

Лигандные сверхтонкие взаимодействия и модель парамагнитного центра Gd^{3+} в монокристаллах $\alpha-LiIO_3$

© А.А. Давитулиани, Д.М. Дараселия, Д.Л. Джапаридзе, Р.И. Мирианшвили,
О.В. Ромелашвили, Т.И. Санадзе

Тбилисский государственный университет,
380028 Тбилиси, Грузия
E-mail: root@boklomy.ge

(Поступила в Редакцию 14 декабря 1999 г.)

Методом радиочастотного дискретного насыщения проведено исследование лигандного сверхтонкого взаимодействия (СТВ) ионов Gd^{3+} в монокристаллах $\alpha-LiIO_3$. Определены компоненты тензоров лигандных СТВ. На основе анализа полученных результатов предложена модель парамагнитного центра и обсуждается механизм искажения решетки.

Одним из материалов квантовой электроники, который на протяжении ряда лет интенсивно изучался различными, в том числе радиоспектроскопическими, методами, являются монокристаллы йодата лития $\alpha-LiIO_3$, обладающие исключительными нелинейно-оптическими свойствами. К концу 80-х годов различными авторами были исследованы спектры ЭПР почти всех ионов группы железа в этом кристалле. Проведенные нами методом радиочастотного дискретного насыщения (РЧДН) исследования лигандных сверхтонких взаимодействий (СТВ) позволили однозначно установить модели внедрения этих ионов в решетку [1–3].

В поисках способов повышения лазерной прочности оптических преобразований в конце 80-х были впервые синтезированы монокристаллы йодата лития, легированные некоторыми элементами группы редких земель. Нами были изучены спектры ЭПР и определены параметры спин-гамильтониана ионов Er^{3+} и Gd^{3+} в $\alpha-LiIO_3$ [4,5]. В настоящей работе представлены результаты исследования лигандных СТВ ионов Gd^{3+} и обсуждается модель парамагнитного центра.

1. Методика эксперимента

Методика РЧДН, которая является импульсным аналогом двойного электронно-ядерного резонанса, подробно описана в [6]. Эксперименты проводились на супергертеродинном спектрометре 3 сантиметрового диапазона при температуре жидкого гелия. Монокристаллы йодата лития выращивались методом испарения раствора при температуре 40–50°C на Кировоканском химическом заводе. При исследовании спектров ЭПР было обнаружено, что отжиг кристаллов приводит к увеличению интенсивности линий ЭПР Gd^{3+} почти на порядок. Поскольку йодат лития термически неустойчив выше 75°C, была разработана методика, позволившая поднять температуру отжига до 200°C. Монокристаллы $\alpha-LiIO_3$ помещались в бомбу высокого давления — изготовленный из бронзы полый толстостенный цилиндр с завинчивающейся крышкой, которая имела герметизирующую

прокладку из отожженной меди. Вместе с образцом в бомбу помещались кристаллы йода, которые при возгонке создавали в ней избыточное давление паров йода. Бомба погружалась в сосуд с глицерином и нагревалась до нужной температуры. Эксперименты проводились на образцах, отожженных в течение двух часов при температуре 200°C с последующим естественным охлаждением. Концентрация Gd в шихте составляла от 10^{-3} до 10^{-2} mol.% (предельная для редкоземельных элементов).

2. Кристаллическая структура

Гексагональная модификация (α -фаза) йодата лития принадлежит к пространственной группе $R\bar{6}_3$. Структура образована ковалентными комплексами IO_3 в форме правильных тригональных пирамид, главные оси которых совпадают с осью шестого порядка c . Вследствие сильного взаимодействия между соседними группами IO_3 образуется прочная трехмерная сетка, в октаэдрических пустотах которых располагаются ионы лития. На рис. 1 приведены проекции кристаллической решетки на две плоскости, параллельную и перпендикулярную оси c кристалла.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Спектры РЧДН исследовались только для ядер лития, поскольку для них лигандные СТВ, как показывает опыт, носят чисто дипольный характер, в то время как для ядер йода они содержат значительный ковалентный вклад. Измерялись спектры в ориентации магнитного поля $\mathbf{B} \parallel c$ для различных электронных переходов и угловые зависимости спектров при вращении магнитного поля в плоскости, перпендикулярной c . Такая угловая зависимость для электронного перехода $M = -5/2 \leftrightarrow M = -3/2$ приведена на рис. 2 (точки). Легко заметить качественное сходство этого графика с аналогичными угловыми зависимостями для ионов группы железа (см., например, [1,2]). В случае Gd^{3+} , однако, линии A и B , соответствующие

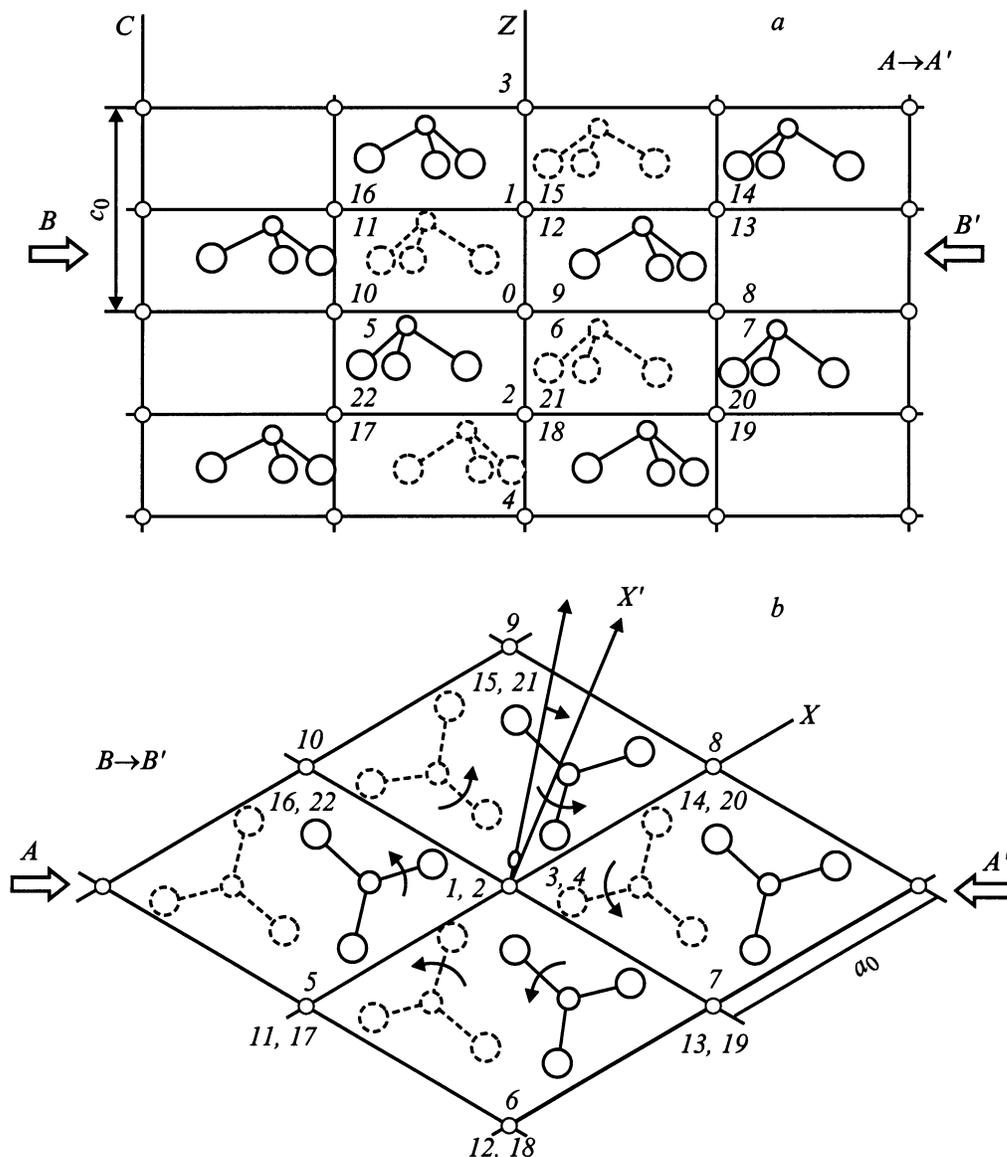


Рис. 1. Кристаллическая структура α - $LiIO_3$ в двух проекциях: параллельно ($A \rightarrow A'$) и перпендикулярно ($B \rightarrow B'$) оси c : a : ($A \rightarrow A'$) сплошными линиями отмечены те группы IO_3 , в которых атомы йода лежат в плоскости сечения; b : ($B \rightarrow B'$) сплошными линиями отмечены те группы IO_3 , в которых в плоскости сечения лежат атомы кислорода. Остальные группы даны пунктиром. Атомы лития, для которых измерено лигандное СТВ, пронумерованы. $a_0 = 5.4815$, $c_0 = 5.1709$ Å.

ядрам лития на оси c ($Li(3)$ и $Li(4)$), не являются изотропными. Расчет показывает, что эта анизотропия связана с угловой зависимостью резонансного магнитного поля линии ЭПР, вызванной наличием членов тонкой структуры в электронном гамильтониане Gd^{3+} , и не содержит вклада от недиагональных элементов тензора лигандного СТВ.

Выберем систему координат с центром на ядре $Li(0)$, осью Z , совпадающей с гексагональной осью c кристалла, и осью X вдоль направления $Li(0)$ – $Li(8)$ (рис. 1). Согласно [1], угловая зависимость линий РЧДН эквивалентных пар ядер лития $Li(5)$ и $Li(8)$ в плоскости $Z = 0$, пар $Li(11)$ и $Li(14)$, а также $Li(17)$ и $Li(20)$,

лежащих в плоскостях $Z = \pm c_0/2$ соответственно для каждого электронного состояния $|\bar{M}\rangle$ перехода $|\bar{M}\rangle \leftrightarrow |\bar{M}'\rangle$, описывается формулой

$$\nu = \sqrt{\left\{ (\gamma B - S_{\perp}^{\bar{M}} A_{xx})^2 + (S_{\perp}^{\bar{M}} A_{xz})^2 \right\} \cos^2 \varphi + \left\{ \gamma B - S_{\perp}^{\bar{M}} A_{yy} \right\}^2 \sin^2 \varphi}, \quad (1)$$

где $A_{xz} = 0$ для ядер $Li(5)$ и $Li(8)$. Здесь A_{ik} — компоненты тензора лигандного СТВ, $S_{\perp}^{\bar{M}} = \langle \bar{M} | \hat{S}_x | \bar{M} \rangle$ — эффективное магнитное квантовое число, $|\bar{M}\rangle$ — линейная комбинация состояний с проекцией электронного спина M (для Gd^{3+} $S = 7/2$), которая диагонализует полный

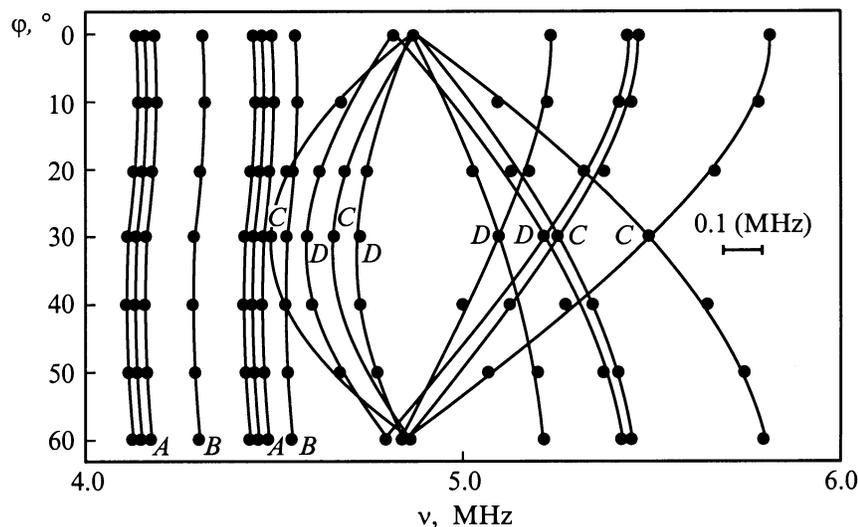


Рис. 2. Угловая зависимость спектра РЧДН ядер лития для α -LiIO₃ в плоскости, перпендикулярной оси *c*. *A* — Li(3), *B* — Li(4), *C* — Li(5)–Li(10), *D* — Li(11)–Li(22). Кривые *A* имеют квадрупольное расщепление $Q = 51$ kHz. $S_{\perp}^{\bar{M}} = -1.4811$, $S_{\perp}^{\bar{M}'} = -2.4885$.

электронный гамильтониан Gd^{3+} [4]. Угловые зависимости остальных пар ионов получаются при замене в (1) φ на $\varphi \pm 60^\circ$.

Спектр ядер Li(3) и Li(4) (*A* и *B*), расположенных на одной оси *c* с Gd^{3+} , описывается формулой

$$\nu = \gamma B - S_{\perp}^{\bar{M}} A_{xx}, \quad (2)$$

причем для ядра *A* наблюдается квадрупольное расщепление $Q = 51$ kHz (для Li^7 $I = 3/2$), для остальных ядер лития квадрупольные расщепления не разрешаются.

Небольшая угловая зависимость линий *A* и *B*, как отмечалось, связана только с угловой зависимостью линии ЭПР в плоскости, перпендикулярной оси *c*, и Gd^{3+} является единственным из всех исследованных в α -LiIO₃ методом РЧДН ионом, для которого она наблюдается. Это обстоятельство предоставляет возможность делать выводы о направлении кристаллического электрического поля и об искажении координационного кислородного октаэдра магнитного иона. С этой целью при математической обработке спектров РЧДН мы задавали магнитное

поле в (1) в аналитической форме в виде аппроксимирующей формулы

$$B = B_1 + B_2 \cos^2(3\varphi + \Delta\varphi), \quad (3)$$

где B_1 и B_2 определялись методом наименьших квадратов из угловых зависимостей спектров ЭПР Gd^{3+} работы [4]. Параметры $B_1 = 296.96$ и $B_2 = 1.49$ мТ с большой степенью точности аппроксимируют эту зависимость для перехода $-5/2 \leftrightarrow -3/2$. Поскольку тензоры СТВ A_{ik} определены в описанной выше системе координат, а ось X' кристаллического поля априори неизвестна (ось Z' совпадает с осью *c*), в формулу (3) введен параметр $\Delta\varphi$, угол между X и X' , который определяется при математической обработке спектров РЧДН одновременно с компонентами тензоров СТВ A_{ik} .

Математическая обработка состоит в компьютерной минимизации дисперсии $\sum(\nu_i^{\text{calc}} - \nu_i^{\text{exp}})^2$, взятой по всем измеренным экспериментальным точкам в ориентациях $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$. Минимизация проводилась по всем параметрам, причем в первую очередь по параметру $\Delta\varphi$.

Компоненты тензоров лигандного СТВ A_{ik} (в МГц) и абсолютные смещения ионов лития Δ (в Å)

Ядро	A_{zz}	A_{xx}	A_{yy}	A_{xz}	Δ
Li(3)	0.633 ± 0.004 (0.626)	-0.313 ± 0.002 (-0.313)	-0.313 ± 0.002 (-0.313)	0	$\Delta_z = -0.57$
Li(4)	0.512 ± 0.003 (0.504)	-0.252 ± 0.002 (-0.252)	-0.252 ± 0.002 (-0.252)	0	$\Delta_z = 0.22$
Li(5)–Li(10)	-0.179 ± 0.002 (-0.176)	0.352 ± 0.002 (0.352)	-0.172 ± 0.002 (-0.176)	0	$\Delta_x = 0.1$
Li(11)–Li(22)	– (-0.053)	0.195 ± 0.002 (0.182)	-0.133 ± 0.002 (-0.129)	0.154 ± 0.006 (0.153)	$\Delta_x = 0.06$

Примечание. В скобках приведены расчетные дипольные значения с учетом искажений решетки.

Эффективные магнитные квантовые числа S_{\perp}^M и S_Z^M вычислялись по волновым функциям, полученным при диагонализации полного электронного гамильтониана Gd^{3+} с параметрами, приведенными в работе [4]. Изменение S_{\perp}^M из-за угловой зависимости спектра ЭПР составляло при этом менее 0.01% и в расчетах не учитывалось.

Вычисленные компоненты тензоров лигандного СТВ для всех ближайших ядер лития приведены в таблице. Эти тензоры имеют дипольную форму и нулевые шпурсы в пределах точности эксперимента. Поскольку ионы лития находятся в S -состоянии, предполагая взаимодействие чисто дипольным, мы вычислили абсолютные смещения из положения равновесия ближайших ионов лития, которые приведены в таблице. Следует отметить, что спектры от ближайших вдоль оси c к Gd^{3+} ядер лития не были обнаружены, что означает наличие соответствующих вакансий, которые и осуществляют компенсацию избыточного заряда парамагнитного иона. Таким образом, модель парамагнитного центра редкоземельного иона Gd^{3+} полностью аналогична ранее исследованным ионам группы железа.

Для величины $\Delta\varphi$ получено значение $+38.8 \pm 1.6^\circ$. Обсудим вопросы локальных искажений решетки в рамках простейшей модели бильярдных шаров, основываясь на данных о кристаллической структуре [7]. Ионный радиус кислорода выберем 1.38 \AA [8], поскольку эта величина следует из кристаллической структуры $\alpha\text{-LiIO}_3$ в предположении, что в комплексе IO_3^- ионы кислорода соприкасаются. Для Gd^{3+} и Li^+ ионные радиусы равны 0.938 и 0.68 \AA соответственно. Октаэдрические пустоты в кислородной решетке $\alpha\text{-LiIO}_3$ способны вместить ионы с радиусом менее 0.74 \AA , поэтому замещение лития (например, $Li(0)$) ионом Gd^{3+} должно вызывать расталкивание кислородных ионов. В работе [9] предполагается, что комплексы IO_3^- поворачиваются как целое вокруг йода в вертикальной плоскости, проходящей через c , освобождая место для замещающего парамагнитного иона. Мы хотим обосновать другой механизм, согласно которому комплексы IO_3 поворачиваются вокруг йода на угол δ в плоскости, перпендикулярной c . Расчет показывает, что замещение $Li(0)$ ионом Gd^{3+} вызывает поворот вокруг оси c шести ближайших групп IO_3 , связанных с координационным кислородным октаэдром гадолиния, на угол $\delta = 13.3^\circ$ (по часовой стрелке, как показано на рис. 1), при этом кислородный октаэдр поворачивается как целое на угол -8.9° . Ось X' внутрикристаллического электрического поля в неискаженном кристалле составляет угол 45.6° по отношению к X . Таким образом, для $Gd^{3+} : \alpha\text{-LiIO}_3$ получаем угол 36.7° , что очень близко к полученной нами величине 38.8° . Смещения ионов $Li(3)$ и $Li(4)$ также должны сопровождаться искажением кислородного окружения. В рамках предложенной модели смещению $Li(3)$ на 0.57 \AA в сторону вакансии $Li(1)$ соответствует поворот шести комплексов IO_3 на угол -11.9° , а смещению $Li(4)$ в сторону вакансии $Li(2)$ на 0.22 \AA — поворот на -7.4° .

Приближенность использованной модели не позволяет делать однозначные выводы о механизме искажений, однако близость вычисленного направления кристаллического поля к полученному из эксперимента представляется веским аргументом в пользу предложенного механизма искажений решетки.

Список литературы

- [1] А. Броер, Д.М. Дараселия. ФТТ **19**, 8, 1250 (1977).
- [2] D.M. Daraselia, A. Brauer. Phys. Stat. Sol. (b) **109**, 223 (1982).
- [3] D.M. Daraselia, D.L. Japaridze. Phys. Stat. Sol. (b) **119**, K57 (1983).
- [4] D.L. Japaridze, S.V. Alchangyan, D.M. Daraselia, T.I. Sanadze. Phys. Stat. Sol. (b) **58**, K195 (1990).
- [5] Д.Л. Джапаридзе, С.В. Алчангян, Д.М. Дараселия, Т.И. Санадзе. ФТТ **31**, 3, 268 (1989).
- [6] Т.И. Санадзе, Г.Р. Хуцишвили. В кн.: Проблемы магнитного резонанса. Наука, М. (1978). С. 206.
- [7] А. Эмирамиев, А.Г. Кочаров, И.И. Ямзин, В.А. Любимцев. Кристаллография **21**, 2, 391 (1976).
- [8] R.D. Shanon, C.T. Previt. Acta Cryst. **B25**, 925 (1969).
- [9] W. Karthe. Phys. Stat. Sol. (b) **81**, 323 (1977).