

С. А. АЛЬТШУЛЕР, В. Я. КУРЕНЕВ и С. Г. САЛИХОВ

ПАРАМАГНИТНОЕ РЕЗОНАНСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКАХ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 16 XI 1949)

Исследования резонансного парамагнитного поглощения в твердых телах производились до сих пор только в солях элементов группы железа (1) и в свободных радикалах (2). Во всех этих случаях влияние внутрискристаллического электрического поля сильнее взаимодействия спина и орбитального момента электронной оболочки „магнитного“ иона. Вследствие этого орбитальный момент большей частью оказывался подавленным, и явление парамагнитного поглощения определялось одним лишь спином. Поэтому несомненный интерес имеет изучение данного явления в соединениях редких земель, в которых кристаллическое поле не в состоянии нарушить связь орбитального и спиновых моментов глубоко лежащих $4f$ -электронов „магнитного“ иона.

Нами было изучено парамагнитное поглощение в некоторых соединениях церия, празеодима, неодима, эрбия и самария. Методом реакции на генератор измерялась поглощенная энергия в зависимости от постоянного магнитного поля H , расположенного перпендикулярно к слабому осциллирующему полю. Поле H создавалось электромагнитом и могло изменяться от 200 до 3000 эрст. Измерения велись при комнатной температуре и на двух частотах: $\nu_1 = 6,75 \cdot 10^8$ герц и $\nu_2 = 2,38 \cdot 10^8$ герц. На рис. 1, 2 и 3 приведены кривые поглощения $Q = Q(H)$ (Q в относительных единицах), полученные с помощью генератора частоты ν_1 . Мы не приводим кривых, полученных при частоте ν_2 . Все они также имеют по одному резко выраженному максимуму поглощения, положение которого всегда смещено в ν_1/ν_2 раз в сторону меньших H .

Празеодим. Соли $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ дают сходные кривые (рис. 1) с максимумами поглощения, совпадающими в пределах ошибок опыта. Этот результат согласуется с основанным на данных о парамагнитной восприимчивости при низких температу-

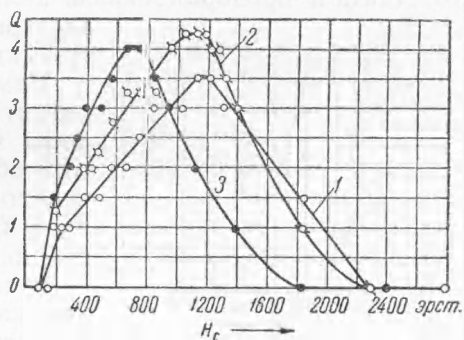


Рис. 1. 1 — $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$;
2 — $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 3 — $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$
без воды

рах и оптических наблюдениях представлением, что кристаллическое электрическое поле как в сульфатах, так и в нитратах редких земель обладает почти строгой кубической симметрией. Пенни и Шляп (3) произвели расчет расщепления основного уровня „магнитного“ иона Pt^{+++} (и Nd^{+++}) в поле кубической симметрии при одновременном наложении постоянного магнитного поля H и получили следующие значения для подуровней энергии:

$$W_1 = 672a + \frac{5}{252a} G^2,$$

$$W_2 = 336a + \frac{1}{2} G + \frac{7}{3840a} G^2,$$

$$W_3 = 336a + \frac{2}{105a} G^2,$$

$$W_4 = 336a - \frac{1}{2} G + \frac{7}{3840a} G^2,$$

$$W_5 = 96a + \frac{1}{180a} G^2,$$

$$W_6 = 96a - \frac{1}{180a} G^2,$$

$$W_7 = -624a + \frac{5}{2} G - \frac{7}{3840a} G^2, \quad W_8 = -624a - \frac{1}{180a} G^2,$$

$$W_9 = -624a - \frac{5}{2} G - \frac{7}{3840a} G^2.$$

Здесь $G = g\mu H$, где g — фактор Ландэ, а μ — магнетон Бора. Константа a пропорциональна полному расщеплению, обусловленному электрическим полем, и, как показали оптические наблюдения, она равна $0,352 \text{ см}^{-1}$.

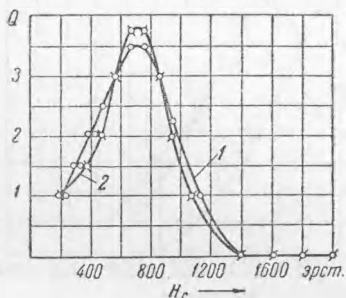


Рис. 2. 1 — $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$;
2 — $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

Нами были вычислены интенсивности магнитных дипольных переходов. Оказалось, что заметной интенсивностью должны обладать две линии, соответствующие переходам между подуровнями $W_4 \rightarrow W_3$, $W_3 \rightarrow W_2$ и $W_9 \rightarrow W_8$, $W_8 \rightarrow W_7$, причем первая линия должна быть в 25 раз менее интенсивна, чем вторая. Между тем, наблюдающийся максимум кривой парамагнитного поглощения соответствует переходам $W_4 \rightarrow W_3$, $W_3 \rightarrow W_2$, что может быть объяснено тем, что группа уровней W_7 , W_8 , W_9 находится выше уровней W_2 , W_3 , W_4 на несколько kT . Нами были также произведены эксперименты с обезвоженным сульфатом празеодима. Удаление воды приводит к резкому изменению формы кривой поглощения (рис. 1). Максимум поглощения смещается с 1200 к 700 эрст. Это подтверждает представление о том, что кубическое поле в гидратированных сульфатах и нитратах создается молекулами воды, удаление которых приводит к понижению симметрии кристаллического поля.

Неодим. Кривые поглощения в гидратированных солях неодима $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ и $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (рис. 2), так же как и в случае празеодима, сходны между собой. Однако объяснить положение максимума этих кривых, исходя из предположения, что внутрикристаллическое поле имеет кубическую симметрию, оказывается затруднительным. Подсчет вероятностей переходов между различными подуровнями, появляющимися у иона Nd^{+++} в кубическом поле, показывает, что должен был бы появиться ряд линий почти одинаковой интенсивности. Ясно, что благодаря большой ширине отдельные ли-

нии могут оказаться неразрешенными, и мы должны были бы наблюдать один максимум, однако трудно объяснить, почему этот максимум лежит на месте, соответствующем переходам между самыми близкими друг к другу подуровнями.

Эрбий. Поглощение измерялось в гидратированном нитрате эрбия. Расчет расщепления основного уровня энергии иона Er^{+++} в кристаллическом поле кубической симметрии произведен Спеддингом (4). Нами были вычислены интенсивности отдельных линий. Оказалось, что истолкование полученной экспериментально кривой поглощения (рис. 3) встречает такие же затруднения, как и в случае неодима.

Церит. Парамагнитное поглощение измерялось в карбонате церия $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Полученная кривая приведена на рис. 3. Расчет расщепления основного уровня иона Ce^{+++} в кристаллическом поле кубической симметрии и постоянном магнитном поле H дал следующие значения энергий подуровней:

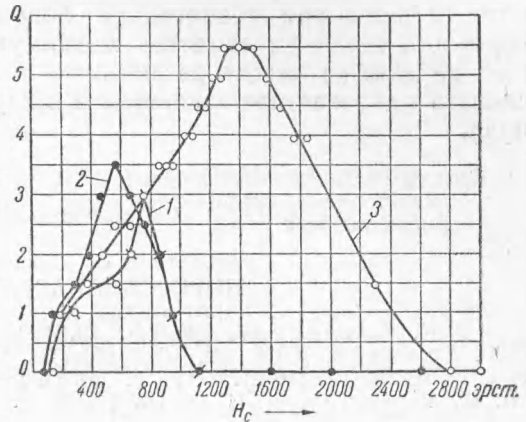


Рис. 3. 1— $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 2— $\text{Ce}(\text{CO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 3— Sm_2O_3

$$W_1 = -\frac{1}{3}A - \frac{1}{2}G,$$

$$W_2 = -\frac{1}{3}A + \frac{1}{2}G,$$

$$W_3 = -\frac{1}{3}A - \frac{5}{6}G - \frac{20}{9A}G^2, \quad W_4 = -\frac{1}{3}A + \frac{5}{6}G - \frac{20}{9A}G^2,$$

$$W_5 = \frac{2}{3}A - \frac{11}{6}G + \frac{20}{9A}G^2, \quad W_6 = \frac{2}{3}A + \frac{11}{6}G + \frac{20}{9A}G^2.$$

Здесь A — полное расщепление, обусловленное одним лишь кристаллическим полем.

Расчет показывает, что интервалам $\frac{1}{3}G$, G , $\frac{5}{3}G$ и $\frac{11}{3}G$ соответствуют относительные интенсивности $\frac{40}{27} : 1 : \frac{25}{81} : \frac{25}{81}$. Таким образом, если бы кристаллическое поле обладало кубической симметрией, то основной максимум соответствовал бы $H = 1650$ эрст. Если допустить, что на поле кубической симметрии накладывается небольшое ромбическое поле, то уровни W_3 и W_4 сместятся настолько, что линии $W_1 \rightarrow W_3$ и $W_2 \rightarrow W_4$ могли бы быть наблюдаемы только в магнитных полях огромной напряженности. В области обычных измерений поля H наиболее интенсивной должна была бы быть линия, соответствующая интервалу, равному G , как это и наблюдается.

Самарий. Измерение парамагнитного поглощения производилось в окиси самария Sm_2O_3 . Полученная кривая (рис. 3) имеет, как и во всех предыдущих случаях, один резко выраженный максимум. Как известно, расстояния между мультиплетными уровнями самария сравнимы с kT , так что теоретическая интерпретация полученного результата требует специального рассмотрения.

Парамагнитное поглощение в растворах некоторых солей редкоземельных элементов ($\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ и CeCl) было впервые изучено Б. М. Козыревым⁽⁵⁾. В случае эрбия установленное им положение максимума поглощения заметно отличается от нашего. Видимо, это связано с тем, что в растворах электрическое поле заметно отличается от кубического.

Все полученные нами абсорбционные кривые имеют лишь один максимум. Поэтому было бы интересно провести исследование данного эффекта при значительно больших частотах. В этом случае, вероятно, стали бы заметны максимумы поглощения, соответствующие переходам между различными подуровнями, и это позволило бы сделать однозначные заключения о характере внутрикристаллического поля.

Физико-технический институт
Казанского филиала
Академии наук СССР

Поступило
6 V 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹Е. К. Завойский, ЖЭТФ, 15, 253, 344 (1945). ²Б. М. Козырев и С. Г. Салихов, ДАН, 58, 1023 (1947). ³W. G. Penney and R. Schlapp, Phys. Rev., 41, 194 (1932). ⁴F. H. Spedding, Journ. Chem. Phys., 5, 316 (1937). ⁵Б. М. Козырев, ДАН, 60, 567 (1948).