

Н. С. ГАРИФЬЯНОВ

РЕЗОНАНСНОЕ ПАРАМАГНИТНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ  
В МОНОКРИСТАЛЛЕ НИТРАТА ГАДОЛИНИЯ

(Представлено академиком Л. Д. Ландау 14 IV 1952)

Резонансное парамагнитное поглощение, открытое Е. К. Завойским<sup>(1)</sup>, дает непосредственный метод для исследования энергетических уровней парамагнитных ионов. Обычно измеряют зависимость коэффициента парамагнитного поглощения  $\chi''$  от напряженности статического магнитного поля  $H$ , расположенного перпендикулярно к осциллирующему магнитному полю постоянной частоты  $\nu$ .

Парамагнитный резонанс изучался в основном в солях переходных элементов IV периода менделеевской системы. Соединениям же редкоземельных элементов, несмотря на очевидный интерес их исследования, посвящено лишь небольшое число работ, причем измерения

производились, главным образом, в жидких растворах или в порошках.

Парамагнитный резонанс в растворах редкоземельных солей был открыт Б. М. Козыревым<sup>(2)</sup> (на примерах солей  $\text{Ce}^{+++}$  и  $\text{Er}^{+++}$ ); С. А. Альтшулер, В. Я. Куренев и С. Г. Салихов<sup>(3)</sup> открыли тот же эффект в кристаллических порошках соединений  $\text{Ce}^{+++}$ ,  $\text{Nd}^{+++}$ ,  $\text{Pr}^{+++}$ ,  $\text{Sm}^{+++}$  и  $\text{Er}^{+++}$ . В. Я. Куренев и С. Г. Салихов<sup>(4)</sup> исследовали резонансное парамагнитное поглощение в порошках сульфатов, церия и неодима. Наконец, Блиней изучил парамагнитный резонанс в этилсульфатах гадолиния и неодима<sup>(5)</sup>.

Редкоземельные соединения обладают парамагнетизмом, обусловленным глубоко лежащими  $4f$ -электронами. Поэтому кристаллическое поле не в состоянии нарушить связь орбитального и спинового моментов. Особое положение среди ионов редкоземельных элементов занимает  $\text{Gd}^{+++}$ . Этот ион имеет  ${}^8S_{7/2}$ -состояние; согласно теории, развитой Киттелем и Люттингером<sup>(6)</sup>, можно ожидать, что в его соединениях электрические поля кристалла будут создавать за счет слабой спин-орбитальной связи очень малое расщепление основного уровня, имеющее порядок радиочастот. Поэтому спектр резонансного парамагнитного поглощения в кристалле соли  $\text{Gd}^{+++}$  должен состоять из

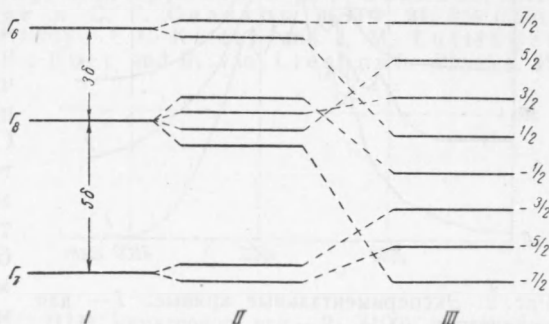


Рис. 1. I — кубическое электрическое поле; II — слабое магнитное поле; III — сильное магнитное поле

нескольких линий, положение их на кривой  $\chi''(H)$  должно дать возможность определить симметрию и направление внутрикристаллического электрического поля, действующего на ион  $Gd^{+++}$ , и величину расщепления  $\delta$ , создаваемого этим полем.

На рис. 1 приведена схема расщепления основного уровня иона  $Gd^{+++}$  в электрическом и магнитном поле. Обозначение уровней соответствует расщеплениям в снятом магнитном поле.

Автор поставил своей целью исследование парамагнитного резонансного поглощения в монокристаллах нитрата, гадолиния и в некоторых других соединениях этого элемента.

Нитрат гадолиния  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  кристаллизуется в виде триклинных кристаллов; в элементарной ячейке его размещается 2 атома Gd,

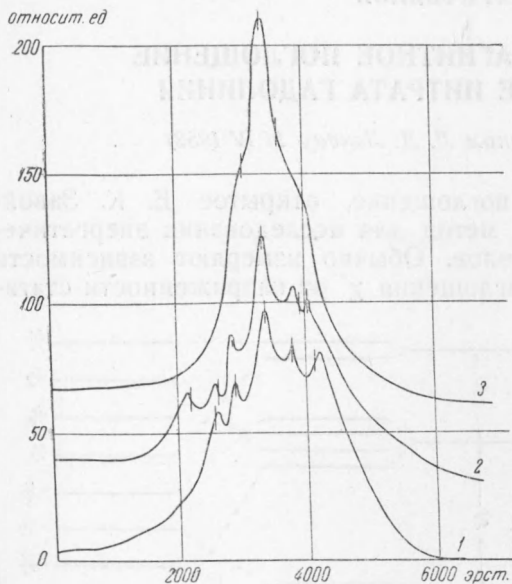


Рис. 2. Экспериментальные кривые: 1 — для ориентации (001), 2 — для ориентации (111), 3 — для ориентации (110). Кривая 2 поднята от нуля на 30 условных единиц, а кривая 3 — на 60 условных единиц по оси  $y$

тальные кривые для такого монокристалла приведены на рис. 2.

Предполагая, что электрическое поле вокруг иона  $Gd^{+++}$  в нитрате создается 6 молекулами воды и имеет кубическую симметрию, можно было использовать для теоретического расчета положения максимумов поглощения формулы, приведенные в работе (?), в которой рассматриваются расщепления в монокристалле сульфата гадолиния. Анализ экспериментальных кривых  $\chi''(H)$  показал нам, что в наших условиях измерения мы можем применять формулы, выведенные для случая сильных магнитных полей. Согласие между теорией и экспериментом оказывается наилучшим, если положить величину расщепления для рассмотренного монокристалла нитрата гадолиния  $\delta = 0,176 \text{ см}^{-1}$ .

Вычисленные значения  $\chi''_{\text{макс}}$  отмечены на кривых  $\chi''(H)$  вертикальными чертами. Из кривых рис. 2 видно, что в общем имеется довольно удовлетворительное согласие между теорией и экспериментом, но в отдельных случаях расхождения все же превышают возможные ошибки измерения. Отсюда вытекает, что симметрию воды в нитрате гадолиния можно рассматривать как кубическую лишь в первом приближении.

6 атомов N, 18 атомов O и 12 молекул  $H_2O$ . Методом отражения на частоте  $9,378 \cdot 10^9$  цг при комнатной температуре были получены кривые  $\chi''(H)$  для ориентаций (100), (110) и (111) по отношению к октаэдру, образуемому водой. Чувствительность установки была такова, что можно было снимать кривые для  $10^{-4}$  г  $MnSO_4$ .

Кривые  $\chi''(H)$ , полученные для монокристалла чистого нитрата гадолиния, показали, что вследствие большого магнитного взаимодействия ионов  $Gd^{+++}$  линии поглощения настолько широки, что отдельные максимумы, предсказываемые теорией, не разрешаются. Чтобы достичь разрешения этих максимумов, был приготовлен монокристалл из насыщенного раствора, содержавшего 1 вес. часть нитрата гадолиния на 10 вес. частей диамагнитного нитрата лантана. Эксперимен-

Необходимо отметить, что при особо тщательном исследовании отдельных участков кривой некоторые максимумы удается разрешить на два очень близких друг к другу пика. Это доказывает, что молекулы воды, расположенные вокруг двух ионов  $Gd^{+++}$ , находящихся в одной ячейке, очень мало отличаются друг от друга своей ориентацией относительно осей кристалла.

Кроме монокристалла  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , парамагнитный резонанс был обнаружен нами на частоте  $9,378 \cdot 10^9$  гц, а также и на более низких частотах ( $3,750 \cdot 10^9$ ,  $4,882 \cdot 10^8$ ,  $2,02 \cdot 10^8$  и  $10^7$  гц) в порошках ряда соединений  $Gd^{+++}$ . Все эти вещества дают широкую кривую поглощения (ширина 2000—2500 эрст.) с единственным максимумом, отвечающим эффективному  $g$ -фактору, близкому к 2, а именно для порошка  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$   $g=2$ , для  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$   $g=2,1$ , для  $GdCl_3 \cdot 6H_2O$   $g=1,99$  и для  $Gd_2O_3$   $g=1,98$ .

В заключение автор приносит благодарность за руководство и помощь в работе Б. М. Козыреву и С. А. Альтшулеру.

Физико-технический институт  
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило  
28 II 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. К. Завойский, ЖЭТФ, **15**, 253, 344 (1945). <sup>2</sup> Б. М. Козырев, ДАН, **60**, 567 (1948). <sup>3</sup> С. А. Альтшулер, В. Я. Куренев и С. Г. Салихов, ДАН, **70**, 201 (1950). <sup>4</sup> В. Я. Куренев и С. Г. Салихов, ЖЭТФ, **21**, 864 (1951). <sup>5</sup> B. Bleaney, Physica, **27**, 175 (1951). <sup>6</sup> C. Kittel and J. M. Luttinger, Phys. Rev., **73**, 163 (1948). <sup>7</sup> J. De Boer and R. van Lieshout, Physica, **15**, 569 (1949).