

ЛОКАЛЬНЫЕ ГРАДИЕНТЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ И БАРЬЕРЫ ЗАТОРМОЖЕННОГО ВРАЩЕНИЯ В КОМПЛЕКСНЫХ ДЕЙТЕРИДАХ ГАЛЛИЯ

Тарасов В.П., Киракосян Г.А., Бакум С.И.

Институт общей и неорганической химии РАН, г.Москва, Россия

Комплексные гидриды галлия MGaH_4 , М-щелочной металл, относятся к ионным соединениям и кристаллизуются в орторомбической сингонии с пр.гр C_{mmm} для NaGaH_4 и P_{nma} для калиевой, рубидиевой и цезиевой солей, $Z=4$ [1]. Кристаллическая решетка сформирована из компактных анионов GaH_4^- и катионов щелочного металла M^+ . Анион GaH_4^- представляет собой искаженный тетраэдр с расстояниями $r(\text{Ga-H}) = 1,497\text{--}1,538\text{Å}$ при практически тетраэдрическом угле $\angle\text{H-Ga-H} = 109,7^\circ$ [2,3]. Искажение аниона зависит от типа катиона и проявляется в значениях градиентов электрических полей (ГЭП) в позициях галлия. Влияние кристаллической решетки на распределение ГЭП отражается в значениях ГЭП в позициях катиона [4]. В настоящей работе сообщаются результаты измерения времени спин-решеточной релаксации изотопов дейтерия (T_1) и параметров квадрупольного взаимодействия (константа квадрупольного взаимодействия (ККВ) C_Q и параметр асимметрии тензора ГЭП η) в позициях дейтерия, галлия и катиона в серии кристаллических комплексных галлогидридов NaGaD_4 , $\text{NaGa}(\text{H}_{2,6}\text{D}_{1,4})$, KGaD_4 , $\text{KGa}(\text{H}_{2,6}\text{D}_{1,4})$, RbGaD_4 , CsGaD_4 . Измерения были проведены в диапазоне 95–375К стационарным и импульсным методом ядерного магнитного резонанса в поляризующих магнитных полях $B_0 = 1,4\text{T}$, $1,88\text{T}$ и $7,04\text{T}$ на изотопах ^2H , ^{23}Na , ^{39}K , ^{87}Rb , ^{133}Cs , $^{69,71}\text{Ga}$. При всех значениях B_0 форма линии ЯМР ^{39}K , ^{87}Rb и $^{69,71}\text{Ga}$ отражает только центральный переход $\pm 1/2$, возмущенный квадрупольными взаимодействиями 2-ого порядка, а форма линии ЯМР ^{23}Na и ^{133}Cs проявляет сателлитный контур за счет квадрупольных взаимодействий 1-ого порядка. Температурное изменение формы линий ЯМР на всех позициях ядер (катион, галлий, дейтерий) свидетельствует о реализации заторможенной реориентации аниона GaD_4^- или $\text{Ga}(\text{H}_{2,6}\text{D}_{1,4})^-$ около центра тяжести по кристаллографически разрешенным позициям водорода/дейтерия. В изученном температурном диапазоне реориентация аниона приводит к полному

усреднение ГЭП в позициях дейтерия и натрия. Температурная эволюция формы линии ЯМР ^2H характеризуется монотонным переходом от характерного для жесткой решетки дублетного контура к узкой одиночной линии, соответствующей изотропной реориентации аниона GaD_4^- . Энергия активации E_a и время корреляции τ_0 реориентаций определены из температурной зависимости $T_1(^2\text{H})$, которая имеет типичный V-образный вид с минимумом. Из значений $T_{1\min}(T)$ вычислены ККВ ^2H для жесткой решетки C_Q^* , которые сопоставлены с соответствующими величинами C_Q , полученными из дублетного контура спектра ЯМР ^2H при $\eta \leq 0,1$. В позициях изотопов галлия и ядер катиона (K, Rb, Cs) значения ККВ не усредняются при вращении аниона, т.к. ни поворот аниона GaD_4^- как целого вокруг собственных осей, ни обмен местами атомов дейтерия не изменяют распределение зарядов вокруг тяжелых атомов. Температурные зависимости ККВ C_Q в позициях галлия и катиона (кроме натрия) слабые ($\sim 1 \times 10^{-4} \text{ град}^{-1}$) и описываются формулой

$$C_Q(T) = C_Q(0) \{1 - kT/8\pi^2 I \nu_1^2\},$$

где $C_Q(0)$ – экстраполированная ККВ к $T \rightarrow 0$, I – момент инерции GaD_4^- , равный $21,4 \times 10^{-40} \text{ г} \times \text{см}^2$, ν_1 – частота либраций $\sim 35 \text{ см}^{-1}$. Для KGaD_4 и RbGaD_4 параметры асимметрии η в позициях галлия и катиона уменьшаются с ростом температуры и имеют практически такую же температурную зависимость, как C_Q . Этот результат свидетельствует о небольшом росте разности компонентов ($q_{xx} - q_{yy}$) тензора ГЭП при изменениях температуры, т.к. $q_{xx} + q_{yy} + q_{zz} = 0$, $\eta = |q_{yy} - q_{xx}|/q_{zz}$, $q_{zz} = hC_Q/e^2Q$. Для CsGaD_4 ориентация компонентов тензора в анионной и катионной позициях сохраняется, т.к. параметр $\eta(^{69,71}\text{Ga})$ растет с повышением температуры за счет понижения C_Q , а $\eta(^{133}\text{Cs})$ остаётся постоянным. Для NaGaD_4 с изменением температуры происходит изменение ориентаций и величин компонентов тензора ГЭП в позициях галлия, что связано со структурным фазовым переходом при 290К. В таблице приведены ККВ C_Q и параметры

асимметрии η , полученные при наиболее низких температурах (100-115K) и активационные параметры E_a и τ_0 реориентационного

движения аниона. Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №03-03-32812)

Соединение комплексного гидрида галлия с катионом щелочного металла	Позиция катиона, M^+ , ККВ, МГц Изотоп C_Q ; η	Позиция аниона GaD_4^- , ККВ (МГц) ^{69}Ga ^{71}Ga η $\pm 0,3$ $\pm 0,3$ $\pm 0,20$	ККВ 2H , кГц C_Q^* C ± 7 ± 2	Энергия активации E_a (кДж/моль) и предэкспоненциальный фактор τ_0 ($\times 10^{-16}$ с) E_a τ_0 $\pm 10\%$ $\pm 40\%$
NaGaD ₄	^{23}Na 0,5 0,44	- - -	89,6 70	34,7 3,1
NaGaH _{2,6} D _{1,4}	-	5,9 3,8 0,50	90,6 67	35,2 2,1
KGaD ₄	^{39}K 0,61 0,5	7,2 4,8 0,46	78,0 60	38,3 24
KGaH _{2,6} D _{1,4}	-	6,9 4,5 0,51	78,0 72	40,6 7,7
RbGaD ₄	^{87}Rb 3,42 0,25	7,4 4,9 0,48	83,8 65	33,5 65
CsGaD ₄	^{133}Cs 0,14 0,1	6,8 4,2 0,38	86,3 76	25,8 140

Литература

1. Ковба Л.М., Горбунов В.Е., Гавричев К.С. // Ж.Неорг.Хим. 1986, т.31(1), с.260
2. Irodova A.V., Somenkov V.A., Bakum S.I., Kuznetsova S.F. // Z.Phys.Chem Neue Folgs, 1989, Bd.163, S.239

3. Бакум С.И., Иродова А.В., Кузнецова С.Ф., Ляховицкая О.И., Нозик Ю.З., Соменков В.А. // Коорд.Хим. 1990, т.16(9), с.1210
4. Тарасов В.П., Киракосян Г.А., Бакум С.И., Шамов А.А. // Ж.Неорг.Хим. 1992, т.37(5), с.1153