

УДК 537.511.43 : 537.635

## ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНА $Gd^{3+}$ В КРИСТАЛЛЕ $Cs_2NaInCl_6$

*С. М. Азмин, В. П. Мейжляр, А. Е. Усачев, М. М. Шакирзянов,  
 Ю. В. Яблоков*

Методом ДЭЯР впервые исследованы лигандное и квадрупольное взаимодействия редкоземельного иона в  $s$ -состоянии в кристалле с октаэдрическим ближайшим окружением примеси. Определены компоненты тензоров взаимодействий. Отмечен ряд особенностей наблюдения ДЭЯР, связанных с контактом ядерной зеемановской системы магнитных подуровней с электронным диполь-дипольным резервуаром.

Ранее методом ДЭЯР детально изучалось лигандное взаимодействие (ЛВ) редкоземельных ионов в  $s$ -состоянии ( $Gd^{3+}$ ,  $Eu^{2+}$ ;  $4f^7$ ,  $8S_{7/2}$ ) в кристаллах ряда флюорита, где ближайшим окружением примеси является куб ионов фтора [1, 2]. Данные ДЭЯР об ЛВ и квадрупольном взаимодействии (КВ) редкоземельных ионов в  $s$ -состоянии в кристаллах с октаэдрическим окружением примеси отсутствуют. Такие исследования интересны тем, что стимулируют дальнейшее развитие микроскопической теории ЛВ, позволившей в [3, 4] объяснить всю совокупность экспериментальных данных в кристаллах кубических фторидов как при переходе от иона к иону, так и при замене одной кристаллической матрицы на другую. В настоящей работе впервые методом ДЭЯР изучено ЛВ и КВ иона  $Gd^{3+}$  в кристалле  $Cs_2NaInCl_6$ , где три ближайшие сферы окружения трехвалентного примесного иона состоят соответственно из октаэдра ионов хлора, куба ионов цезия и октаэдра ионов натрия [5]. Предпринятые ранее попытки наблюдать взаимодействие  $Gd^{3+}-Cl^-$  в кристаллах  $LaCl_3$  [6] и  $Cs_2NaYCl_6$  [7] оказались неудачными.

Монокристаллы  $Cs_2NaInCl_6$  ( $O_h^3$ ) выращивались по методу Бриджмена из предварительно обезвоженной шихты. Все эксперименты проводились при  $T=4$  К на спектрометре с высокочастотной (100 кГц) модуляцией постоянного магнитного поля. При детектировании слабых сигналов ДЭЯР применялась система накопления на базе микро-ЭВМ ДЗ-28.

ДЭЯР четырех типов ядер ( $^{35}Cl$ ,  $^{37}Cl$ ,  $^{133}Cs$ ,  $^{23}Na$ ) (рис. 1) регистрировался на всех линиях ЭПР иона  $Gd^{3+}$ , за исключением перехода  $-5/2 \leftrightarrow -7/2$ , причем с понижением электронного квантового числа интенсивность сигналов ДЭЯР падала. Спектр ДЭЯР, помимо разрешенных, содержал «запрещенные» переходы по ядерному ( $\Delta m = \pm 2$ ) и электронному ( $\Delta M = 1, 2$ ) квантовым состояниям. Так, например, на электронном переходе  $3/2 \leftrightarrow 1/2$  наблюдались отклики ДЭЯР, обусловленные электронными состояниями  $M = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2$ . Для однозначной идентификации по электронным и ядерным состояниям в плоскости кристалла  $\{001\}$  изучалась угловая зависимость частот переходов ДЭЯР от направления постоянного магнитного поля (рис. 2).

Спиновый гамилтониан, учитывающий все виды взаимодействий иона  $Gd^{3+}$ , фиксируемых методами ЭПР и ДЭЯР в кристаллическом поле кубической симметрии, имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g\beta HS + S\bar{A}I + b_4^0(O_2^+ + 5O_4^-) + b_6^0(O_6^0 - 21O_6^2) + \\ & + \sum_i (S\bar{T}_i I_i + I_i \bar{P}_i I_i - g_{\pi i} \beta H I_i). \end{aligned} \quad (1)$$

Параметры, описывающие спектр ЭПР при  $T=4$  К:  $g=1.991$  (1),  $b_4^0 = -2.01$  (5) мТл,  $b_6^0 = 0.076$  (10) мТл,  $^{155}A = 0.50$  (5) мТл,  $^{157}A = 0.65$  (5) мТл.

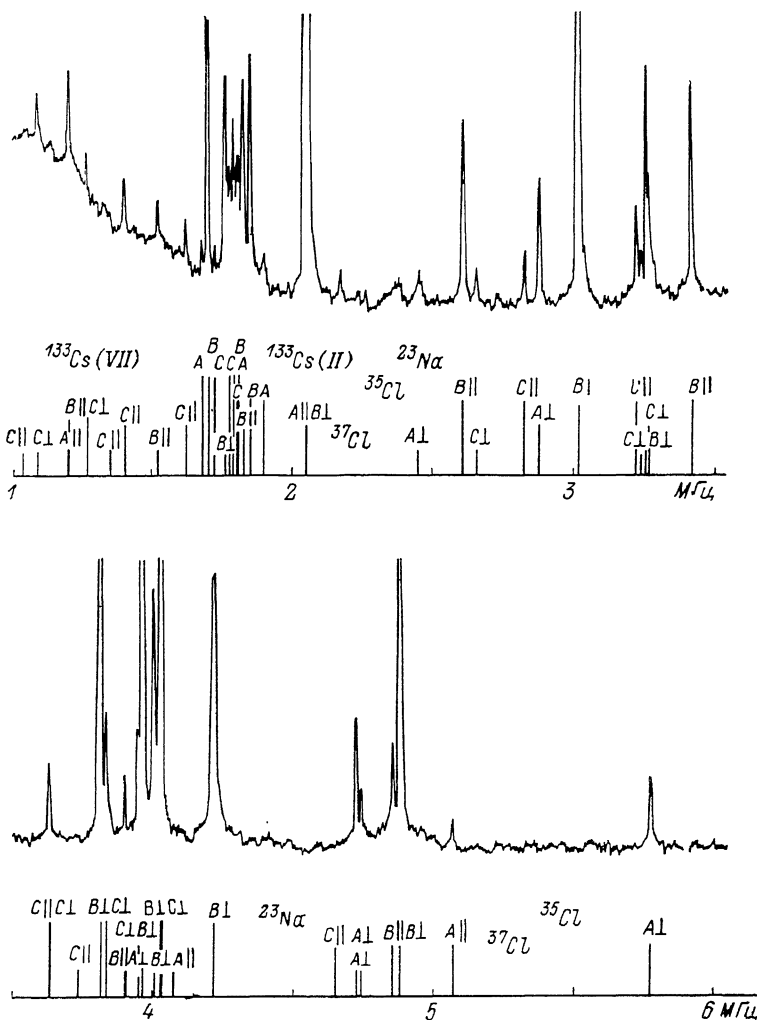


Рис. 1. Спектр ДЭЯР  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{23}\text{Na}$  в кристалле  $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6 : \text{Cd}^{3+}$ .

$A$ ,  $B$ ,  $C$  —  $M=7/2$ ,  $5/2$ ,  $3/2$  соответственно. Для ядер  $^{133}\text{Cs}$  II, VII — номера координационных сфер окружения примеси.  $H=0.3147$  Тл,  $H||C_4$ ,  $5/2 \leftrightarrow 3/2$ .

Усреднение по электронным переменным гамильтониана (1) с точностью до поправок второго порядка теории возмущений позволяет перейти к ядерному спиновому гамильтониану

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\pi} = & (T_{\parallel}M - \mu T_{\perp}^2 - \nu_{\perp}) I_x \cos \vartheta + (T_{\perp}M - \mu T_{\parallel}T_{\perp} - \nu_{\parallel}) I_x \sin \vartheta + \\ & + (P/3) [3I_z^2 - I(I+1)], \end{aligned} \quad (2)$$

где  $T_{\parallel}$ ,  $T_{\perp}$  — компоненты аксиального тензора ЛВ,  $\vartheta$  — угол поля,  $\mu = [S(S+1) - M^2]/2g\beta H$ . Аппроксимация угловых зависимостей частот переходов ДЭЯР на основе численной диагонализации матрицы гамильтониана (2) дала возможность определить параметры ЛВ и КВ, приведенные в таблице, где  $A_s$ ,  $A_p$  — изотропная и анизотропная части ЛВ;  $A_d = -g\beta g_s \beta_s / R^3$ ;  $R = 0.263$  нм [8]. В пределах экспериментальной точности

метода ДЭЯР выполняются соотношения:  $g_n^{35}/g_n^{37} = A_s^{35}/A_s^{37} = A_p^{35}/A_p^{37} = 1.207$ ,  $Q^{35}/Q^{37} = p^{35}/p^{37} = 1.270$ .

Отметим, что при проведении микроскопических расчетов параметров ЛВ и КВ, по-видимому, помимо традиционных следует учесть следующие механизмы образования связи редкоземельный ион—хлор [3, 4]: 1) раскомпенсация оболочек лиганда, связанная с переносом электрона лиганда

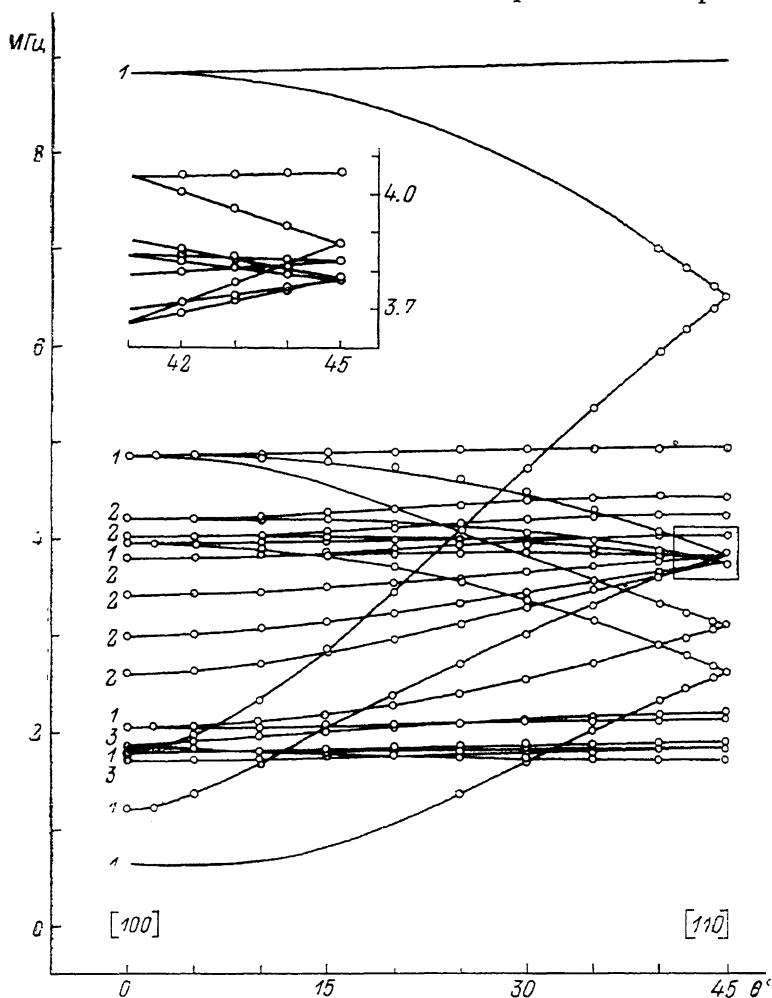


Рис. 2. Фрагмент угловой зависимости частот переходов ДЭЯР от направления постоянного магнитного поля на электронном переходе  $+5/2 \leftrightarrow +3/2$ .

1 —  $^{85}\text{Cl}$ , 2 —  $^{23}\text{Na}$ , 3 —  $^{133}\text{Cs}$ .

на пустую  $5d$  оболочку примеси; 2) переходы между конфигурациями с различной четностью из-за нечетного кристаллического поля, обусловленного виртуальной дыркой, возникающей вследствие ухода электрона лиганда на центральный ион; 3) перенос электрона лиганда на  $5p$  оболочку примеси.

В заключение остановимся на обсуждении особенностей наблюдения ДЭЯР в исследованном кристалле. Первая из них — более интенсивный (для всех переходов ЭПР в  $\sim 10$  раз) сигнал ДЭЯР при возбуждении ядерных подуровней с  $M$  по сравнению с откликами ДЭЯР с  $M-1$ . Этот факт, по-видимому, связан с релаксационным механизмом эффекта ДЭЯР. Действительно, дополнительный канал релаксации при насыщении ядерных подуровней состояния  $M$  определяется временем  $\tau_{xx}^{-1} \sim (1/\tau_1) [(T_x + T_y)/4g\beta H]^2$ , а при возбуждении подуровней с  $M-1$   $\tau_{xx}^{-1} \sim (1/\tau_1) [(T_x - T_y)/4g\beta H]^2$ . В кристалле  $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$  ион  $\text{Gd}^{3+}$  находится в кристаллическом

Ядро	$T_{\parallel}$	$T_{\perp}$	$A_s$	$A_p$	$A_d$	$P$
$^{35}Cl$	-0.207 (5)	-0.861 (5)	-0.643	+0.248	+0.423	1.514 (5)
$^{37}Cl$	-0.172 (5)	-0.717 (5)	-0.569	+0.148	+0.352	1.193 (5)
$^{133}Cs(I)$	+0.167 (2)	-0.128 (2)	-0.023	+0.105	+0.109	—
$^{23}Na$	+0.213 (3)	-0.188 (3)	-0.054	+0.134	+0.140	0.202 (3)
$^{133}Cs(VII)$	+0.032 (2)	-0.016 (2)	0	+0.016	+0.015	—

поле кубической симметрии, поэтому  $T_x = T_y = T_{\perp}$  и  $\tau_{xx}^{-1} = 0$ . Однако вследствие тепловой модуляции ЛВ и КВ  $\tau_{xx}$  может иметь конечное значение, причем  $\tau_{xx} \gg \tau_x$  [9]. Это и обуславливает разницу в интенсивностях регистрируемых сигналов ДЭЯР. Обычно детектирование откликов ДЭЯР нестабильным способом (с высокочастотной модуляцией постоянного магнитного поля) возможно, когда  $\tau_1 \sim 10$  мс, что дает  $\tau_x \sim 100$  мс,  $\tau_{xx} \sim 1$  с.

Вторая особенность наблюдения — регистрация «запрещенных» переходов ДЭЯР. Если детектирование «запрещенных» по ядерному квантовому числу ( $\Delta m = \pm 2, \pm 3$ ) сигналов ДЭЯР [10, 11] связано с перемешиванием волновых функций в системе ядерных подуровней  $Cl^-$ , то на возникновении сигналов ДЭЯР с  $M+2, M+1$  на переходе ЭПР  $M \leftrightarrow M-1$  остановимся подробнее. Интенсивность этих сигналов ДЭЯР падала при уменьшении концентрации примеси. Этот факт, по-видимому, свидетельствует о наличии единого диполь-дипольного резервуара для всех переходов ЭПР. На наш взгляд, эффект наблюдения таких откликов ДЭЯР обусловлен последовательными флип-флоп процессами (разрешенная кросс-релаксация [12]), происходящими внутри одного перехода ЭПР. Т. е. изменение разности заселенностей, вызванное резонансным радиочастотным возбуждением в системе ядерных подуровней с  $M+2$  за счет процесса  $M+2 \rightleftharpoons M+1 \rightleftharpoons M$ , передается электронному состоянию, связанному с накачкой ЭПР. Последнее обуславливает изменение интенсивности сигнала ЭПР, а следовательно, детектирование «запрещенного» перехода ДЭЯР. Наличие единого диполь-дипольного резервуара позволяет скомпенсировать имеющуюся незначительную энергетическую разницу ( $\sim T$ ) расщеплений в системе ядерных подуровней, принадлежащих разным электронным состояниям.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Baker J. M., Christidis T. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1977. V. 10. N 7. P. 1059—1062.
- [2] Valentin R. // Phys. Lett. 1969. V. 30. N 6. P. 344—345.
- [3] Аникеенок О. А., Еремин М. В. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 6. С. 1797—1799.
- [4] Anikeenok O. A., Eremin M. V., Falin M. L., Meiklyar V. P. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1982. V. 15. N 7. P. 1557—1567.
- [5] Ахмин С. М., Мейкляр В. П., Усачев А. Е., Яблоков Ю. В. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 1. С. 289—292.
- [6] De Beer R., van Ormont D., Homs M. H., Den Hartog H. W. // Physica. 1976. V. 84B. N 3. P. 367—370.
- [7] Bill H., Magne G., Gudel H. U. Neuenschwander K. // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 104. N 2—3. P. 258—262.
- [8] Morss L. R., Siegal M., Stenger L. // Inorg. Chem. 1970. V. 9. N 7. P. 1774—1775.
- [9] Абрагам А., Блيني Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М., 1972. 652 с.
- [10] Ахмин С. М., Мейкляр В. П., Усачев А. Е. и др. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 7. С. 2220—2222.
- [11] Ищенко С. С., Грачев В. Г., Окулов С. М., Климов А. А. // ЖЭТФ. 1987. Т. 93. № 6 (12). С. 2102—2107.
- [12] Грачев В. Г. // Электрические эффекты в радиоспектроскопии. М., 1981. С. 151—243.