

УДК 537.635 : 539.288 : 546.681

## ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА И МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КРИСТАЛЛОГИДРАТЕ ХРОМОКАЛИЕВЫХ КВАСЦОВ ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОННОЙ РЕЛАКСАЦИИ И ИК СПЕКТРОСКОПИИ

Г. П. Вишневская, А. Р. Фахрутдинов

Из температурной зависимости времен электронной спин-решеточной релаксации  $T_1$  для  $\text{Cr}^{3+}$  зафиксирована температура фазового перехода  $T_c$  в кристаллогидрате хромокалиевых квасцов, установлено наличие быстрого флуктуационного процесса при  $T > T_c$ , определены времена корреляции, энергия активации и обсуждены возможные причины данного процесса. Методом ИК спектроскопии установлены изменения в колебаниях сульфатных групп и молекул воды, появляющиеся в результате фазового перехода.

Для исследования фазовых переходов и динамики молекулярного движения структурных элементов в кристаллах наряду с методами ЭПР и ЯМР успешно могут применяться методы электронной релаксации. Однако во многих случаях эти исследования затруднены из-за коротких значений времен электронной спин-решеточной релаксации  $T_1$  парамагнитных ионов в кристалле. Поэтому в кристалл обычно вводятся различные парамагнитные метки, например возникающие вследствие его облучения радикалы [1], времена релаксации которых являются достаточно длинными, чтобы быть измеренными методом электронного спинового эха. Однако введение парамагнитных проб может исказить первоначальную структуру кристалла и поэтому в какой-то мере делает такие исследования менее ценными.

Мы использовали возможности метода нерезонансного поглощения, позволяющего проводить прямые измерения достаточно коротких времен электронной релаксации, для определения  $T_1$   $\text{Cr}^{3+}$  в поликристаллических хромокалиевых квасцах. Измерения проводились на релаксметре, разработанном и сконструированном в Казанском физико-техническом институте [2]. Технические характеристики релаксметра позволяют измерять  $T_1$  от  $5 \cdot 10^{-6}$  до  $5 \cdot 10^{-10}$  с в области температур от 120 до 370 К.

Хромокалиевые квасцы  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  подобно всем другим квасцам при температурах выше температуры фазового перехода образуют кристаллы с пространственной группой  $\text{Pa}\bar{3}$  [3]. Они включают в себя октаэдры  $\text{M}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6$  и  $\text{M}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ , связанные друг с другом водородными связями непосредственно или через  $\text{SO}_4^{2-}$ -группы (схематическое изображение этих связей приведено на рис. 1).

Из структурных данных известно, что расстояние  $\text{Cr}-\text{H}_2\text{O}$  составляет 1.96 Å, а расстояние  $\text{K}-\text{H}_2\text{O}$  2.97 Å; длины водородных связей находятся в пределах 2.64—2.87 Å [4, 5].

Кристаллическое поле, действующее на ион  $\text{Cr}^{3+}$  в квасцах, имеет тригональную симметрию, и величина тригонального искажения может быть оценена путем измерения параметра тонкой структуры  $D$  спектров ЭПР. Согласно данным работы [6], дополненным нашими измерениями

в высокотемпературной области (293—350 К), параметр  $D$  уменьшается с понижением температуры по закону

$$|D| = (3.43 \pm 0.007) \text{ Гс/К} \cdot T - (380 \pm 9) \text{ Гс.} \quad (1)$$

При  $T_c = 158$  К наряду с исходным появляется новый тип спектра, интенсивность которого растет по мере понижения температуры, а именно: удваивается количество магнитно-неэквивалентных центров и параметр тонкой структуры для них изменяет знак и возрастает по величине.

Температурная зависимость времени электронной спин-решеточной релаксации  $T_1$  приведена на рис. 2. Она не является тривиальной и имеет ряд особенностей. Так, при  $T = 158$  К наблюдается резкое изменение характера зависимости  $T_1(T)$ , свидетельствующее о фазовом переходе в данных квасцах. Отметим, что из резонансных и релаксационных данных получено одинаковое значение температуры фазового перехода  $T_c$ .

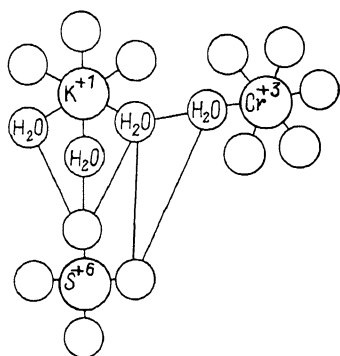


Рис. 1. Схематическое изображение связей отдельных структурных элементов в хромокалиевых квасцах.

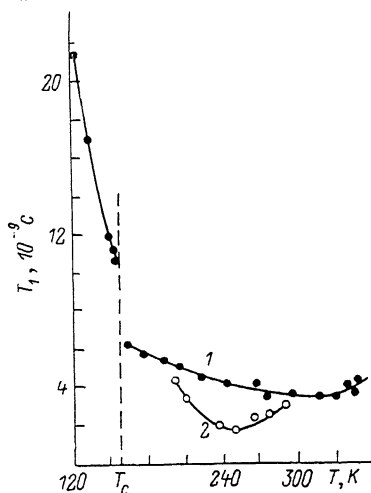


Рис. 2. Температурная зависимость времен электронной спин-решеточной релаксации  $T_1$  для  $\text{Cr}^{3+}$  в поликристаллическом  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (1) и  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  в воде (2).

Выше температуры фазового перехода  $T_1$  имеют место значения  $\sim 10^{-9}$  с, близкие по величине к  $T_1$  для  $\text{Cr}$  (III) в водных растворах [7], и слабо выраженный минимум в зависимости  $T_1(T)$  при  $T \approx 323$  К. Для водных растворов  $\text{Cr}^{3+}$  зависимость  $T_1(T)$  имеет аналогичный вид, но с более резко выраженным минимумом. Короткие значения  $T_1$ , а также характер зависимости  $T_1(T)$  выше  $T_c$  указывают на наличие флуктуационного процесса, связанного с молекулярным движением в кристалле. Ниже  $T_c$  зависимость  $T_1(T)$  типична для двухфононных процессов, т. е. можно полагать, что при приближении к температуре фазового перехода сверху быстрые флуктуации критически ослабевают и характер зависимости  $T_1(T)$  изменяется.

Теории спин-решеточной релаксации и уширения линий (релаксация  $T_2$ ) достаточно хорошо разработаны для растворов [8], в которых наличие флуктуационных процессов несомненно. Для систем со спином  $S > 1/2$  релаксация в основном обязана, особенно при отсутствии значительной анизотропии  $g$ -фактора, модуляции компонент тензора тонкого расщепления вращательным (механизм Мак-Гарви) или поступательным (механизм Бломбергера—Моргана) движением частиц жидкости. Полагая, что флуктуационный процесс описывается одним временем корреляции  $\tau_c$  и экспоненциальной корреляционной функцией, скорость спин-решеточной релаксации для систем со спином  $S = 3/2$  может быть выражена следующим уравнением [8, 9]:

$$\langle T_1^{-1} \rangle = \alpha |\delta D|^2 \left( \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right) \approx \alpha' |\delta D|^2 \frac{\tau_c}{1 + 2\omega_0^2 \tau_c^2}. \quad (2)$$

Здесь  $\omega_0$  — частота Лармора;  $\tau_c = \tau_{c0} \exp(E/RT)$  — время корреляции процесса, связанного с флуктуациями тензора тонкого расщепления  $D$ ;  $E_a$  — энергия активации флуктуационного процесса;  $|\delta D|^2$  — среднеквадратичные флуктуации тензора тонкого расщепления [10];  $\alpha, \alpha'$  — численные константы, причем  $\alpha'$  близка к 1. Из условия минимума  $T_1$  (минимум наблюдается при  $323 \pm 3$  К) можно определить  $\tau_c = 1.22 \cdot 10^{-11}$  с и оценить  $\sqrt{|\delta D|^2} = 390$  Гс. Отметим, что эти значения  $\tau_c$  и  $\sqrt{|\delta D|^2}$  для К-квасцов согласуются с аналогичными величинами для Na-квасцов [11], полученными из анализа ширины линии ЭПР. Учитывая, что при  $\omega_0^2 \tau_c^2 > 1$   $T_1 \sim \tau_c$ , из наклона прямой  $\ln T_1 (1/T)$  определили величину  $E_a = 0.5$  ккал/моль и далее рассчитали  $\tau_{c0} = 6 \cdot 10^{-12}$  с и температурную зависимость  $\tau_c$ .

Представленные нами экспериментальные данные однозначно свидетельствуют о наличии флуктуационного процесса в хромокальцевых квасцах при  $T > T_c$ . Мы полагаем, что одной из причин флуктуаций локального окружения  $\text{Cr}^{3+}$  являются трансляционные колебания с большими амплитудами молекул воды из окружения калия (механизм, аналогичный механизму Бломбергера—Моргана для растворов [12]). В пользу такого предположения говорят следующие факты. Расстояние  $\text{Cr}-\text{H}_2\text{O}$  ( $1.96 \text{ \AA}$ ) достаточно хорошо согласуется с суммой радиусов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , в то время как расстояние  $\text{K}-\text{H}_2\text{O}$  ( $2.97 \text{ \AA}$ ) на  $0.22 \text{ \AA}$  превышает сумму радиусов  $\text{K}^+$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Согласно работам Габуды, Лундина и др. (см., например, [13]), такие нарушения одного из главных законов кристаллохимии способствуют трансляционным колебаниям молекул воды с аномально высокими амплитудами вплоть до их диффузии. Далее кристаллы и, особенно, поликристаллы хромокальцевых квасцов, оставаясь на воздухе, чрезвычайно легко теряют часть кристаллизационной воды. Понижение интенсивности, а затем и исчезновение полосы колебаний воды из окружения  $\text{K}^+$  в ИК-спектрах квасцов позволяют считать, что теряется именно вода калия. Даже частичная потеря воды приводит к тому, что во всем изученном диапазоне температур время  $T_1 \sim 1/T^2$ , т. е. фазовый переход и флуктуационный процесс уже не наблюдаются. Как мы увидим позднее, и в температурных ИК-спектрах при частичной потере воды не наблюдаются изменения, характерные для нормальных квасцов при фазовом переходе. Кроме того, в водных растворах ион  $\text{K}^+$  относится к катионам с отрицательной гидратацией, которые усиливают подвижность молекул воды в растворителе [14]. Подобные эффекты могут наблюдаться и в кристаллогидратах.

Важную роль способен играть и второй источник флуктуаций. Согласно [4],  $\text{SO}_4^{2-}$ -группа является нестабильной, и эта нестабильность, по мнению авторов, обязана различным длинам связей атомов кислорода  $\text{SO}_4^{2-}$ -групп с атомами кислорода молекул воды в окружении ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Cr}^{3+}$ , что в свою очередь приводит к повышенным тепловым колебаниям атомов кислорода  $\text{SO}_4^{2-}$ -группы.

Для уточнения и выяснения изменений, происходящих в структуре хромокальцевых квасцов в результате фазового перехода, мы провели исследование их ИК-спектров в диапазоне температур выше и ниже  $T_c$ . Измерения проводились на спектрометре Specord-M80 в области частот  $400-3800 \text{ см}^{-1}$  с использованием методики суспендирования образцов в вазелиновом и фторированном маслах. Исследовались как нормальные, так и дейтерозамещенные квасцы; последние были приготовлены перекристаллизацией соответствующих безводных соединений в тяжелой воде. Все полосы поглощения, относящиеся к колебаниям молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , при замещении на  $\text{D}_2\text{O}$  испытывали изотопный сдвиг с коэффициентом  $k = 1.3-1.35$ .

Температурные ИК-спектры поглощения в области частот валентных колебаний  $\text{SO}_4^{2-}$ -групп ( $\nu_3$ ) и валентных колебаний воды ( $\nu$ ), приведены на рис. 3, а, б. Прежде всего рассмотрим полосы поглощения, связанные

с колебаниями тетраэдрических  $\text{SO}_4^{2-}$ -групп, характер искажения и пространственная ориентация которых определяют тип квасцов ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). Из литературных данных известно [3, 5], что в алюмокалиевых квасцах, относящихся к  $\alpha$ -структуре, имеется часть сульфатных групп с противоположной пространственной ориентацией, аналогичной  $\gamma$ -квасцам. В силу того что нормальные и перевернутые (разупорядоченные) сульфатные группы имеют несколько различные длины S—O- и H-связей при одной и той же симметрии ( $C_{3v}$ ), частоты их колебаний также незначительно различаются. Поэтому в алюмокалиевых квасцах сильные полосы при 1098 и 1112  $\text{см}^{-1}$  отнесены к  $\nu_3$ -колебаниям нормальных  $\text{SO}_4^{2-}$ -групп, а слабые полосы при 1070 и 1210  $\text{см}^{-1}$  — к колебаниям разупорядоченных сульфатных групп [5].

Мы исследовали как K—Al, так и K—Cr квасцы. В последних все наблюдаемые полосы для  $\nu_3(\text{SO}_4)$  по отношению к K—Al квасцам смещены

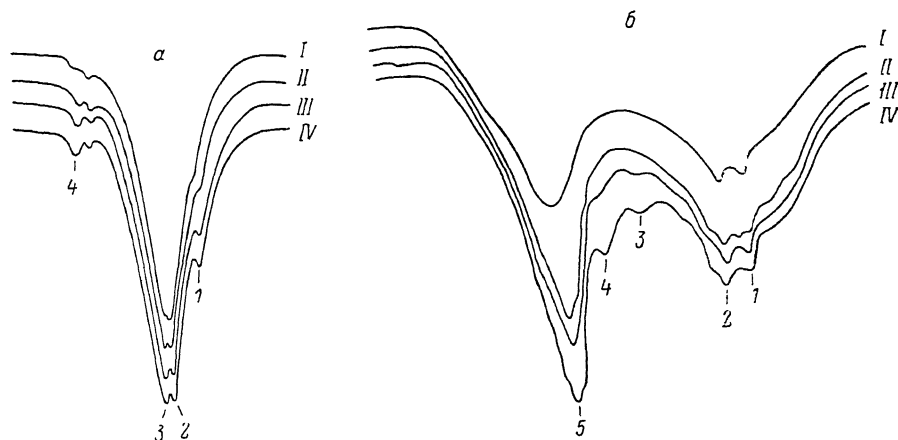


Рис. 3. ИК спектры поглощения хромокалиевых квасцов при различных температурах в области частот 960—1300 (а) и 2500—3800  $\text{см}^{-1}$  (б).

I — 290, II — 170, III — 150, IV — 120 К. а: 1 — 1062, 2 — 1086, 3 — 1095, 4 — 1196  $\text{см}^{-1}$ ; б: 1 — 2848, 2 — 2912, 3 — 3120, 4 — 3220, 5 — 3350  $\text{см}^{-1}$ .

примерно на 10  $\text{см}^{-1}$  в сторону более низких частот, поэтому к колебаниям разупорядоченных  $\text{SO}_4^{2-}$ -групп в K—Cr квасцах следует отнести полосы при 1062 и 1196  $\text{см}^{-1}$ . При комнатной температуре эти полосы проявляются в виде слабого плеча, но при понижении температуры, начиная с температуры фазового перехода, их интенсивность относительно других полос заметно растет за счет увеличения количества  $\text{SO}_4^{2-}$ -групп с противоположной ориентацией (рис. 3, а). Следовательно, при фазовом переходе в хромокалиевых квасцах происходит переориентация сульфатных группировок.

Происходят ли при этом изменения в колебательных спектрах молекул воды?

Исходя из структуры квасцов, полосы поглощения при 3350 и  $\sim 2900$   $\text{см}^{-1}$  (последняя распадается на две полосы при 2912 и 2848  $\text{см}^{-1}$ ) относятся к валентным колебаниям молекул воды около ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Cr}^{3+}$  соответственно (рис. 3, б). Полоса колебаний кристаллизационной воды  $\text{Cr}^{3+}$  значительно сдвинута в сторону меньших волновых чисел по сравнению с полосой валентных колебаний свободной воды ( $\nu_1 = 3657$ ,  $\nu_2 = 3756$ ), что обусловлено ковалентным характером взаимодействия между катионом и водой, под влиянием которого меняется структура самой молекулы воды (растягивается ОН-связь), и образованием и усилением водородных связей молекул воды с анионами и между собой [15].

В процессе охлаждения при достижении температуры фазового перехода в области валентных колебаний воды появляются две новые полосы 3220 и 3120  $\text{см}^{-1}$  (рис. 3, б), интенсивность которых растет при дальнейшем

понижении температуры. Однако даже при незначительном выветривании квасцов, в результате которого теряется часть кристаллизационной воды из окружения калия, указанные полосы в процессе понижения температуры не возникают. Поскольку из данных по  $T_1$  следует, что в этом случае не происходит и самого фазового перехода, полосы поглощения при 3220 и 3120  $\text{см}^{-1}$ , по-видимому, следует отнести к колебаниям части молекул воды калия, которые в результате фазового перехода образуют более прочные связи с сульфогруппой, вероятно, за счет уменьшения амплитуды колебаний  $\text{SO}_4^{2-}$ -группы. При достижении температуры фазового перехода заметно усиливается неэквивалентность молекул воды как в окружении  $\text{K}^+$ , так и  $\text{Cr}^{3+}$ , выражающаяся в появлении дополнительных пиков на кривой поглощения (разнотипные водородные связи). Новый слабый пик поглощения при  $T < T_c$  появляется и в области либрационных колебаний молекул воды.

Таким образом, при  $T < T_c$  с помощью ИК спектров зафиксировано увеличение количества  $\text{SO}_4^{2-}$ -групп с различной ориентацией и молекул воды с изменившимися водородными связями. Эти процессы несомненно оказывают влияние и на деформацию  $\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6$  октаэдра, приводящую к изменению времен электронной релаксации  $T_1$  и параметра тонкой структуры  $D$ .

Особенности поведения времен релаксации и параметра тонкой структуры  $D$  выше и ниже  $T_c$ , а также уширение линии ЭПР вблизи  $T_c$ , наблюдаемое в работе [6], характерны для сегнетоэлектриков [16]. Поэтому можно полагать, что фазовый переход в хромокалиевых квасцах является сегнетоэлектрическим фазовым переходом, для которого характерна динамика релаксационного типа, т. е. с переходом порядок—беспорядок. Наличие этого перехода существенно зависит от количества кристаллизационной воды в квасцах.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность А. А. Столову за снятие температурных ИК спектров.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Völkel G., Bartuch U., Brunner W. // Phys. St. Sol. (a). 1974. V. 25. N 2. P. 591—597.
- [2] Волков Б. А., Вишневская Г. П., Горожанин В. А., Рамазанов Р. Г. // Приб. и техн. Экспер. 1973. № 4. С. 167—169.
- [3] Larson A. C., Crommer D. T. // Acta Cryst. 1967. V. 22. P. 793—800.
- [4] Bacon G. E., Gardner W. E. // Proc. Roy. Soc. 1958. V. 246. N 1244. P. 78—90.
- [5] Venkatesh G. M., Narayanan P. S. // Indian J. Pure and Appl. Phys. 1971. V. 9. N 1. P. 39—43.
- [6] Owens F. J. // Chem. Phys. Lett. 1977. V. 46. N 2. P. 380—383.
- [7] Вишневская Г. П., Гумеров Ф. М., Филиппов А. И. // ТЭХ. 1981. Т. 17. № 1. С. 72—78.
- [8] Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: ИЛ, 1963. С. 551.
- [9] Carrington A., Luckhurst G. R. // Molec. Phys. 1964. V. 8. N 1. P. 125—132.
- [10] O'Reilly D. E. // Phys. Rev. 1967. V. 157. N 12. P. 417—426.
- [11] Kruczynski Z., Pietrzak J. // Phys. St. Sol. (a). 1982. V. 71. P. K231.
- [12] Bloembergen N., Morgan L. O. // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. N 3. P. 842—850.
- [13] Габуда С. П., Лундин А. Т. Внутренняя подвижность в твердом теле. Новосибирск: Наука, 1986. С. 174.
- [14] Самойлов О. Л. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., 1957. С. 180.
- [15] Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972. С. 404.
- [16] Naval Gund R., Gupta L. C. // Ferroelectrics. 1976. V. 14. P. 767—773.

Казанский физико-технический  
институт КФ АН СССР  
Казань

Поступило в Редакцию  
27 января 1989 г.