c = 5.30 \text{ \AA}$. Атомные позиции аналогичны с $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Кристалл содержит искаженный $[\text{Cd}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ октаэдр, связанный водородными связями с окружающими ClO_4^- тетраэдрами. В отличие от других перхлоратов гексагидратов в $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ все металлические ионы находятся в единичной ячейке с одинаковым весом.

3. Температурные зависимости спектра ЭПР иона Mn^{2+} в $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при различных давлениях

Спектр Mn^{2+} был измерен в широкой температурной области от 65 до 370 К. Он состоит из 30 линий поглощения, представляющих тонкую и сверхтонкую структуру (электронный спин $S = 5/2$, ядерный спин $I = 5/2$). Наблюдаемый при нормальном давлении спектр ЭПР во всей исследованной температурной области может быть описан с достаточной точностью аксиальным спиновым гамильтонианом [13]

$$\hat{H} = \beta \mathbf{V} g \hat{S} + \frac{1}{3} b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{60} b_4^0 O_4^0 + \hat{S} A \hat{I}, \quad (1)$$

где g — тензор фактора спектроскопического расщепления; β — магнетон Бора; \mathbf{V} — вектор индукции магнитного поля; \hat{S} — оператор спина; O_2^0, O_4^0 — операторы Стивенса; A — тензор сверхтонкого взаимодействия.

Параметры гамильтониана получены путем обработки экспериментальных спектров с помощью специальной программы. Значения фактора g и параметров сверхтонкого взаимодействия во всем температурном интервале остаются постоянными. Значительное изменение происходит с параметром аксиального расщепления b_2^0 . Далее приведены значения параметров спинового гамильтониана при нормальном давлении и комнатной температуре (293 К): $g = 2.001 \pm 0.001$, $b_2^0 = (117.9 \pm 0.1)10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $b_4^0 = (-2.8 \pm 0.2)10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A = (-86 \pm 0.8)10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Знаки параметров спинового гамильтониана будут обсуждаться далее.

На рис. 1 представлена температурная зависимость параметра спинового гамильтониана b_2^0 для кристаллов $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Стрелками указаны температуры переходов из работы [5].

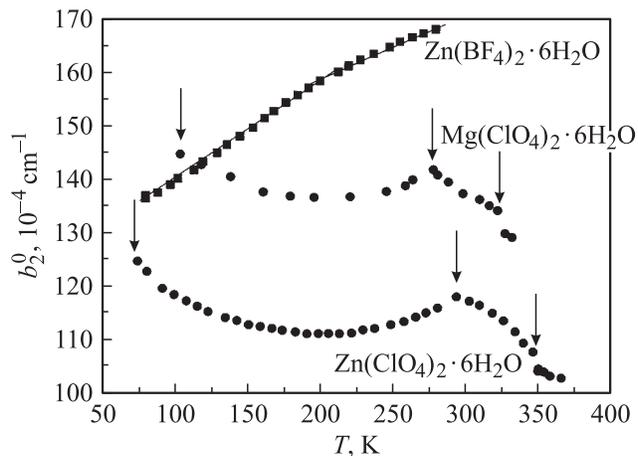


Рис. 1. Температурная зависимость параметра b_2^0 в кристаллах $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при нормальном давлении. Стрелками и штриховой линией обозначены температуры фазовых переходов.

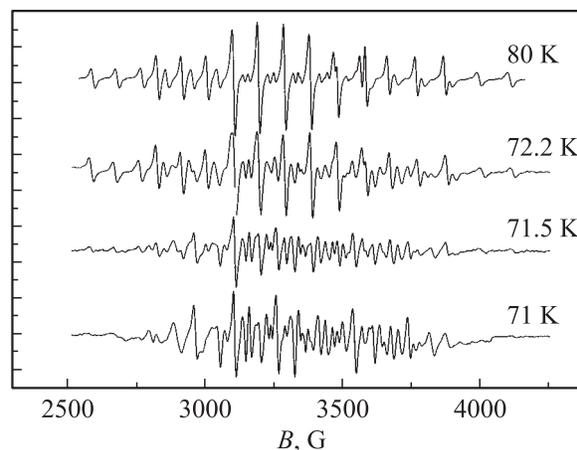


Рис. 2. Спектр ЭПР иона Mn^{2+} в $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при различных температурах вблизи фазового перехода (T_3). Наблюдается сосуществование двух фаз.

Уменьшение температуры ниже 70 К переводит кристалл в фазу V, при этом появляются новые низкосимметричные спектры с отличающимися параметрами, что свидетельствует о значительных структурных изменениях в кристалле. На рис. 2 показано изменение спектра вблизи низкотемпературного фазового перехода. При понижении температуры возрастает интенсивность „запрещенных“ переходов, которые наблюдаются между сверхтонкими линиями спектра. Наиболее отчетливо они видны для электронного перехода $(+1/2 \leftrightarrow -1/2)$. При $T = 71.5 \text{ K}$ наблюдаются спектры фазы IV и вновь появившийся спектр фазы V, т.е. наблюдается сосуществование двух фаз в интервале порядка одного градуса. Подробное исследование низкотемпературной фазы не проводилось, поскольку при небольшом расщеплении спектры накладываются друг на друга, что делает чрезвычайно сложным их расшифровку.

Фаза IV и фаза III характеризуются наличием шести неэквивалентных позиций с небольшими ромбическими искажениями. Угол отклонения оси z спектра ЭПР каждого центра от псевдооси c уменьшается от 13 градусов (81 К) до 0 (290 К) (рис. 3). Общее расщепление спектра ЭПР, характеризующее параметром b_2^0 , ведет себя иначе (рис. 1). В фазе IV при увеличении температуры b_2^0 уменьшается, а в фазе III возрастает. В точке фазового перехода (290 К) искажения становятся равными нулю, а симметрия — аксиальной. В фазе II ($T > 290$ К) вновь появляются искажения, параметр b_2^0 плавно уменьшается и в точке фазового перехода (349 К) изменяется скачком.

Зависимость параметра b_4^0 от температуры показана на рис. 4. Стрелками указаны температуры фазовых переходов. Поскольку точность измерения этого параметра невысока ($\pm 0.2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$), переход при 209 К выражен весьма неявно. Особенности поведения данного параметра проявляются при двух высокотемпературных переходах, температурный ход зависимости качественно повторяет изменение параметра b_2^0 . Непосредственную

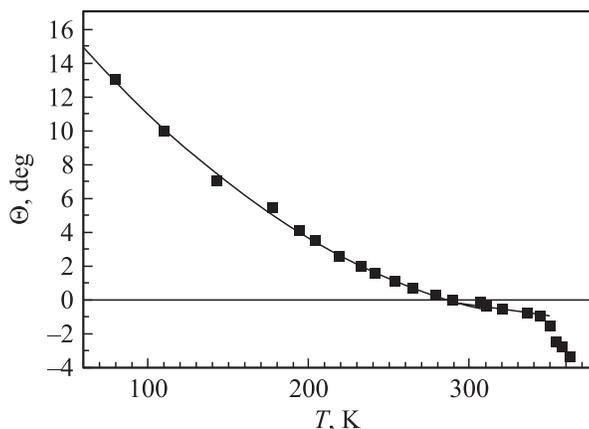


Рис. 3. Температурная зависимость угла отклонения оси z спектра ЭПР иона Mn^{2+} в $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ от кристаллографической оси c .

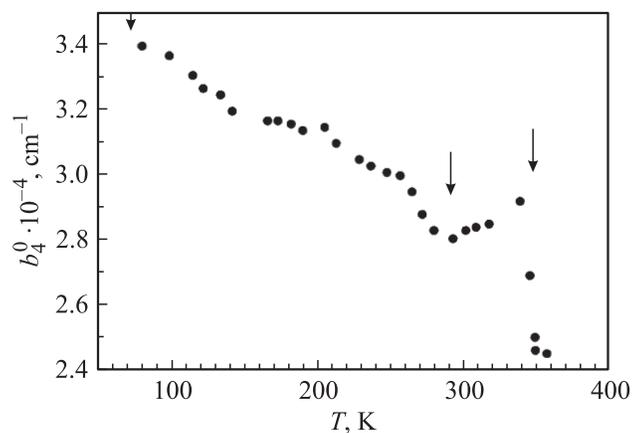


Рис. 4. Зависимость параметра спинового гамильтониана b_4^0 от температуры при $P = 0$ в кристалле $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Стрелками обозначены температуры фазовых переходов.

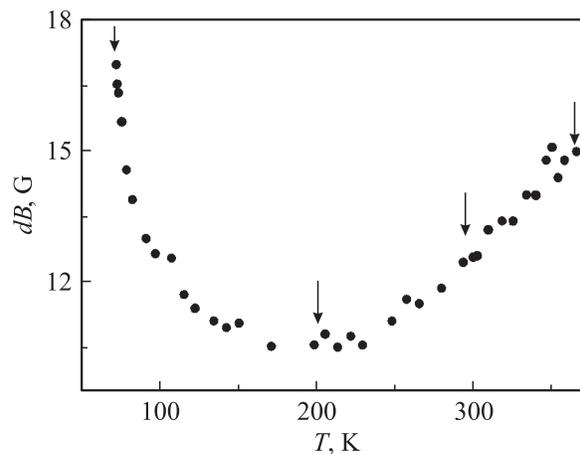


Рис. 5. Зависимость ширины линии от температуры при нормальном давлении (Mn^{2+} в $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Стрелками обозначены температуры фазовых переходов.

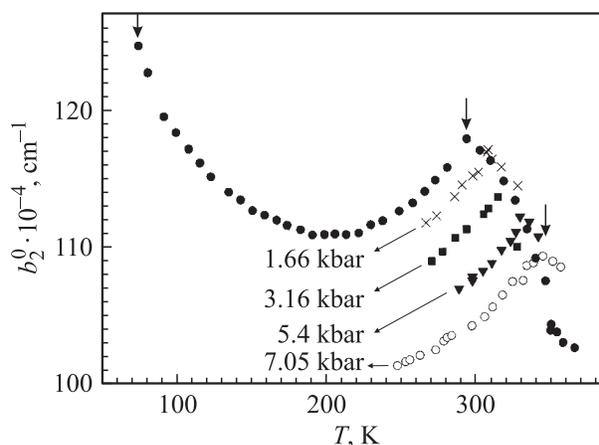


Рис. 6. Температурная зависимость параметра b_2^0 в области фазового перехода II рода при различных давлениях (Mn^{2+} в $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

оценку параметра b_2^0 , отражающего ромбический вклад, мы не проводили из-за недостаточного разрешения спектра и поэтому сознательно не вводили соответствующий член в спиновый гамильтониан. Мерой низкосимметричного вклада может служить угол отклонения оси z спектра от оси c кристалла.

Еще одной интересной особенностью спектра ЭПР иона Mn^{2+} в $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ является температурное поведение ширины линии, показанное на рис. 5. Минимальная ширина (~ 11 Г) наблюдается в районе 200 К. Температурная зависимость качественно повторяет зависимость параметра b_2^0 от температуры. В отличие от $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [14] лигандная структура от ядер водорода не наблюдается из-за относительно большой ширины линии ЭПР.

При увеличении давления происходят существенные изменения спектра ЭПР и температур фазовых переходов. На рис. 6, представлена зависимость от температуры параметра b_2^0 в области фазового перехода второго

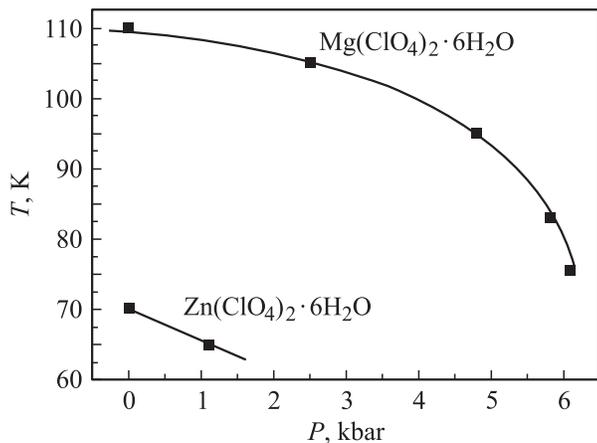


Рис. 7. Зависимость температуры фазового перехода I рода (T_4) от давления в кристаллах $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

рода (T_2) при различных давлениях в $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Характер температурной зависимости вблизи перехода сохраняется при существенном увеличении температуры перехода, которая линейно зависит от давления $\Delta T_2/\Delta P = 6.3 \text{ K/kbar}$. Температура фазового перехода первого рода T_1 при возрастании давления увеличивается с такой же скоростью, как и T_2 . Низкотемпературный переход первого рода T_4 уменьшается с возрастанием давления (рис. 7). Измерить изменение температуры T_3 , разделяющей III и IV фазы, не удалось. Дело в том, что при охлаждении давление в жидкостном сосуде высокого давления непрерывно уменьшается, и поэтому получить изобарическую зависимость не представляется возможным. Более того, изменение давления с уменьшением температуры происходит нелинейно.

Следует отметить еще три особенности, которые наблюдались в эксперименте под давлением. При всех температурах происходит уменьшение начального расщепления с увеличением давления. Рост давления приводит к уменьшению угла отклонения оси z спектра ЭПР от кристаллографической оси c . Измерение вблизи температуры кипения азота показало, что $\Delta\Theta/\Delta P = -1.4 \text{ dg/kbar}$. Ширина линии при увеличении давления не изменяется в пределах ошибки измерений ($\sim 1 \text{ G}$) в отличие от $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [14].

4. Температурные зависимости спектра ЭПР иона Mn^{2+} в $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при различных давлениях

Измерения, аналогичные описанному выше, были проведены в кристаллах $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Спектр ЭПР иона Mn^{2+} имеет несколько больший размах по полю за счет увеличенного по сравнению с $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ начального расщепления основного состояния. Для описания спектра применялся тот же спиновый гамильтон

иан, параметры которого, измеренные при температуре 295 К, составляют

$$g = 2.001 \pm 0.001, \quad b_2^0 = (142.1 \pm 0.1)10^{-4} \text{ cm}^{-1},$$

$$b_4^0 = (-3.1 \pm 0.2)10^{-4} \text{ cm}^{-1},$$

$$A = (-87 \pm 0.9)10^{-4} \text{ cm}^{-1}.$$

Так же как и в кристалле $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в фазах IV и III наблюдается шесть магнитно неэквивалентных спектров. Угол отклонения оси z каждого спектра от оси c кристалла при температуре 110 К вблизи фазового перехода в низкотемпературную фазу равен 8 градусам. При нагревании угол отклонения плавно уменьшается и становится равным нулю при температуре 273.2 К, которая соответствует аксиальному спектру ЭПР. Дальнейшее повышение температуры вновь приводит к отклонению оси z спектра от оси c , угол плавно увеличивается до 325.36 К, а в данной точке изменяется скачком. Температурное изменение параметра b_2^0 представлено на рис. 1 вместе с аналогичной зависимостью в кристалле $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Как видно, несмотря на небольшие количественные различия, качественно зависимость от температуры в кристалле $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ такая же, как и в кристалле $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Всестороннее сжатие приводит к двум существенным изменениям — уменьшению общего расщепления спектра и сдвигу температур фазовых переходов аналогично рассмотренному выше кристаллу $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. На рис. 8 показана температурная зависимость параметра b_2^0 при разных давлениях вблизи комнатной температуры. Температура фазового перехода второго рода (T_2) увеличивается со скоростью 7.6 К/kbar. Температура фазового перехода первого рода (T_1) также увеличивается. Дальнейшее увеличение давления сдвигает температуры фазовых переходов за пределы доступного температурного диапазона. Совершенно иначе ведет себя низкотемпературный переход первого рода (T_4). На рис. 7

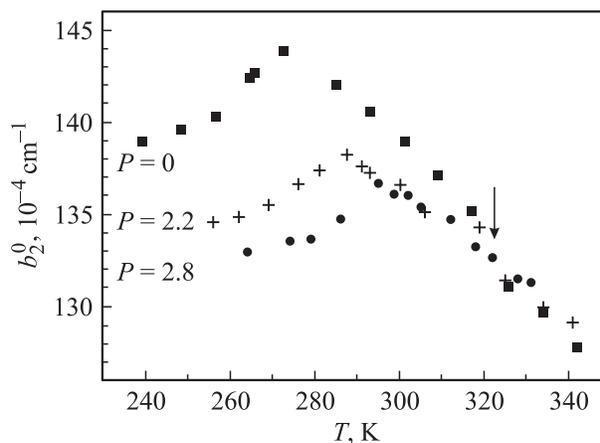


Рис. 8. Температурная зависимость параметра b_2^0 в области фазового перехода II рода при различных давлениях (Mn^{2+} в $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Стрелкой обозначена температура фазового перехода T_1 в $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

показана эта зависимость. Происходит существенное уменьшение температуры перехода с ростом давления, причем зависимость нелинейная.

Обсудим знаки параметров спинового гамильтониана. Определить знак параметров непосредственным измерением относительной интенсивности различных переходов при гелиевой температуре нельзя, потому что кристаллы переходят в новую низкосимметричную фазу, в которой знаки параметров могут быть иными. Можно применить несколько способов определения знаков параметров, подходящих для нашего случая.

а) Поскольку температура перехода в фазу V при увеличении давления уменьшается, возможно увеличить давление до полного исчезновения этой фазы и провести обычные измерения относительной интенсивности.

б) Вдоль оси c приложить осевое давление. Как установлено ранее [15,16], знак параметра b_2^0 однозначно связан с искажением вдоль оси c . Уменьшение расщепления спектра будет свидетельствовать о том, что октаэдр вытянут вдоль оси и знак b_2^0 отрицательный. Если знак b_2^0 положительный, произойдет увеличение расщепления.

в) Выбрать для измерений относительной интенсивности более высокую частоту, чтобы соотношение интенсивностей различных переходов возможно было измерить с достоверной точностью. В нашем распоряжении было две частоты 9.3 и 36 GHz. Отношение интенсивностей крайних переходов в спектре Mn^{2+} ($+5/2, +3/2$) и ($-5/2, -3/2$) очень близко к величине $\exp(-4h\nu/kT)$. При температуре 77 K на частоте 9.3 GHz отношение должно быть 0.98, а на частоте 36 GHz — 0.91. Измерение, проведенное на более высокой частоте, показало, что отношение интенсивности низкополевой линии к высокополевой равно 0.91. Следовательно, знак $b_2^0 > 0$ в отличие от $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где $b_2^0 < 0$.

Увеличение всестороннего давления приводит в обоих кристаллах к уменьшению параметра b_2^0 . Значит, в обоих кристаллах давление уменьшает искажение комплекса молекул воды. Поскольку это происходит из-за анизотропии сжимаемости, можно сделать вывод, что соотношение компонент тензора сжимаемости различно в кристаллах фторборатов и перхлоратов.

5. Температурные зависимости спектра ЭПР иона Mn^{2+} в $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при различных давлениях

Эксперимент проводился в широком температурном интервале (77–340 K) при различных давлениях 0–10 kbar на частоте 9.3 GHz. Наблюдаемый спектр ЭПР состоит из 30 линий поглощения (рис. 9), представляющих тонкую и сверхтонкую структуры (электронный спин $S = 5/2$, ядерный спин $I = 5/2$).

Спектр описывается аксиальным спиновым гамильтонианом (1). Значения g -фактора и параметров сверхтонкого взаимодействия остаются постоянными и равны

$g = 2.001$, $A = -87 \cdot 10^{-4}$, cm^{-1} . Значительные изменения происходят с параметром аксиального расщепления b_2^0 . Параметр $b_4^0 = -2.8 \cdot 10^{-4}$ cm^{-1} , но из-за плохого разрешения спектра ошибка в его определении высока и равна $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ cm^{-1} . Измерения спектра при нормальном давлении достаточно хорошо совпали с известными [3].

В исследуемом температурном интервале происходят три фазовых перехода, наиболее точно определенных методом адиабатической калориметрии ($T_1 = 271.6$ K, $T_2 = 238.4$ K, $T_3 = 124.8$ K) [6]. Наши измерения методом ЭПР дают аналогичные значения. При охлаждении кристалла ниже T_3 (рис. 10) происходит исчезновение высокотемпературного спектра и возникает несколько новых спектров, что говорит о понижении симметрии и появлении нескольких неэквивалентных положений. При нагревании температура фазового перехода на 5 градусов выше, чем при охлаждении. Нагревание от T_3 до T_2

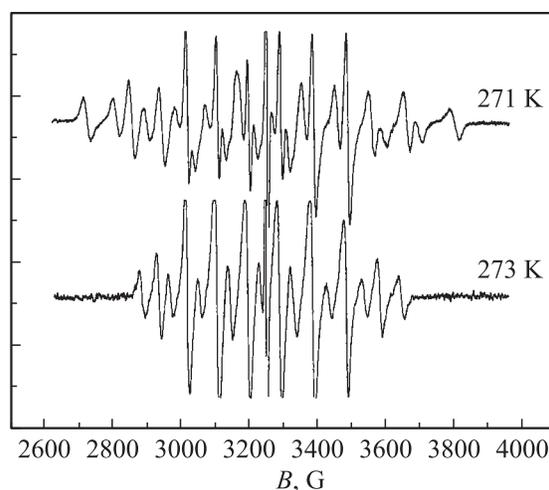


Рис. 9. Спектр ЭПР иона Mn^{2+} в $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до фазового перехода (271 K) и после перехода (273 K) при нормальном давлении ($B \parallel c$).

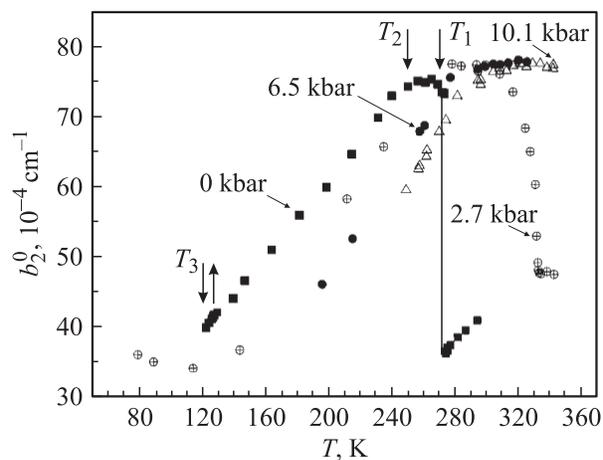


Рис. 10. Зависимость параметра спинового гамильтониана b_2^0 от температуры при различных давлениях (Mn^{2+} в $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

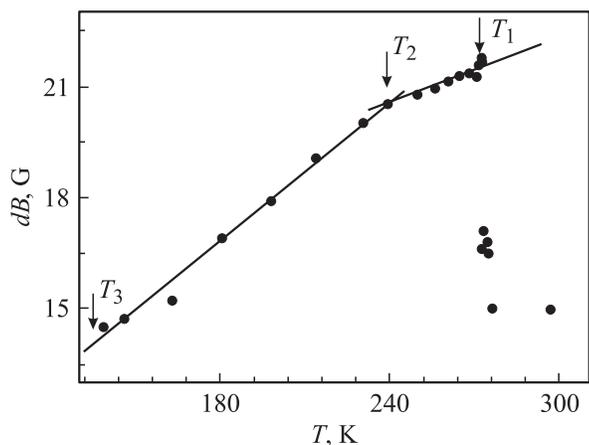


Рис. 11. Зависимость ширины линии от температуры при нормальном давлении (Mn^{2+} в $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Стрелками обозначены температуры фазовых переходов.

приводит почти к линейному возрастанию параметра b_2^0 со скоростью $0.27 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}/\text{K}$. В районе T_2 изменяется наклон зависимости параметра b_2^0 от температуры. Затем при температуре T_1 скачкообразно уменьшается величина расщепления. Гистерезис перехода 1 градус. Дальнейший рост температуры приводит к линейному увеличению параметра b_2^0 .

На рис. 11 изображено изменение ширины линии ЭПР в зависимости от температуры. Качественно изменение ширины похоже на изменение параметра b_2^0 . Ширина увеличивается от 14 G при T_3 до почти 22 G при T_1 . Отчетливо наблюдается излом зависимости при T_2 . Выше T_1 ширина скачком уменьшается до почти первоначального значения. По данным ЭПР симметрия кристалла не изменяется от T_3 до 340 K.

Всестороннее сжатие приводит к значительным изменениям состояния кристалла, которое отражается в поведении параметра b_2^0 . На рис. 10 показаны температурные зависимости b_2^0 при различных давлениях. Здесь приведены только некоторые, наиболее характерные, из целой серии температурных зависимостей. Фазовый переход T_3 с большой скоростью сдвигается ($dT_3/dP = 34 \text{ K/kbar}$) в низкие температуры и при $P > 1 \text{ kbar}$ выходит за пределы используемого диапазона температур. Предполагаем, что при $P > 2 \text{ kbar}$ низкосимметричная фаза перестает существовать. Аналогичная ситуация наблюдалась в кристаллах $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Фазовый переход при T_1 быстро сдвигается к более высоким температурам ($dT_1/dP = 23 \text{ K/kbar}$), причем величина скачка параметра b_2^0 с ростом давления уменьшается, и затем изменение параметра приобретает плавный характер ($P > 2.7 \text{ kbar}$). При дальнейшем увеличении давления полностью исчезает участок, где параметр b_2^0 уменьшается и b_2^0 плавно увеличивается с ростом температуры. Фазовый переход при T_2 , который характеризуется изломом на температурной зависимости, также сдвигается к более высоким температурам ($dT_2/dP = 5.3 \text{ K/kbar}$).

Таким образом, увеличение давления расширяет область существования фазы между T_3 и T_2 , и кристалл стремится к однофазному состоянию. Знак параметра ($b_2^0 > 0$) определен двухчастотным измерением так же, как и для $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Поскольку знак параметра b_2^0 непосредственно определяется геометрией окружающих лигандов [15,16], можно сделать вывод, что октаэдр из шести молекул воды сжат вдоль оси c , в отличие от кристалла $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где октаэдр вытянут вдоль оси c . Всестороннее сжатие приводит к уменьшению искажения октаэдрического окружения в фазе, существующей выше T_3 .

Ширина линии, изображенная на рис. 11, увеличивается с ростом температуры, в то время как давление практически не влияет на ширину. Поскольку ширина линии является показателем разброса параметров кристаллического поля лигандов, можно заключить, что разупорядочение нарастает с ростом температуры от T_3 до T_1 , а при T_1 кристалл становится более упорядоченным. Причина данного разупорядочения, вероятнее всего, связана с тетраэдрами $[\text{ClO}_4]^{-1}$, так как в аналогичных кристаллах, содержащих тетраэдры BF_4^{-1} , подобное разупорядочение отсутствует.

6. Обсуждение и выводы

Анализируя полученные экспериментальные данные, можно отметить следующие моменты.

Температурное изменение параметра b_2^0 в фазе IV и III в кристаллах $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ имеет нелинейный характер с изменяющейся производной $\Delta b_2^0/\Delta T$. В то же время угол отклонения оси z спектра от оси c кристалла с увеличением температуры только уменьшается. Данное обстоятельство свидетельствует о независимости двух механизмов, формирующих аксиальную (b_2^0) и ромбическую компоненты кристаллического поля.

Сравним температурные зависимости b_2^0 в кристаллах $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1 и 10). Температурная область в районе 200 K является особой для всех кристаллов. Для $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ она связывается с фазовым переходом второго рода, при котором происходит изменение величины температурной сжимаемости [14,17]. В $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ данную температуру можно трактовать подобным образом, но изменение претерпевают не только величина, но и соотношение между линейными коэффициентами температурной сжимаемости. Зависимости начального расщепления b_2^0 от давления также сильно отличаются во фторборатах и перхлоратах. На рис. 12 показаны изменения b_2^0 от давления в двух характерных температурных точках 77 и 290 K. Более сильное влияние наблюдается во фторборате.

Необходимо отметить интересную особенность, которая отсутствует в кристаллах фторборатов. Если в $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ наблюдается единственный фазовый переход в районе 200 K, то в кристалле $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

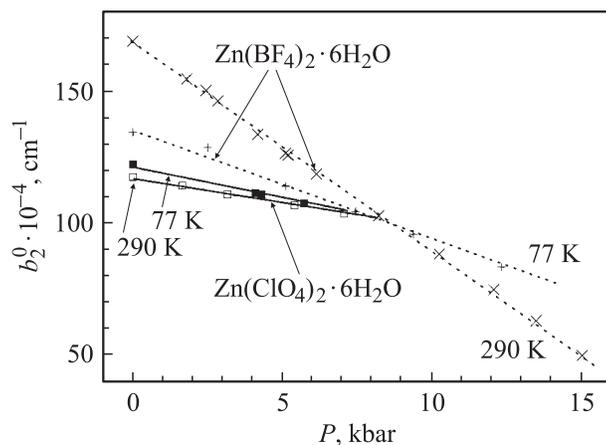


Рис. 12. Зависимость параметра спинового гамильтониана b_2^0 от давления в кристаллах $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при $T = 77$ и 290 К.

и $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ их наблюдается четыре, а в кристалле $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ три. Температурный интервал, в котором существуют фазы IV и III, при возрастании давления расширяется, причем угол отклонения оси z спектра ЭПР от оси c уменьшается.

Высокотемпературные фазы сдвигаются к более высоким температурам, а переход в фазу V сдвигается в низкотемпературную область. Фаза V, вероятнее всего, исчезает при увеличении давления выше 6–7 kbar в $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и выше 2–3 kbar в $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Возможно, при более высоких давлениях спектр в кристаллах $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ станет похож на спектр в $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Сильное отличие барических и температурных зависимостей в изоморфных кристаллах фторборатов и перхлоратов предположительно связано с различной природой анионов BF_4 , ClO_4 и отличием водородных связей, соединяющих водный октаэдр и указанные выше анионы.

Таким образом, основные результаты настоящей работы заключаются в следующем.

1) Определены величины и знаки параметров спектров ЭПР иона Mn^{2+} в кристаллах $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в широком температурном интервале при различных давлениях.

2) В результате исследования спектров и анализа параметров спиновых гамильтонианов установлено, что характер искажений лигандного окружения парамагнитного иона различен в кристаллах фторборатов и перхлоратов. Комплекс $\text{Mn}^{2+} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ во фторборатах вытянут вдоль оси c ($b_2^0 < 0$) и сжат в перхлоратах ($b_2^0 > 0$). Давление приводит к уменьшению начального расщепления в обоих кристаллах, что может быть связано с различной анизотропией сжимаемости. В отличие от фторборатов [14] в кристаллах перхлоратов не наблюдается уширение линий ЭПР с ростом давления. Различие в свойствах может быть связано с отличием водородных

связей между водным комплексом и ионами окружения $\text{H}-\text{F}$ во фторборатах и $\text{H}-\text{O}$ в перхлоратах.

3) На температурных зависимостях параметра b_2^0 , характеризующего начальное расщепление, во всех исследованных кристаллах наблюдается излом в районе 200 К. Подобный излом наблюдался и в других водных кристаллах — фторосиликатах, титанатах и фторборатах. Если во фторборатах при этой температуре изменяется величина производной $\partial b_2^0 / \partial T$, то в перхлоратах она также меняет знак. Такое изменение может трактоваться как фазовый переход второго рода, при котором изменяется коэффициент теплового расширения. Поскольку переход происходит примерно при одной температуре, несмотря на различные анионы (SiF_6 , TiF_6 , BF_4 , ClO_4) можно предположить, что переход связан с изменениями в самом комплексе, как статическими (изменение связей), так и динамическими (вращения и перескоки молекул H_2O).

4) Установлено, что при увеличении давления высокотемпературные фазовые переходы имеют тенденцию к увеличению температуры переходов, а низкотемпературные к уменьшению, в результате кристаллы перхлоратов стремятся к однофазному состоянию. Предполагается, что низкотемпературная фаза, возникающая при охлаждении, исчезает при увеличении давления и на фазовой диаграмме данное состояние существует в замкнутой области T и P .

5) В кристалле $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при высоком давлении изменяется характер высокотемпературного перехода. Скачкообразный переход T_1 с гистерезисом 1 К превращается в плавный и при дальнейшем повышении давления исчезает.

Список литературы

- [1] A.K. Jain, G.C. Upreti. *Solid State Commun.* **28**, 571 (1978).
- [2] R. Dayl, D. Ramachandra Rao, P. Venkateswarlu. *J. Chem. Phys.* **70**, 2487 (1979).
- [3] A.K. Jain, G.C. Upreti. *Phys. Stat. Sol. (a)* **58**, 155 (1980).
- [4] A.K. Jain, G.C. Upreti. *J. Phys. Chem. Solid* **43**, 563 (1982).
- [5] M.A. White, M. Falk. *J. Chem. Phys.* **84**, 3484 (1986).
- [6] M.A. White, M. Falk. *J. Chem. Phys.* **83**, 2467 (1985).
- [7] M.V. Patel. *Solid State Commun.* **53**, 431 (1985).
- [8] G.N. Neilo, A.A. Prokhorov, A.S. Karnachev, V.I. Kamenev, A.D. Prokhorov. *High Pressure Research* **23**, 3, 355 (2003).
- [9] C.D. West. *Z. Kristallograf.* **91A**, 480 (1935).
- [10] C.D. West. *Z. Kristallograf.* **88**, 198 (1934).
- [11] S. Ghosh, M. Mukherjee, A. Seal, S. Ray. *Acta. Cryst. B* **53**, 639 (1997).
- [12] K.C. Moss, D.R. Russel, D.W.A. Sharp. *Acta. Cryst.* **14**, 330 (1961).
- [13] A. Abragam, B. Bleaney. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Clarendon Press, Oxford (1970).
- [14] Г.Н. Нейло, А.А. Прохоров, А.Д. Прохоров. *ФТТ* **41**, 6, 1100 (2000).
- [15] Н.В. Васюков, С.Н. Лукин, Г.А. Цинцадзе. *ФТТ* **21**, 6, 1902 (1979).
- [16] Н.В. Васюков, Б.Я. Сухаревский. *ФНТ* **21**, 187 (1995).
- [17] И.М. Крыгин, А.А. Прохоров, Г.Н. Нейло, А.Д. Прохоров. *ФТТ* **43**, 4, 2147 (2001).