На правах рукописи

**Вилянский Андрей Михайлович**

# ЯМР ($^{7}Li$, $^{39}K$, $^{31}P$) монокристаллов гептагерманата лития $Li_2Ge_7O_{15}$ и титанилфосфата калия $KTiOPO_4$

02.00.04 — физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2006

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии им Н.С. Курнакова Российской Академии Наук

| | |
|---|---|
| **Научный руководитель:** | доктор химических наук, профессор<br>Ильин Евгений Григорьевич |
| **Официальные оппоненты:** | доктор химических наук<br>Каргин Юрий Федорович |
| | доктор химических наук, профессор<br>Чуваев Вадим Федорович |
| **Ведущая организация:** | Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова (Химический факультет) |

Защита диссертации состоится «25» апреля 2006г. в 11 часов на заседании диссертационного совета К002.021.01 при Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

Автореферат разослан «25» марта 2006г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета,
Кандидат химических наук, доцент Очертянова Л.И

2006А
6608

# ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Большой научный и практический интерес представляют кристаллические материалы, обладающие нелинейно-оптическими и сегнетоэлектрическими свойствами. Используемые для исследования таких материалов физические методы не позволяют установить взаимосвязь измеряемых макросвойств с позициями отдельных структурных элементов (атомов, ионов) кристаллической решетки. Нам казалось перспективным использовать для этого метод ЯМР, который широко применяется в неорганической химии. Работы по исследованию методом ЯМР стереохимии неорганических соединений в растворах и твердом состоянии были поставлены академиком Ю. А. Буслаевым и являются традиционными в лаборатории химии фторидов ИОНХ РАН. Развитием этих работ явилось применение метода ЯМР для изучения монокристаллов. В качестве объектов исследования выбраны монокристаллы титанилфосфата калия $KTiOPO_4$ и гептагерманата лития $Li_2Ge_7O_{15}$, в настоящее время использующиеся в преобразователях частоты лазерного излучения, параметрических генераторах света, в виде тонких монокристаллических пленок, в интегральной оптике для создания волноводов, в качестве ионоселективного сенсора для анализа содержания калия в растворах. Исследование сегнетоэлектриков методом ЯМР позволяет изучить природу химических связей, установить взаимосвязь измеряемых макросвойств с позициями отдельных структурных элементов кристаллической решетки и способствует развитию существующих представлений о природе ядерного магнетизма этих соединений.

**Цель работы.** Установление методом ЯМР параметров магнитно-неэквивалентных позиций ядер $^7Li$ в монокристалле $Li_2Ge_7O_{15}$ (LGO) при комнатной температуре и в области сегнетоэлектрического фазового перехода ($T_c$=283,4K). Подтверждение взаимосвязи изменения параметров магнитно-неэквивалентных позиций ядер $^7Li$ при сегнетоэлектрическом фазовом переходе в монокристалле LGO со структурными изменениями кристаллической решетки. Определение параметров магнитно-неэквивалентных позиций ядер $^{31}P$ и $^{39}K$ монокристалла $KTiOPO_4$.

**Научная новизна и практическая значимость.** Для монокристалла LGO получены спектры ориентационной и температурной зависимости ЯМР $^7Li$. На основании анализа экспериментальных спектров и известных рентгеноструктурных данных установлено количество магнитно-неэквивалентных позиций катионов лития в кристаллической решетке и обнаружено при сегнетоэлектрическом фазовом переходе увеличение количества магнитно-неэквивалентных позиций катионов лития. Получены спектры спин–решеточной релаксации $^7Li$ монокристалла LGO в области сегнетоэлектрического фазового перехода, показывающие изменение механизма релаксации, обусловленного спин–фононным взаимодействием.



РОС. НАЦИОНАЛ...
БИБЛИОТЕ...
С.Петербург
09 200 ... 265

В монокристалле $KTiOPO_4$ (KTP) на основании анализа экспериментальных спектров ЯМР $^{31}P$ и известных рентгеноструктурных данных установлено количество магнитно-неэквивалентных позиций фосфора P(1)—P(4) в кристаллической решетке и сделано отнесение магнитно-неэквивалентных позиций к кристаллографически неэквивалентным положениям ядер фосфора в кристаллической решетке KTP.

**На защиту выносятся:**

- Изучение функциональных зависимостей и расчет параметров тензора квадрупольного взаимодействия ядер $^{7}Li$ в монокристалле $Li_2Ge_7O_{15}$; расчет параметров тензора химического сдвига $^{31}P$ в монокристалле $KTiOPO_4$.
- Данные изучения спин-решеточной релаксации ядер $^{7}Li$ монокристалла $Li_2Ge_7O_{15}$ в области температур (400—180)K.
- Сопоставление результатов изучения спектров $^{7}Li$ ЯМР монокристалла $Li_2Ge_7O_{15}$ в области сегнетоэлектрического фазового перехода с известными рентгеноструктурными данными и КР-спектрами.
- Результаты исследования ЯМР ($^{31}P$, $^{39}K$) порошка $KTiOPO_4$ и изучения ориентационной зависимости спектра монокристалла $KTiOPO_4$ при комнатной температуре.

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены на V Международном семинаре по магнитному резонансу (спектроскопия и томография), Ростов-на-Дону, 2000г. и на Московском теоретическом семинаре по ЯМР-спектроскопии (ИРЭ РАН, 1999 г.).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых отечественных научных журналах и тезисы доклада на V Международном семинаре по магнитному резонансу (спектроскопия и томография), Ростов-на-Дону, 2000г.).

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка использованной литературы из 85 наименований.

Объем диссертации — 98 страниц, в том числе 16 рисунков и 6 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность предложенной темы, выбор объектов и методы исследования, цель и задачи работы.

### Глава I . *Обзор литературы*

Обзор литературы состоит из 5 разделов и содержит литературные данные о физических свойствах и методах исследования сегнетоэлектриков, в частности, о методах изучения сегнетоэлектрических фазовых переходов. Особое внимание уделено обсуждению особенностей

структуры, физико-химических свойств монокристаллов LGO и KTP. Рассмотрены особенности выращивания этих кристаллов, их атомного строения, приведены данные исследования физических свойств. Из анализа публикаций по изучению твердого тела методом ЯМР следует целесообразность использования этого метода для изучения кристаллов LGO и KTP на ядрах $^{7}$Li, $^{31}$P, $^{39}$K. Применение метода ЯМР представляет интерес для понимания поведения ядерного магнетизма в сегнетоэлектриках и установления взаимосвязи изменения структуры кристалла с изменениями магнитно-неэквивалентных позиций исследуемых ядер.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Глава II. *Методика подготовки образцов, съемки и интерпретации ЯМР–спектров*

Для исследований использованы образцы монокристаллов KTP, полученных в НЦВО при ИОФ РАН (Е.М. Дианов), и монокристаллов LGO, выращенных в ИК РАН (О.К. Мельников). Исследуемые образцы монокристаллов вырезали перпендикулярно кристаллографическим осям *a, b, c* в форме прямоугольных параллелепипедов с размерами граней (4,5*4,3*5,0)мм для KTP и (4*6*4)мм для LGO. Из части образцов готовили порошки.

ЯМР-эксперименты проведены на импульсном фурье–радиоспектрометре Bruker MSL-300 в поляризующем магнитном поле $\boldsymbol{H_0}$=7,04T. Для проведения температурных экспериментов использован температурный блок B-VT-1000. Для получения ориентационной зависимости спектра ЯМР изготовлен в ИОНХ РАН гониометр, позволяющий задавать угол поворота образца $\Delta\theta=(10\pm1)°$ вокруг каждой из кристаллографических осей образца $a\perp\boldsymbol{H_0}$, $b\perp\boldsymbol{H_0}$, $c\perp\boldsymbol{H_0}$ в диапазоне $0°<\theta<180°$. Отсчет угла поворота $\theta$ проводили от направления поля $\boldsymbol{H_0}$.

Спектры $^{7}$Li образца LGO записаны на частоте 116,6МГц, с использованием либо одного возбуждающего импульса длительностью 2.0мкс, отклоняющего вектор ядерной намагниченности от направления поля $\boldsymbol{H_0}$ на угол ~20°, либо последовательности импульсов «солид-эхо». Многократным накоплением сигнала свободной индукции получены фурье-спектры с отношением (сигнал : шум)>10. В качестве эталона для определения химического сдвига $^{7}$Li использовали насыщенный водный раствор хлорида лития.

Спектры $^{31}$P образца KTP записаны при комнатной температуре на частоте 121,94 МГц. Для получения сигнала свободной индукции использован возбуждающий импульс длительностью 4мкс., поворачивающий вектор ядерной намагниченности на 20°; число

накоплений N=64. В качестве эталона для определения химического сдвига $^{31}P$ использовали 85%-ную кислоту $H_3PO_4$. Спектры $^{39}K$ записаны при комнатной температуре на резонансной частоте 13,99 МГц. Для получения сигнала свободной индукции ядер $^{39}K$ использована последовательность импульсов "солид-эхо" $90_x° - \tau - 90_y°$ при $\tau$=50мкс, число накоплений $N=6*10^4$ *для монокристалла и* $N=2,5*10^5$ *для порошка КТР. В качестве* эталона для определения химического сдвига $^{39}K$ использовали насыщенный водный раствор KBr.

*Обработка результатов эксперимента* Величина квадрупольного расщепления в спектре ЯМР $^7Li$ определена по разности частот низкопольного и высокопольного сателлитов, симметричных относительно центрального компонента в триплетном спектре ЯМР $^7Li$. Численные значения химических сдвигов исследуемых ядер измерены относительно сигналов эталонов. Экспериментальные угловые зависимости квадрупольного расщепления магнитно-неэквивалентных позиций катионов лития $\Delta\nu(\theta_i)$ для LGO и экспериментальные угловые зависимости химического сдвига магнитно-неэквивалентных позиций фосфора $\Delta\delta(\theta_i)$ для КТР, полученные при вращении образцов вокруг осей $i=(a, b, c)$, ортогональных полю $\boldsymbol{H}_0$, удовлетворяют уравнениям: $\Delta\nu(\theta_i)=A_i+B_i\cos(2\theta_i)+C_i\sin(2\theta_i)$ и $\Delta\delta(\theta_i)=A_i+B_i\cos(2\theta_i)+C_i\sin(2\theta_i)$, где $\theta_i$ — угол поворота монокристалла. Для каждой из наблюдаемых в спектре $^7Li$ ЯМР магнитно-неэквивалентных позиций лития на основании коэффициентов $A_i$, $B_i$ и $C_i$ вычислены компоненты тензора градиента электрического поля (ГЭП) согласно выражениям:

$V_{aa}=(-2A_a+A_b-B_b+A_c+B_c)/3$ $\qquad V_{ab}=V_{ba}=-C_c$

$V_{bb}=(-2A_b+A_c-B_c+A_a+B_a)/3$ $\qquad V_{ac}=V_{ca}=-C_b$

$V_{cc}=(-2A_c+A_a-B_a+A_b+B_b)/3$ $\qquad V_{bc}=V_{cb}=-C_a$

Диагонализацией этих матриц получены собственные значения главных компонентов тензора ГЭП $V_{ii}$ ($i$=1,2,3) и собственные векторы. Параметр асимметрии ГЭП $\eta_Q=(V_{11}-V_{22})/V_{33}$ определен при условии $|V_{33}|\geq|V_{22}|\geq|V_{11}|$, где индексы 33, 22 и 11 означают модули наибольшего, промежуточного и наименьшего значений диагональных компонент $V_{ii}$ соответственно. Константа квадрупольного взаимодействия равна $QCC=e^2qQ/h=|V_{33}|$кГц для каждой магнитно-неэквивалентной позиции лития.

Из экспериментальных спектров $^{31}P$ ЯМР монокристалла КТР определены значения химических сдвигов ($\delta_i^3$) в зависимости от угла $\theta$ для каждой из линий ($P_{(i)}$): $\delta(\theta)_i=A_i+B_i\cos(2\theta)+C_i\sin(2\theta)$, а затем - значения компонент тензора химического сдвига в лабораторной системе координат:

$\delta_{aa}=(A_b-B_b+A_c+B_c)/2$ $\qquad \delta_{ab}=\delta_{ba}=-C_c$

$\delta_{bb}=(A_c-B_c+A_a+B_a)/2$ $\qquad \delta_{ac}=\delta_{ca}=-C_b$

$\delta_{cc}=(A_a-B_a+A_b+B_b)/2$ $\qquad \delta_{bc}=\delta_{cb}=-C_a$

В системе главных осей тензор химического сдвига характеризуется компонентами $\delta_{11}$, $\delta_{22}$, $\delta_{33}$ и следующими параметрами: изотропный химический сдвиг $\delta_{iso}=(1/3)(\delta_{11}+\delta_{22}+\delta_{33})$; анизотропия химического сдвига $\Delta\delta=\delta_{33}-(1/2)(\delta_{11}+\delta_{22})$; асимметрия химического сдвига $\eta=(\delta_{22}-\delta_{11})/(\delta_{33}-\delta_{iso})$. Индексы компонентов тензора ($_{ii}$) определяются условием :

$$|\delta_{33}-\delta_{iso}| \geq |\delta_{11}-\delta_{iso}| \geq |\delta_{22}-\delta_{iso}|.$$

Форма линии центрального компонента спектра $^7$Li ЯМР определена из сравнения теоретического $(\Delta\nu^T_{1/8}/\Delta\nu^T_{1/2})=1.75$ и экспериментального $(\Delta\nu^Э_{1/8}/\Delta\nu^Э_{1/2})=(1.85\pm0.05)$ значений отношения ширины линии на 1/8 ее амплитуды к полуширине линии. При гауссовой форме линии центрального компонента спектра $^7$Li ЯМР второй момент $M_2$ центральной линии для спектра порошка вычислен из уравнения $M_2=0,18(2\pi\Delta\nu_{1/2}/\gamma_1)^2=0.22(Гс^2)$. Полагая, что второй момент определяется только диполь-дипольным взаимодействием $^7$Li—$^7$Li, эффективное расстояние для этого взаимодействия ($R_{эфф}$) определяется из условия: $R_{эфф}=(250/M_2)^{1/6}$(Å)

Скорость спин–решеточной релаксации ($1/T_1$) квадрупольных ядер в твердом теле в общем случае определяется суммой вкладов механизмов диполь–дипольного взаимодействия (D), квадрупольного взаимодействия (Q), взаимодействия с примесными парамагнитными ионами (E), прямого однофононного (P1) и двухфононного рамановского (P2) процессов спин–фононного взаимодействия [1]:

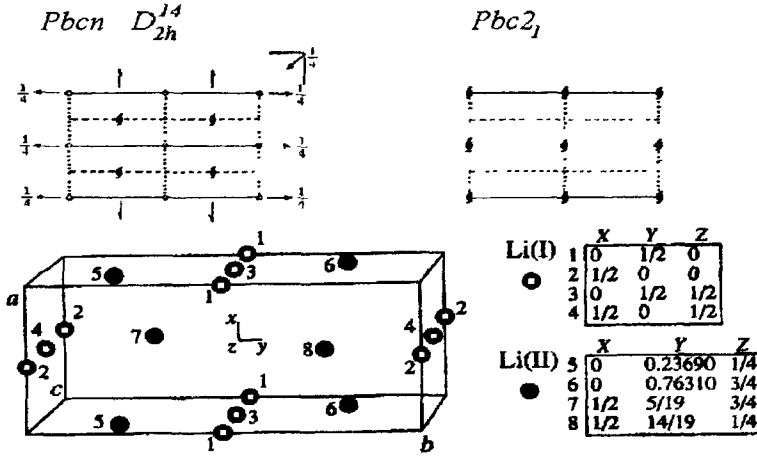
$$1/T_1 = (1/T_1)^D+(1/T_1)^Q+(1/T_1)^E+(1/T_1)^{P1}+(1/T_1)^{P2}.$$

Изучение сегнетоэлектрического фазового перехода в монокристалле LGO методом $^7$Li ЯМР выполнено в температурном диапазоне (150—400)K. Величина квадрупольного расщепления зависит от интенсивности тепловых движений решетки кристалла. При доминирующей роли вращательных качаний решетки в усреднении ГЭП и малых углах вращательных качаний $\Psi$ и $\eta_Q\neq0$ температурная зависимость $\Delta\nu_i$ имеет вид: $\Delta\nu_i = \Delta\nu_i^0(1 - (3+\eta_Q)\langle\Psi_i^2\rangle/2)$, где $\Delta\nu_i^0$- квадрупольное расщепление при T=0. Параметр $\langle\Psi_i^2\rangle$ в уравнении вычисляется при условии равенства энергии вращательных качаний средней энергии гармонического осциллятора $\langle\Psi_i^2\rangle = (1/J_i\omega_i^2)[\hbar\omega_i(1/2 + 1/\exp(\hbar\omega_i/kT) - 1)]$, где $J_i$ — момент инерции молекулы относительно оси качания i; $\omega_i$ — угловая частота вращательных качаний. В высокотемпературном приближении $kT\gg\hbar\omega$ из этих уравнений вытекает соотношение $\Delta\nu_i = \Delta\nu_i^0[1 - \{(3 +\eta_Q)/2\}kT/J_i\omega_i^2]$, из которого следует, что уменьшение $\Delta\nu_i$ с ростом температуры пропорционально T.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Глава III. *Исследование свойств LGO методом ЯМР $^7$Li.*

В главе приведены экспериментальные спектры $^7$Li ЯМР монокристалла и порошка LGO, анализ которых позволил *установить число магнитно-неэквивалентных позиций и вычислить параметры тензора ГЭП ядра $^7$Li в параэлектрической фазе.* При $T>T_c$ (температура сегнетоэлектрического фазового перехода $T_c$=283,4K) монокристалл LGO находится в неполярной (параэлектрической) фазе, описываемой пр. гр. *Pbcn*, его элементарная ячейка содержит четыре формульные единицы (восемь атомов Li). В сегнетоэлектрической фазе при $T<T_c$, структура монокристалла LGO имеет ромбическую элементарную ячейку пр. гр. $Pbc2_1$.(Рис. 1).




| | | X | Y | Z |
|---|---|---|---|---|
| Li(I) | 1 | 0 | 1/2 | 0 |
| | 2 | 1/2 | 0 | 0 |
| | 3 | 0 | 1/2 | 1/2 |
| | 4 | 1/2 | 0 | 1/2 |

| | | X | Y | Z |
|---|---|---|---|---|
| Li(II) | 5 | 0 | 0.23690 | 1/4 |
| | 6 | 0 | 0.76310 | 3/4 |
| | 7 | 1/2 | 5/19 | 3/4 |
| | 8 | 1/2 | 14/19 | 1/4 |

Рис. 1. Позиции ионов лития в кристаллической структуре параэлектрической фазы LGO.

На Рис. 2 представлен типичный экспериментальный спектр ЯМР $^7$Li монокристалла LGO: в спектре наблюдаются резонансные сигналы, отвечающие шести магнитно-неэквивалентным позициям лития (две позиции по два атома и четыре позиции по одному атому). Низкопольный и высокопольный сателлиты в спектре $^7$Li ЯМР симметричны относительно центральной компоненты. На Рис. 3 представлены экспериментальные зависимости $\Delta\nu(\theta_i)$ магнитно-неэквивалентных позиций катионов лития при вращении монокристалла LGO вокруг осей $i$=($a$, $b$, $c$), перпендикулярных полю $\boldsymbol{H}_0$. Для каждой из наблюдаемых позиций на основании коэффициентов $A_i$, $B_i$ и $C_i$

вычислены диагональные ($V_{ii}$) и недиагональные ($V_{ij}$) компоненты тензора ГЭП. Результаты вычислений представлены в Табл. 1. Диагонализацией этих матриц получены собственные значения главных компонентов тензора ГЭП $V_{ii}$ и собственные векторы (направляющие косинусы), значения которых представлены в Табл.2. Там же для каждой позиции приведены константы квадрупольного взаимодействия и параметры асимметрии ГЭП для магнитно-неэквивалентных позиций лития Li(1–8).

Из восьми катионов лития в двух кристаллографически неэквивалентных позициях Li(**I**) и Li(**II**) элементарной ячейки четыре позиции Li(1–4) магнитно-эквивалентны при вращении монокристалла вокруг осей *a* и *c*, а при вращении вокруг оси *b* они располагаются по двум равнозаселенным магнитно-неэквивалентным позициям Li(1,2) и Li(3,4). Сигналы ядер лития Li(1–4) следует отнести к атомам Li(**I**), занимающим симметричные позиции относительно

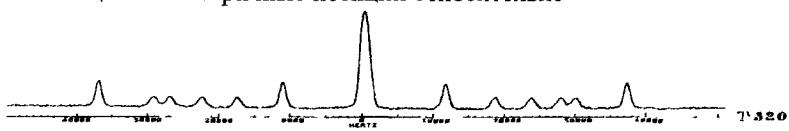


Рис. 2. Экспериментальный спектр ЯМР $^7$Li монокристалла LGO при повороте на 145° вокруг оси $b \perp \boldsymbol{H}_0$.

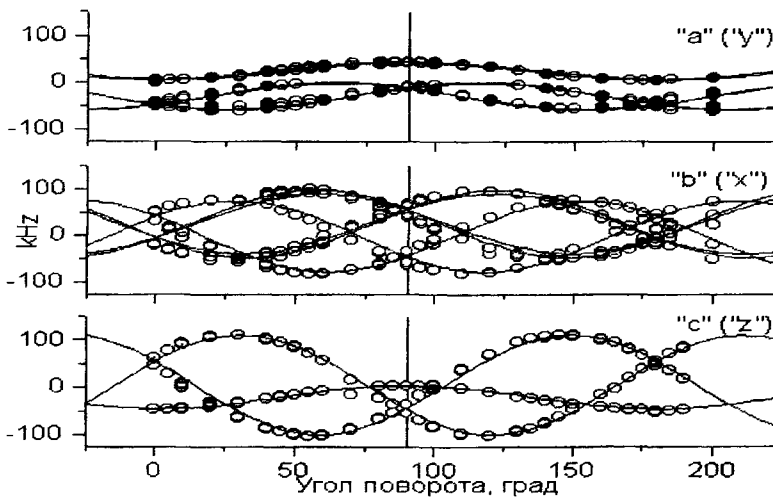



Рис. 3. Экспериментальные ориентационные зависимости квадрупольного расщепления $^7$Li при вращении монокристалла LGO вокруг осей $a \perp H_0$, $b \perp H_0$, $c \perp H_0$.

кристаллографических осей и расположенным в плоскостях *ab*, *ac* и *bc* элементарной ячейки. Позиции 1–3 и 2–4 атомов Li(**I**) в кристаллической решетке LGO связаны плоскостями зеркального отражения *ab*(1/4), а позиции 1–4 и 2–3 — винтовыми осями второго порядка, параллельными оси *c*. С точки зрения магнитного резонанса сигналы ядер, связанных зеркальным отражением в плоскости, совпадают, если поле $\boldsymbol{H}_0$ лежит в этой плоскости; плоскости, перпендикулярные

Табл. 1. Коэффициенты $A_i$, $B_i$ и $C_i$ и компоненты тензора ГЭП $V$ (кГц) в системе координат $i=a,b,c$.

| Параметр | Позиция лития | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| $A_a$ | 21.96 | 21.96 | 21.96 | 21.96 | -29.28 | -29.28 | -29.28 | -29.28 |
| $B_a$ | -18.54 | -18.54 | -18.54 | -18.54 | -19.52 | -19.52 | -19.52 | -19.52 |
| $C_a$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 24.40 | 24.40 | -24.40 | -24.40 |
| $A_b$ | -1.46 | -1.46 | -1.46 | -1.46 | 25.62 | 25.62 | 25.62 | 25.62 |
| $B_b$ | 42.94 | 42.94 | 42.94 | 42.94 | -30.50 | -30.50 | -30.50 | -30.50 |
| $C_b$ | 63.44 | 63.44 | -63.44 | -63.44 | 56.61 | 66.37 | -56.61 | -66.37 |
| $A_c$ | -20.50 | -20.50 | -20.50 | -20.50 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| $B_c$ | -24.40 | -24.40 | -24.40 | -24.40 | 50.02 | 50.02 | 50.02 | 50.02 |
| $C_c$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 92.72 | 92.72 | -92.72 | -92.72 |
| $V_{aa}$ | -44.4 | -44.4 | -44.4 | -44.4 | 56.5 | 56.5 | 56.5 | 56.5 |
| $V_{bb}$ | 3.4 | 3.4 | 3.4 | 3.4 | -48.3 | -48.3 | -48.3 | -48.3 |
| $V_{cc}$ | 41.0 | 41.0 | 41.0 | 41.0 | -8.2 | -8.2 | -8.2 | -8.2 |
| $V_{ab}=V_{ba}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | -92.7 | -92.7 | 92.7 | 92.7 |
| $V_{bc}=V_{cb}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | -24.4 | -24.4 | 24.4 | 24.4 |
| $V_{ac}=V_{ca}$ | -63.4 | -63.4 | 63.4 | 63.4 | -56.61 | -56.61 | 56.61 | 56.61 |

винтовым осям *n*-го порядка, эквивалентны плоскостям зеркального отражения. Поэтому при вращении вокруг оси *c* все четыре атома Li(**I**) магнитно-эквивалентны. Катионы Li(**II**) находятся в плоскостях зеркального отражения и число занимаемых ими магнитно-неэквивалентных позиций в два раза больше. Таким образом, позиции Li(1–4) с $QCC$=78.1 кГц и $\eta_Q$=0.94 принадлежат кристаллографическим позициям Li(**I**), позиции Li(5–8), отличающиеся значениями $QCC$ и $\eta_Q$, — кристаллографическим позициям Li(**II**). Анализ методом $^7$Li ЯМР позволил дополнить рентгеноструктурные данные для LGO: литиевая подрешетка состоит из равнозаселенных упорядоченных магнитно-эквивалентных позиций Li(1–4) и разупорядоченных магнитно-

неэквивалентных позиций Li(5–8).

Табл. 2. Главные компоненты тензора ГЭП ($V_{ii}$), направляющие косинусы ($a,b,c$), константы квадрупольного взаимодействия (QCC) и параметры асимметрии ($\eta_Q$) позиций лития 1–8.

| Параметр | Позиция лития | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1, 2 | 3, 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| $V_{11}$, кГц | 3.4 | 3.4 | -33.398 | -38.351 | 2.774 | 1.727 |
| .$a$ | 0 | 0 | -0.286 | -0.273 | 0.048 | 0.078 |
| .$b$ | 1 | 1 | -0.282 | -0.359 | -0.5 | -0.550 |
| $c$ | 0 | 0 | 0.916 | 0.892 | 0.865 | 0.832 |
| $V_{22}$, кГц | 74.739 | 74.739 | -103.121 | -104.479 | 121.850 | 127.165 |
| .$a$ | 0.47 | -0.47 | -0.525 | -0.543 | 0.857 | 0.849 |
| .$b$ | 0 | 0 | 0.846 | 0.824 | -0.425 | -0.401 |
| $c$ | 0.883 | 0.883 | 0.096 | 0.165 | -0.293 | -0.344 |
| $V_{33}$, кГц | -78.139 | -78.139 | 136.518 | 142.830 | -124.624 | -128.892 |
| .$a$ | 0.883 | 0.883 | 0.801 | 0.794 | 0.514 | 0.523 |
| .$b$ | 0 | 0 | 0.454 | 0.439 | 0.755 | 0.733 |
| .$c$ | -0.47 | 0.47 | 0.390 | 0.420 | 0.408 | 0.436 |
| QCC, кГц | 78.1 | 78.1 | 136.5 | 142.8 | 124.6 | 128.9 |
| $\eta_Q$ | 0.94 | 0.94 | 0.51 | 0.46 | 0.95 | 0.91 |

*Химический сдвиг и второй момент спектра линии ЯМР $^7$Li.* Центральная компонента в спектре $^7$Li ЯМР является суперпозицией центральных компонент шести квадрупольных триплетов (Рис. 2), химические сдвиги которых практически совпадают ($\delta$= –(3.5±0.2) м.д.). Химические сдвиги не зависят от ориентации монокристалла LGO в поле $\boldsymbol{H}_0$, что указывает на отсутствие заметной анизотропии электронного экранирования атомов $^7$Li и на отсутствие заметного вклада квадрупольного эффекта второго порядка в химический сдвиг. В спектре $^7$Li ЯМР порошка LGO чрезвычайно слабо проявляется сателлитная часть, что обусловлено случайной ориентацией векторов ГЭП в позициях лития. Вследствие этого в фурье–спектре после 1000-ного накопления сигнала свободной индукции амплитуда сателлитной части спектра лишь в два раза превышает уровень шумов. При этом наблюдаемое расщепление между максимумами в сателлитной части спектра порошка составляет $\Delta\nu\approx$80.5кГц.

*Исследование сегнетоэлектрического фазового перехода в монокристалле LGO методом ЯМР $^7$Li* Описанное в литературе снижение симметрии кристалла при фазовом переходе наблюдается в спектрах $^7$Li ЯМР. Для исследования выбрана ориентация

монокристалла с минимальным перекрытием сателлитных линий спектра ЯМР параэлектрической фазы LGO; ось $b \perp H_0$, угол $\vartheta$ между осью $a$ и $H_0$ равен 148°. Измерения температуры в диапазоне (150—400)K с погрешностью ΔT= ±1K. На Рис. 4 представлена температурная зависимость параметров спектра $^7$Li ЯМР монокристалла LGO, записанная при вышеуказанных условиях. Шесть пар сателлитов соответствуют шести магнитно-неэквивалентным позициям катионов лития. Две пары сателлитных линий А и Е удвоенной интенсивности отнесены к двум равнозаселенным магнитно-неэквивалентным позициям кристаллографически эквивалентных четырех катионов лития Li(I)). Остальные пары сателлитов (Б, В, Г и Д) могут быть отнесены к магнитно-неэквивалентным позициям четырех кристаллографически эквивалентных катионов Li(II). В температурном интервале 400K>T>$T_c$ константы QCC для всех позиций лития линейно

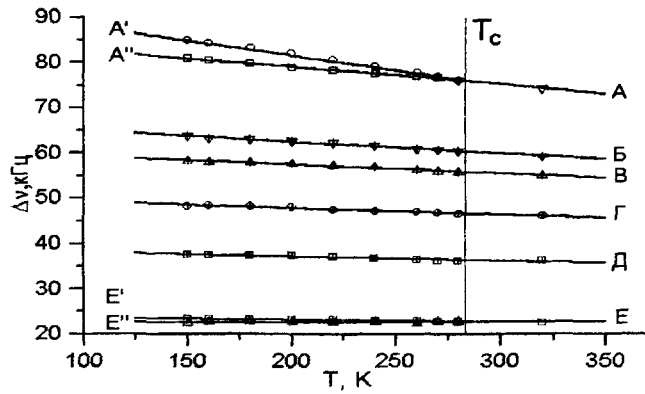



Рис. 5. Температурная зависимость квадрупольного расщепления магнитно-неэквивалентных позиций катионов лития монокристалла LGO.

увеличиваются. При снижении температуры в области T<$T_c$ величины констант QCC для магнитно-неэквивалентных позиций Б, В, Г и Д, относящихся к катионам лития Li(II), линейно возрастают. Ширина сателлитных линий не меняется. Линии А и Е, отнесенные к двум магнитно-неэквивалентным позициям катионов лития Li(I), в области T<$T_c$ вначале уширяются вследствие появления различий в величинах их констант QCC, при T<250K сателлиты А разделяются на две линии А' и А" равной ширины и интенсивности. Таким образом, два катиона Li(I) (линия А) при фазовом переходе распределяются по двум равнозаселенным магнитно-неэквивалентным позициям А' и А". Два катиона Li(I) (линия Е) при 150K<T<$T_c$ показывают уширение

сателлитных компонент спектра вследствие расщепления магнитно-эквивалентных позиций на две равно заселенные магнитно-неэквивалентные позиции (линии E' и E"). По изменению ширины линий A и E оценены величины квадрупольного расщепления позиций A и E в области $T \ll T_c$.

Величина квадрупольного расщепления, зависящая от интенсивности тепловых движений решетки кристалла, описывается температурной зависимостью $\Delta\nu_i$ при доминирующей роли вращательных качаний в усреднении ГЭП, малых углах вращательных качаний $\Psi$ и $\eta_Q \neq 0$:

$\Delta\nu_i = \Delta\nu_i^0(1 - (3+\eta_Q)\langle\Psi_i^2\rangle/2)$, где $\Delta\nu_i^0$ — квадрупольное расщепление при T=0. Параметр $\langle\Psi_i^2\rangle$ вычисляется при условии равенства энергии вращательных качаний средней энергии гармонического осциллятора

$\langle\Psi_i^2\rangle = (1/J_i\omega_i^2)[\hbar\omega_i(1/2 + 1/\exp(\hbar\omega_i/kT) - 1)]$. В высокотемпературном приближении $kT \gg \hbar\omega$ получаем соотношение $\Delta\nu_i = \Delta\nu_i^0[1 - \{(3+\eta Q)/2\}kT/J_i\omega_i^2]$, откуда следует, что уменьшение $\Delta\nu_i$ с ростом температуры пропорционально T. Это подтвердилось в эксперименте для части магнитно-неэквивалентных позиций. Увеличение числа магнитно-неэквивалентных позиций катионов лития Li(I) в области $T < T_c$ подтверждает сделанный на основании данных КР-спектроскопии [2] вывод о снижении симметрии ближнего окружения в монокристалле LGO при его переходе в сегнетоэлектрическую фазу.

*Исследование температурной зависимости спин-решеточной релаксации ядер $^7$Li в пара- и сегнетоэлектрической фазах LGO.*

На Рис. 6 представлена экспериментальная температурная зависимость скорости спин–решеточной релаксации ($1/T_1$) ядер $^7$Li монокристалла LGO при ориентации его осей $a \perp \boldsymbol{H}_0$, $b \perp \boldsymbol{H}_0$, $c \perp \boldsymbol{H}_0$. При ориентациях $b \perp \boldsymbol{H}_0$ и $c \perp \boldsymbol{H}_0$ в области температуры сегнетоэлектрического фазового перехода характер температурной зависимости ($1/T_1$) изменяется. При ориентации оси $a \perp \boldsymbol{H}_0$ это изменение выражено слабее.

Для ионного кристалла LGO вклады в $1/T_1$ ядер $^7$Li, обусловленные анизотропией химического сдвига, спин–вращательным и скалярным взаимодействиями, пренебрежимо малы, поэтому не учитываются. Величины вкладов $(1/T_1)^D$ и $(1/T_1)^Q$ доступны численной оценке, если известны константы диполь-дипольного и квадрупольного взаимодействий, а также время корреляции $\tau_c$ диффузионного движения, усредняющего эти взаимодействия в твердом теле [3, 4]. Минимальное значение $\tau_c$ при данной температуре определено из ширины линии центрального компонента $\Delta\nu_{1/2}$ в спектрах $^7$Li ЯМР монокристалла и порошка LGO.

Незначительная зависимость ширины линии центрального компонента от температуры в диапазоне (150–400)К указывает на

реализацию неравенства $\tau_c 2\pi\Delta\nu_{1/2} \geq 1$. Принимая, что при 400К $\tau_c \approx (2\pi\Delta\nu_{1/2})^{-1}$ и $\Delta\nu_{1/2}$=1.85 кГц, получаем время корреляции $\tau_c$(400К)=8.6*$10^{-5}$ с.

Вклад диполь–дипольного взаимодействия $^7$Li—$^7$Li в $1/T_1$, вычисленный согласно [3,4], равен $(1/T_1)^D$=9*$10^{-4}$ $c^{-1}$. Наблюдаемая скорость спин–решеточной релаксации ядер $^7$Li в монокристалле LGO при 400К и ориентации осей $b \perp \boldsymbol{H}_0$ и $c \perp \boldsymbol{H}_0$ равна ~0.13 $c^{-1}$, следовательно, вклад $(1/T_1)^D$ составляет <0.8%. Квадрупольный вклад в $1/T_1$, определяемый соотношением [4], равен при 400К $(1/T_1)^Q$=2.8*$10^{-3}c^{-1}$, т.е. <1.8%. С понижением температуры время корреляции $\tau_c$ увеличивается, поэтому при T<400К вклады в $1/T_1$, обусловленные диполь–дипольным и квадрупольным взаимодействиями, уменьшаются.

Оценка вклада в скорость спин–решеточной релаксации $1/T_1$ возможных парамагнитных примесей в монокристалле LGO при условии, что коэффициент спиновой диффузии $D_S$ больше коэффициента самодиффузии ионов $Li^+$ в монокристалле, проведена согласно следующему соотношению: для большинства распространенных парамагнитных ионов $(1/T_1)^E \sim T_{1S}^{1/4}$ ($T_{1S}$ — время электронной спиновой релаксации примесных парамагнитных ионов) [5,6].

При T≥0.5Θ (Θ — температура Дебая) время электронной спин–решеточной релаксации $T_{1S} \sim T^2$ [7]. При независимости коэффициента спиновой диффузии D от температуры имеем $(1/T_1)^E \sim T^{1/2}$. Ни для одного из участков экспериментальной температурной зависимости скорости спин–решеточной релаксации этого не наблюдается.

Численная оценка вкладов $(1/T_1)^{P1}$ и $(1/T_1)^{P2}$ в $1/T_1$ сложна вследствие отсутствия данных о спектральной плотности акустических фононов и иных характеристиках спин–фононного взаимодействия в монокристалле LGO. Вместе с тем, согласно модели [1], температурные зависимости процессов спин–фононного взаимодействия имеют вид: для однофононного $(1/T_1)^{P1} \sim T$, для двухфононного $(1/T_1)^{P2} \sim T^2$. Сравнение с экспериментальными данными показывает, что наблюдаемые скорости спин–решеточной релаксации ядер $^7$Li в монокристалле LGO при $T > T_c$ наилучшим образом соответствуют прямому однофононному процессу, при $T < T_c$ — двухфононному процессу. Таким образом, в области температуры сегнетоэлектрического фазового перехода $T_c$ наблюдается изменение механизма спин–решеточной релаксации, обусловленного спин–фононным взаимодействием.

Теоретическая модель скорости спин-решеточной релаксации квадрупольных ядер, обусловленной однофононным и двухфононным процессами, справедлива для изотропной среды [1]. Экспериментальные

данные по спин–решеточной релаксации ядер $^7$Li в монокристалле LGO свидетельствуют о зависимости спин–фононного взаимодействия, контролирующего наблюдаемую скорость спин–решеточной релаксации, от ориентации кристалла в поле $H_0$.

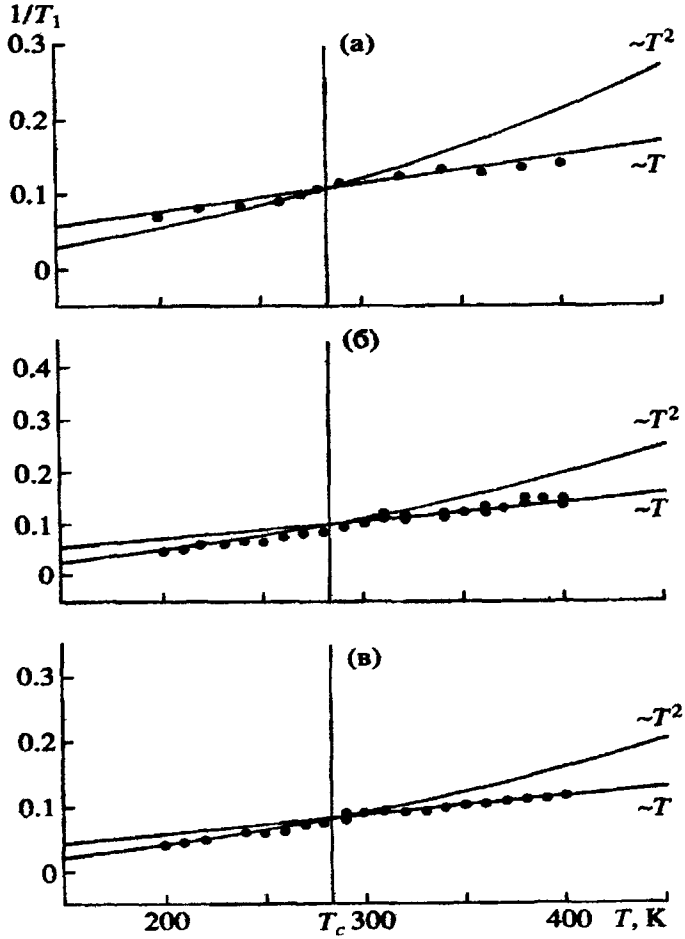



Рис. 6. Температурная зависимость скорости спин–решеточной релаксации ($1/T_1$) ядер $^7$Li монокристалла LGO при ориентации его осей $a \perp H_0$(а), $b \perp H_0$(б), $c \perp H_0$(в).

## Глава IV. *Исследование сегнетоэлектрического монокристалла КТР методом ЯМР на ядрах $^{31}P$, $^{39}K$*

Монокристалл КТР принадлежит к пр. гр. $Pna2_1$, кристаллографические направления *a*, *b*, *c* которой соответствуют оптическим осям *x*, *y*, *z*; *c* — полярная ось. Параметры элементарной ячейки: *a*=12,8160(8)Å, *b*=6,4049(4)Å, *c*=10,5905(7)Å, V=869,28(9)Å$^3$, Z=8 [8]. Структура КТР — канальная, цепи октаэдров $TiO_6$ и тетраэдров $PO_4$ параллельны осям *a* и *b*. Ионы $K^+$ в каналах находятся в двух кристаллографически неэквивалентных равнозаселенных позициях K(**I**) и K(**II**); атомы фосфора — в двух кристаллографически неэквивалентных равнозаселенных позициях P(**I**) и P(**II**) (Рис.6).

Спектры $^{31}P$ ЯМР монокристалла КТР записаны при комнатной температуре для ориентаций $a \perp \boldsymbol{H}_0$, $b \perp \boldsymbol{H}_0$, $c \perp \boldsymbol{H}_0$ (Рис. 7). При повороте кристалла вокруг оси *a* на угол θ=45° относительно направления поля $\boldsymbol{H}_0$ наблюдаются четыре линии ($P_{(1)}$-$P_{(4)}$) одинаковой интенсивности, что доказывает присутствие в элементарной ячейке КТР четырех магнитно-неэквивалентных равнозаселенных позиций фосфора. Разложением экспериментальных спектров на четыре индивидуальные линии одинаковой интенсивности и ширины определены значения химических сдвигов ($\delta_i^s$) в зависимости от угла θ для каждой из линий ($P_{(1)}$-$P_{(4)}$). Частотный диапазон изменения химических сдвигов ($\Delta_s$) при

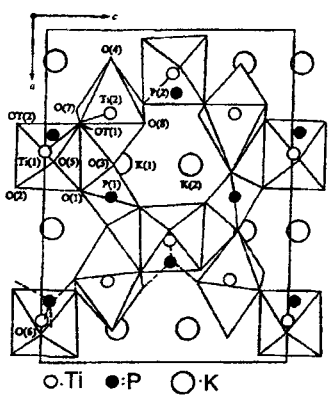



Рис.6. Структура КТР.

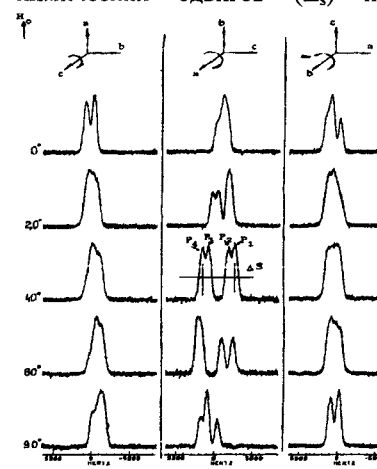



Рис. 7. Экспериментальные спектры $^{31}P$ ЯМР монокристалла КТР для ориентаций $a \perp H_0$, $b \perp H_0$, $c \perp H_0$.

вращении монокристалла вокруг осей *a, b, c* составляет (4.84; 1.83 и 2.54) кГц соответственно. На Рис.8 представлены угловые зависимости химического сдвига сигналов магнитно-неэквивалентных ядер фосфора $P_{(1)}$-$P_{(4)}$. Значения компонентов тензора химического сдвига в лабораторной системе координат магнитно-неэквивалентных позиций ядер фосфора $P_{(1)}$-$P_{(4)}$ представлены в Табл. 3.

Как следует из Табл. 3, изотропные составляющие $\delta_{iso}$ магнитно-неэквивалентных позиций, отвечающих одной кристаллографической позиции ($P_{(1)}$, $P_{(2)}$) и ($P_{(3)}$, $P_{(4)}$), совпадают. Все позиции ядер фосфора характеризуются близкими величинами анизотропии химического сдвига $\Delta\delta$ и отличной от нуля асимметрией химического сдвига $\eta$. Знак изотропного химического сдвига $\delta_{iso}$ для всех магнитно-неэквивалентных позиций фосфора в кристалле КТР положителен в отличие от большинства конденсированных фосфатов (в них тетраэдры $PO_4$ связаны мостиковыми атомами кислорода), для которых характерен отрицательный знак изотропного химического сдвига $^{31}P$.

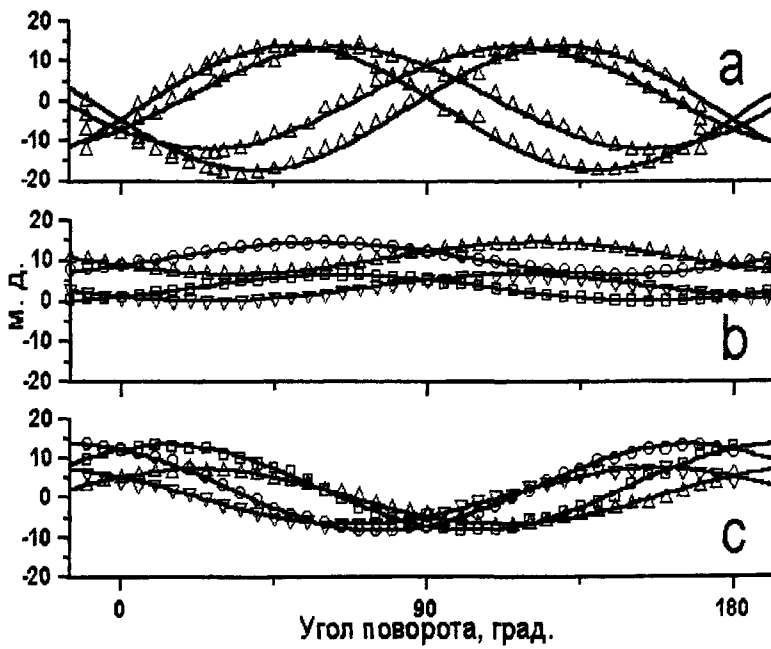



Рис.8. Угловые зависимости химического сдвига сигналов магнитно-неэквивалентных ядер фосфора $P_{(1)}$–$P_{(4)}$.

Табл. 3. Главные компоненты тензора химического сдвига ($\delta_{ii}$), направляющие косинусы (*Cos(i)*), асимметрия ($\eta$), анизотропия ($\Delta\delta$) и изотропный химический сдвиг ($\delta_{iso}$) для позиций $P_{(1)}$– $P_{(4)}$.

| | $P_{(1)}$ | $P_{(2)}$ | $P_{(3)}$ | $P_{(4)}$ |
|---|---|---|---|---|
| $\delta_{11}$, м.д. | 14.774 | 18.6 | 14.179 | 16.405 |
| *Cos(x)* | 0.691 | -0.668 | -0.161 | -0.429 |
| *Cos(y)* | 0.165 | -0.38 | 0.651 | -0.598 |
| *Cos(z)* | -0.704 | -0.64 | -0.742 | -0.677 |
| $\delta_{22}$, м.д. | 12.85 | 7.987 | 6.536 | 3.298 |
| *Cos(x)* | 0.686 | -0.733 | 0.962 | 0.897 |
| *Cos(y)* | -0.458 | 0.191 | -0.066 | -0.198 |
| *Cos(z)* | 0.566 | 0.652 | -0.267 | -0.394 |
| $\delta_{33}$, м.д. | -13.224 | -12.187 | -18.415 | -17.403 |
| *Cos(x)* | -0.229 | 0.126 | -0.222 | 0.102 |
| *Cos(y)* | -0.874 | -0.905 | -0.756 | -0.777 |
| *Cos(z)* | -0.429 | 0.406 | -0.615 | 0.622 |
| $\Delta\delta$, м.д. | -27.036 | -25.48 | -28.772 | -27.255 |
| $\eta$ | 0.107 | 0.625 | 0.398 | 0.721 |
| $\delta_{iso}$, м.д. | 4.8 | 4.8 | 0.767 | 0.767 |

При исследовании спектров $^{31}$P ЯМР порошка КТР [9] с вращением под магическим углом наблюдали сигналы ядер фосфора, находящихся в двух равнозаселенных магнитно-неэквивалентных позициях, отнесенных авторами к двум структурно-неэквивалентным положениям атомов фосфора в элементарной ячейке: сигнал 1.9 м.д. отнесен к позициям фосфора P(**I**), а сигнал при 0,6 м.д. — к P(**II**). Поскольку при вращении под магическим углом проявляется только изотропная составляющая константы экранирования, сравнением вычисленных величин $\delta_{iso}$ с данными [9] установлена взаимосвязь магнитно-неэквивалентных позиций $P_{(1)}$, $P_{(2)}$ с кристаллографической позицией P(**I**), а $P_{(3)}$, $P_{(4)}$ — с позицией P(**II**).

*Спектры ЯМР $^{39}$K монокристалла и порошка КТР.*

На **Рис.9** представлены спектры $^{39}$K ЯМР ориентационной зависимости монокристалла КТР, записанные при повороте вокруг оси $b \perp H_0$ на угол $\theta$=(0, 30, 60, 75, 90)°. Можно видеть, что в диапазоне 75°≤$\theta$≤100° в спектрах наблюдается восемь индивидуальных линий, тогда как при других значениях угла $\theta$ наблюдаемое число линий в спектре спонтанно меняется от 4 до 8 без какой-либо видимой закономерности. Этот экспериментальный факт можно отнести к

аномальному поведению ядерного магнетизма, что не имеет пока объяснения.

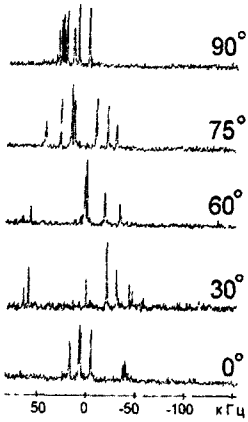



Рис.9. Спектры $^{39}K$ ЯМР монокристалла КТР при вращении его вокруг оси $b \perp H_0$.

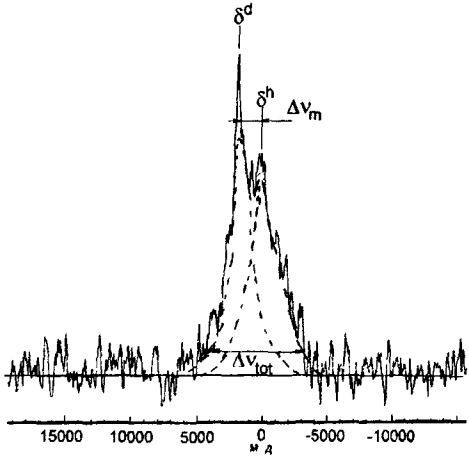



Рис. 10. Экспериментальный спектр $^{39}K$ ЯМР порошка КТР.

На Рис. 10 представлен экспериментальный спектр $^{39}K$ ЯМР поликристаллического образца КТР, полученный при комнатной температуре, форма которого соответствует центральной компоненте квадрупольного триплета, обусловленного квадрупольным эффектом второго порядка. Сателлитные линии триплета не наблюдаются вследствие их размытости, типичной для спектров порошков при большой константе квадрупольного взаимодействия и анизотропии квадрупольного эффекта первого порядка. Экспериментальный спектр $^{39}K$ ЯМР не позволяет различить магнитно-неэквивалентные позиции атомов калия в кристаллической решетке КТР.

Для определения теоретического второго момента ($M_2^T$) и дипольного вклада ($\Delta\nu_{1/2}^T$) в ширину центральной компоненты использован метод Ван Флека [10] с учетом диполь-дипольных взаимодействий $^{39}K$—$^{39}K$, $^{39}K$—$^{31}P$, $^{39}K$—$^{47,49}Ti$ и данных рентгеноструктурного анализа для межатомных расстояний в ближнем окружении атомов калия в монокристалле КТР. Получены значения $M_2^T$=0,038 Гс$^2$, $\Delta\nu_{1/2}^T$ = 87 Гц.

Форма центральной компоненты имеет небольшое дипольное уширение, что использовано для вычисления по методу [10] из параметров экспериментального спектра $^{39}K$ порошка КТР константы квадрупольного взаимодействия QCC, квадрупольного сдвига второго

порядка $\sigma_{qs}^{(2)}$, асимметрии ГЭП $\eta_Q$ и изотропного химического сдвига $\sigma_{iso}$. К таким параметрам, обозначенным на рис.10, относятся: расщепление между максимумами в спектре ($\Delta\nu_m$, Гц), протяженность спектра ($\Delta\nu_{tot}$, Гц), химический сдвиг низкопольного максимума ($\delta^d$, м.д.), химический сдвиг высокопольного максимума ($\delta^h$, м.д.), отношение $R=\Delta\nu_m/\Delta\nu_{tot}$, резонансная частота ($\Delta\nu_0$, МГц) и спин ядра $I$.

При экспериментальных значениях $\Delta\nu_m$ = 25,8кГц, $\Delta\nu_{tot}$ = 123кГц, $\delta^h$=115м.д., R=0,21, $\nu_0$ = 13,99 МГц, $I$=3/2 квадрупольные параметры для порошка КТР принимают значение: $\eta_Q$=1–2R=0.6 при R<0,3

$QCC=10^3(\{4\nu_0\Delta\nu_m/3(a+b\eta_Q+c\ \eta_Q^2)\}*\{(2I(2I-1))^2/(I(I+1)-3/4)\})^{1/2}$=5.2МГц (при $\eta_Q$ >3/7 коэффициенты a=0,4286, b= –0,2857 и c= –0.01429)

$\sigma_{qs}^{(2)}= -3*10^5(QCC^2/\nu_0^2)*\{(I(I+1) - ¾)/(2I(2I-1))^2\}*(1 + \eta_Q^2/3)$= –863м.д.

$\sigma_{iso} = \delta^h + 3*10^6(QCC^2/7\nu_0^2)*\{(I(I+1) - ¾)/(2I(2I-1))^2$ = 5015 м.д.

Из этих параметров обращает на себя внимание большой и положительный сдвиг $\sigma_{iso}$, значительно превышающий известные из немногочисленных публикаций данные для химического сдвига $^{39}K$ в твердых соединениях и растворах. Возможно, главной причиной, определяющей изотропный сдвиг в область слабого поля и большую величину $\sigma_{iso}$, а также сдвиг $\sigma_{qs}^{(2)}$ в спектре порошка КТР, являются статические электрические дипольные моменты, ответственные за сегнетоэлектрические свойства КТР и величину ГЭП в позициях калия.

## Выводы

1. Методом ЯМР $^7Li$ установлено, что в параэлектрической фазе гептагерманата лития $Li_2Ge_7O_{15}$ при вращении кристалла вокруг осей $a\perp H_o$ и $c\perp H_o$ четыре атома лития Li(1-4) магнитно-эквивалентны, а четыре других Li(5-8) распределены по двум равнозаселенным магнитно-неэквивалентным позициям Li(5,6) и Li(7,8). При вращении вокруг оси $b\perp H_o$ число магнитно-неэквивалентных позиций лития удваивается. На основании сопоставления этих результатов с элементами симметрии, связывающими атомы лития в кристаллографических позициях Li(I) и Li(II), сделано отнесение магнитно-неэквивалентных позиций Li(1-4) к Li(I), а Li(5-8) — к Li(II).
2. Показана возможность применения метода ЯМР для исследования сегнетоэлектрических фазовых переходов. Методом ЯМР $^7Li$ найдено, что при $T<T_c$ происходит удвоение числа магнитно-неэквивалентных позиций катионов лития Li(1-4), относящихся к кристаллографической позиции Li(I), тогда как число магнитно-неэквивалентных позиций катионов Li(5-8), относящихся к Li(II), не изменяется. Это позволяет заключить, что в спонтанной поляризации

монокристалла $Li_2Ge_7O_{15}$ участвуют катионы Li(I), занимающие более симметричные позиции в кристаллической решетке.

3. Исследована температурная зависимость скорости спин–решеточной релаксации $^7Li$ в монокристалле $Li_2Ge_7O_{15}$ $(1/T_1)_{эксп}$ при ориентации осей $a \perp H_0$, $b \perp H_0$ и $c \perp H_0$ . Показано, что при T=400K и ориентации осей $b \perp H_0$ и $c \perp H_0$ дипольный вклад составляет <0.8%, а квадрупольный вклад <1.8% от $(1/T_1)_{эксп}$; при T<400K величина этих вкладов в $(1/T_1)_{эксп}$ уменьшается. Вклад в $(1/T_1)$, обусловленный присутствием в монокристалле примесных парамагнитных ионов $(1/T_1)^F \sim T^{1/2}$, экспериментально не наблюдается.
4. Спин-решеточная релаксация в монокристалле $Li_2Ge_7O_{15}$ объяснена в рамках модели спин–фононного взаимодействия. При $T<T_c$ скорость спин–решеточной релаксации $(1/T_1)_{эксп} \sim T^2$ описывается двухфононным $(1/T_1)^{P2} \sim T^2$ взаимодействием, при $T>T_c$ для $(1/T_1)_{эксп} \sim T$ применим механизм однофононного взаимодействия $(1/T_1)^{P1} \sim T$.
5. Методом ЯМР (на ядрах $^{31}P$ и $^{39}K$) исследован монокристалл титанилфосфата калия $KTiOPO_4$ в сегнетоэлектрической фазе при вращении в магнитном поле $H_o$ вокруг кристаллографических осей *a*, *b* и *c*, перпендикулярных $H_o$. Установлены четыре равнозаселенные магнитно–неэквивалентные позиции ядер фосфора P(1)-P(4). Для каждой позиции рассчитаны компоненты тензора экранирования и направляющие косинусы, изотропный химический сдвиг, анизотропия и асимметрия химического сдвига. Сделано отнесение магнитно-неэквивалентных позиций P(1), P(2) и P(3), P(4) к кристаллографически неэквивалентным положениям атомов фосфора в кристаллической решетке P(I) и P(II) соответственно.
6. На основании данных спектров ЯМР $^{39}K$ порошка $KTiOPO_4$ рассчитаны константы квадрупольного взаимодействия, квадрупольный сдвиг второго порядка, асимметрия градиента электрического поля и изотропный химический сдвиг. Величина последнего превышает известные значения химического сдвига в спектрах ЯМР $^{39}K$ соединений калия в твердом состоянии и в растворах. Это согласуется с суперионными свойствами титанилфосфата калия $KTiOPO_4$, определяемыми высокой подвижностью ионов калия, и позволяет заключить, что электронная плотность атомов кислорода фосфорильных групп, окружающих катионы калия, не вносит вклад в величину константы экранирования ядер калия.

**Основные результаты диссертации опубликованы в работах:**


1. А.А. Вашман, Ю.Б. Муравлев, А.М. Вилянский, О.К. Мельников, Е.Г. Ильин. ЯМР квадрупольных ядер $^{7}Li$ сегнетоэлектрического монокристалла $Li_2Ge_7O_{15}$.// Журнал неорганической химии, 1999, т. 44, №11, с. 1894–1904.
2. А.А. Вашман, Е.Г. Ильин, Ю.Б. Муравлев, А.М. Вилянский, О.К. Мельников, Ю.А. Буслаев. Влияние температуры и ориентации монокристалла $Li_2Ge_7O_{15}$ в магнитном поле на спин-решеточную релаксацию квадрупольных ядер $^{7}Li$.// Доклады Академии Наук, 1999, т.368, №3, с. 347–349.
3. Е.Г. Ильин, А.А. Вашман, Ю.Б. Муравлев, А.М. Вилянский, О.К. Мельников, Ю.А. Буслаев. Магнитно-неэквивалентные позиции квадрупольных ядер $^{7}Li$ в монокристалле сегнетоэлектрического $Li_2Ge_7O_{15}$.по данным ЯМР $^{7}Li$. // Доклады Академии Наук, 1999, т.368, №6, с. 781–786.
4. Е. Г. Ильин, А. А. Вашман, Ю. Б. Муравлев, А. М. Вилянский, О. К. Мельников, Ю. А. Буслаев. Расщепление «магнитных» позиций катионов лития(I) сегнетоэлектрического монокристалла $Li_2Ge_7O_{15}$ при переходе в ферроэлектрическую фазу по данным ЯМР $^{7}Li$.// Доклады Академии Наук, 2001, т.380, №4, с.501–505.
5. А.А. Вашман, Ю.Б. Муравлев, А.М. Вилянский, О.К. Мельников, Е.Г. Ильин. ЯМР квадрупольных ядер $^{7}Li$ сегнетоэлектрического монокристалла $Li_2Ge_7O_{15}$.// Тезисы докладов V Международного семинара по магнитному резонансу (спектроскопия и томография). Ростов-на-Дону, 2000г., с. 78.
6. Е.Г. Ильин, А.А. Вашман, Ю.Б. Муравлев, А.М. Вилянский, Л.Д. Исхакова. ЯМР–спектроскопия $^{31}P$ порошка и монокристалла $KTiO(PO_4)$// Деп. ВИНИТИ 28. 02. 2005 № 268–В2005
7. Е.Г. Ильин, А.А. Вашман, Ю.Б. Муравлев, А.М. Вилянский, Л.Д. Исхакова. ЯМР–спектроскопия $^{39}K$ порошка и монокристалла $KTiO(PO_4)$// Деп. ВИНИТИ 28. 02. 2005 № 269–В2005
8. Е.Г. Ильин, А.А. Вашман, Ю.Б. Муравлев, А.М. Вилянский, Л.Д. Исхакова. Исследование сегнетоэлектрического монокристалла $KTiO(PO_4)$ методом ЯМР $^{31}P$.// Доклады Академии Наук, 2006, т.406, №3, с.1–4



***Автор считает своим долгом выразить глубокую признательность и благодарность д.х.н., проф. Вашману А.А., к.ф-м.н. Муравлеву Ю.Б. за помощь в проведении эксперимента и обработке его результатов.***

**Цитируемая литература:**


[1] Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: ИЛ, 1963, с.551
[2] M. Wada and Y. Ishibashi // J. Phys. Soc. Jpn. 1983, v.52, P.193
[3] Bloembergen N.. Parcell E.M., Pound R.V. // Phys. Rev. 1948, V. 73, P.679.
[4] Вашман А.А., Пронин И.С. Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия. М.: Энергоатомиздат, 1986, с.231
[5] Low I.J., Tse D. // Phys. Rev. 1986, V.166, P.1484
[6] De Genne P.S. // J. Phys. Chem. Solids 1958, V.7, P. 345.
[7] Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1972. Т.I.Гл.10. с. 652.
[8] Tordjman I., Masse R., Guitel J.Y. // Z.Kristallogr. 1974. V.139. №2. P.103.
[9] J.K. Han, D.K.Oh, C.H. Lee.// Phys.Rev. B,1997, v.55, №5, p.2687.
[10] G. Engellhard. H. Koller.// Magn. Res. Chem., 1991, v.29, p.941.



Принято к исполнению 23/03/2006
Исполнено 24/03/2006

Заказ № 209
Тираж: 150 экз

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900
Москва, Варшавское ш., 36
(495) 975-78-56
(495) 747-64-70
www.autoreferat.ru

2006A
6608

№ - 6608