

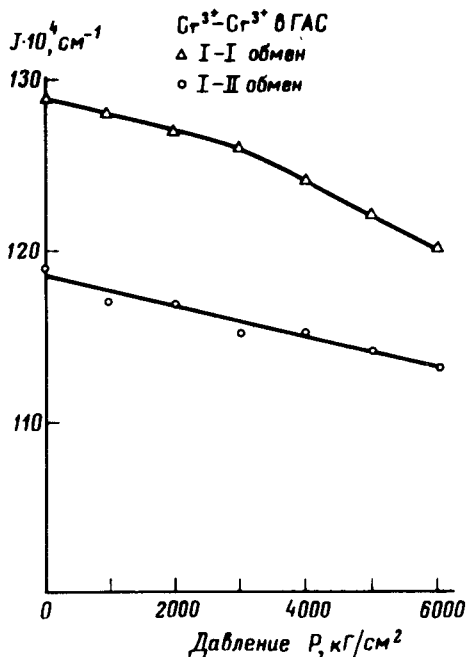
ЗАВИСИМОСТЬ ОБМЕННОГО ИНТЕГРАЛА ОТ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ С ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ

О.Ф.Гатауллин, М.М.Зарипов, Ю.М.Рыжманов

Сообщается о первом наблюдении уменьшения гейзенберговского обмена при наложении на кристалл гидростатического давления.

В настоящей работе приводятся данные по исследованию методом ЭПР влияния сильного, до $10 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{см}^{-2}$, гидростатического давления на гейзенберговский обменный интеграл J для примесных пар $\text{Cr}(\text{III})$ в решетке сегнетоэлектрика гуанидин алюминий сульфатгексагидрат (ГАС). О предварительных результатах было доложено в [1]. На монокристалле ГАС, представляющего собой правильную гексагональную призму [2], в плоскостях параллельно оси C_3 давались срезы. После такой обработки кристалл помещался в замедляющую спираль резонатора специальной приставки, которая монтировалась на спектрометре ЭПР [3]. Поворот спирали во внешнем магнитном поле \vec{H} позволял достаточно точно соориентировать ось $C_3 \parallel \vec{H}$. Для этого случая, согласно [4], проводилась последующая обработка экспериментов, результаты которой представлены на рисунке. Неожиданной особенностью, ранее ненаблюдаемой, явилось то, что с увеличением силы сжатия P кристалла обменный интеграл уменьшается $\partial |J| / \partial P < 0$. (Обмен в ГАС имеет

антиферромагнитную природу [4]). Эффект был аналогичен и для галлиевого изомера и дейтерированных образцов. Напомним, что в работе [5] по исследованию гидростатического давления на обменный интеграл между ионами Ni(II) в решетке фторосиликата цинка сообщалось, что, как для случая $J > 0$ и $J < 0$, имеет место $\partial |J| / \partial P > 0$.



Зависимость обменного интеграла от давления "I" обозначает ион с точечной симметрией C_3 и "II" соответственно, с точечной симметрией C_{3v} [2]

Чтобы понять наши результаты, будем исходить из следующих предпосылок. Исследование параметра обмена J для ряда изоморфных кристаллов ГАС показало, что сверхобмен осуществляется через мостики, которые включают H -связь, причем энергия этой связи влияет на перенос спиновой плотности с одного парамагнитного центра Cr(III) на другой [4, 6]. Гидростатическое давление, деформируя решетку, сближает атомы. Естественно, должно уменьшаться и расстояние между атомами кислорода $O...O$ в H -связях, $R_{O...O} = 2,65 \text{ \AA}$ [2]. Такое смещение в соответствии с [7], сопровождается растяжением связи OH кристаллизационной воды и приводит к тому, что расстояние между нецентральными положениями в двухминимумном потенциале H -связи уменьшается. Таким образом, с увеличением давления протонное туннелирование возрастает, а, следовательно, упорядочение H -связи нарушается. Последнее, приводя к изменению мостика, уменьшает параметр обмена. От-

метим еще два фактора воздействия которых усиливает эффект разупорядочения Н-связи. Это — сильная анизотропия изотермического сжатия кристалла ГАС $\partial e_{zz} / \partial e_{xx} \approx 50$ [8], и энергетические причины, которые приводят к большему искажению (изгибу) Н-связи, чем валентных углов молекулы воды [9].

Замечено, что в диапазоне давлений $7 \div 8 \cdot 10^3$ кг·см⁻² резонансное поглощение сопровождается заметным возрастанием диэлектрических потерь в кристалле. При этом точность оценки J оказалась хуже, чем $\pm 0,0002$ см⁻¹ и на графике рисунка результаты не представлены. Из экспериментов по барической и термической зависимости $J = f(P)$ и $J = f(T)$ [1], а также данных по сжимаемости и тепловому расширению кристалла ГАС [8] следует, что изменение $|J|$, которое наблюдается при нагревании кристалла, почти в четыре раза превышает изменения $|J|$, связанные с деформацией кристалла. При сопоставлении приведенных выше функциональных зависимостей J от внешних воздействий с результатами аналогичных опытов для вектора поляризации \vec{P}_s в кристалле ГАС [10] обнаруживается, что энергия теплового воздействия на параметры, характеризующие определенные физические свойства сегнетоэлектрика ГАС, более эффективна, чем барическое воздействие.

Авторы благодарят А.И.Филлипова за помощь в эксперименте.

Казанский
физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
14 ноября 1977 г.

Литература

- [1] O.F.Gataullin, M.M.Saripov, Yu.M.Ryzhmanov. Beitrage der Tagung HF Spektrome und ihre Anwendung, s 1-4, Leipzig, 1975.
- [2] B.J.B.Schein, E.C.Lingafelter. J.Chem.Phys., 47, 5183, 5190, 1967.
- [3] А.И.Филлипов. ПТЭ, №5, 249, 1975.
- [4] О.Ф.Гатауллин, М.М.Зарипов, Ю.М.Рыжманов. ФТТ, 16, 2070, 1974.
- [5] А.А.Галкин, А.Ю.Кожухарь, Г.А.Цинцадзе. ЖЭФ, 70, 248, 1976; А.Ю.Kozhuhar, G.A.Tsintsadze. Phys. Lett., 55, 175, 1975.
- [6] О.Ф.Гатауллин, М.М.Зарипов, Ю.М.Рыжманов. ФТТ, 19, 83, 1977.
- [7] A.R.Ubbelohde, K.J.Gallagher. Acta Cryst., 8, 719, 1955.
- [8] К.С.Александров, Т.В.Рыжова, Кристаллография, 6, 289, 1961.
- [9] N.D.Damm, P.П.Озеров. Кристаллография, 17, 437, 1972.
- [10] J.Klimowski, K.Holdorna, R.Makawski D.Ozgo. [Zesz. nauk] UAM Fizyka №6, 19, 1972