

LiKSO₄ 低温相变的核磁共振研究

孟庆安 曹琪娟

(中国科学院物理研究所)

1982年1月19日收到

提 要

研究了 LiKSO₄ 中 ⁷Li 的核磁共振谱与温度及晶体取向的关系。证实了在 $T_c = 195\text{K}$ 存在一个结构相变, 并由实验数据推导出在这一温度以下, 晶体的对称性低于 $P31c$, 每单胞至少含有六个分子式。没有证据说明有一个无公约相存在。测得 181K 的四极耦合常数为 38.9kHz, 不对称因子 $\eta = 0.46$, 电场梯度主轴方向 $\ast$ 与原 c 轴成 11.6° 角。

一、引 言

科学和技术的发展促使人们不断地合成和探索新材料。分子式为 $\text{Me}^I\text{Me}^{II}\text{BX}_4$ (式中 $\text{Me}^I = \text{Na}, \text{Li}$; $\text{Me}^{II} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4, \text{Cs}$, $\text{Me}^I \neq \text{Me}^{II}$; $\text{BX}_4 = \text{BeF}_4, \text{SO}_4, \text{SeO}_4$ 等) 的一系列晶体近年来引起人们的广泛注意, 例如 LiRbSO_4 ^[1,2], CsLiSO_4 ^[3], LiNH_4SO_4 ^[4] 等。LiKSO₄ 也是这系列化合物之一。

早在 1925 年 Bradley^[5] 就测定出 LiKSO₄ 室温下的晶体结构, 如图 1 所示, 其空间群为 $P6_3$, 每单胞有两个分子式。六十年代起, 人们生长出大块单晶, 并对它的一些物理性能进行了测量^[6-8]。

1979 年我们第一次用核磁共振研究了这种单晶^[9], 并测得 ⁷Li 的室温自旋晶格弛豫时间特别长, 约为 2400sec。其四极耦合常数约为 35kHz, 电场梯度主轴与晶体 c 轴重合。之

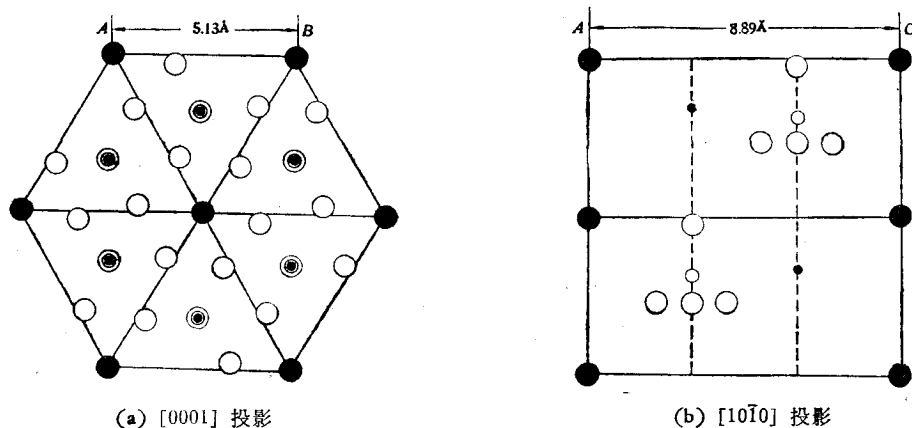


图1 LiKSO₄ 晶体结构图

● 为K原子; ● 为Li原子; ○ 为S原子; ○ 为O原子

后,又发现了它的谱线低温反常^[10].

本文详细地讨论了该晶体的 ^7Li 核磁共振谱与温度及晶体取向的关系,结果表明在 $T = 195\text{K}$ 发生有趣的结构相变.

二、实验结果与分析

众所周知,角量子数 $I > 1/2$ 的核,除磁偶极矩外,还具有电四极矩 Q . 它在晶体中所处位置为非立方对称时,将出现其电四极矩与电场梯度的相互作用. 在足够大的磁场 H_0 中,原子核的 Zeeman 能远大于电四极相互作用,取后者的一级微扰就够精确了. 在本实验条件下,即系如此.

一般来说,电场梯度为一个无迹的对称二阶张量^[11] $\phi_{ij} = \phi_{ji}$ ($i, j = X, Y, Z$). 所以总存在这样一个坐标系 x, y, z , 在其中 ϕ 取对角形式即 $\phi_{ij} = \phi_{ii}\delta_{ij}$, 并可设定 $|\phi_{zz}| \geq |\phi_{yy}| \geq |\phi_{xx}|$. $\eta = (\phi_{xx} - \phi_{yy})/\phi_{zz}$, 称为不对称因子. 这时 $\phi_{xx} = eq$, $\phi_{yy} = -eq(1 - \eta)/2$, $\phi_{zz} = -eq(1 + \eta)/2$.

ϕ 的性质反映了被测核所在晶位的对称性. 当不存在高于 2 次的对称轴时,若将磁场 H_0 加在 z' 方向,测得卫星峰间的距离为 $\Delta\nu_{z'} = k\phi_{zz'}/eq$. 一般来说只要在五个不同的 z' 方向测出卫星峰的裂距,即可求出张量 ϕ , 然后将其对角化,求出电场梯度张量三个主轴的方向,这些方向是 2 次轴的可能方向. 实验中常常依次选取一个坐标轴,比如以 X 方向为转轴,在与之垂直的平面内加外磁场,这时两个卫星峰间的裂距为

$$\Delta\nu_X = A_X + B_X \cos 2(\varphi_X - \delta_X),$$

式中 A_X, B_X, δ_X 是可以由实验曲线定出的常数, φ_X 是从 Y 轴标起的角度. 类似地可以测得 $A_Y, B_Y, \delta_Y; A_Z, B_Z, \delta_Z$. 由此可得

$$\phi_{XX} = -2A_X, \phi_{YY} = -2A_Y, \phi_{ZZ} = -2A_Z = 2(A_X + A_Y),$$

$$\phi_{XY} = B_Z \sin 2\delta_Z, \phi_{XZ} = B_Y \sin 2\delta_Y, \phi_{YZ} = B_X \sin 2\delta_X,$$

所以,通过核磁共振实验能直接测出晶体中被测核处的电场梯度张量. 观测电场梯度张量随温度的变化,可以发现相变.

本实验所用 LiKSO_4 样品¹⁾,是由水溶液法生长的表观完整、无色透明的单晶, c 面是规则的六角形,因而很易判断各晶轴的方向.

核磁共振测量用的仪器是 Bruker 公司生产的 SXP4-100 型脉冲核磁共振谱仪. 磁场由该公司 B-M15 型 15 吋高分辨电磁铁供给,通过核磁锁场仪锁定在 2.114T (Tesla). 射频频率为 35.0200MHz, 磁场和频率的稳定性均优于 10^{-7} . 观测谱宽为 100kHz (采样时间 $5\mu\text{s}$), 为保证整个谱宽范围射频功率的均匀性,脉冲宽度仅用 $1\mu\text{s}$. 单次脉冲的 ^7Li 核磁共振信号的信噪比可优于 40. 样品温度由液氮蒸汽经加热后用 BST100/700 温控仪控制,测量范围为 100K 至室温. 试样用胶固定在样品管底部,样品管固定在带刻度盘的管架上,以此来改变磁场 H_0 与晶体的相对取向. 样品放置方向的准确度为 $\pm 1^\circ$. 实验结果如下:

1) 由本所四室提供.

1. 室温下, ^7Li 核磁共振谱(类同图 2(a)) 表明, 所有 Li 的位置都是等价的, 且电场梯度是轴对称的, 其对称轴与 c 轴平行, 这与晶体结构空间群为 $P6_3$ 及 Li 占有 b 位 (Wyckoff 符号) 即 Li 处有一个平行于 c 轴的 3 次对称轴的结论相一致。

2. 谱线在 195K 附近发生突变, 特别是由低温往上升温时, 变化尤为明显, 如图 2 所示。

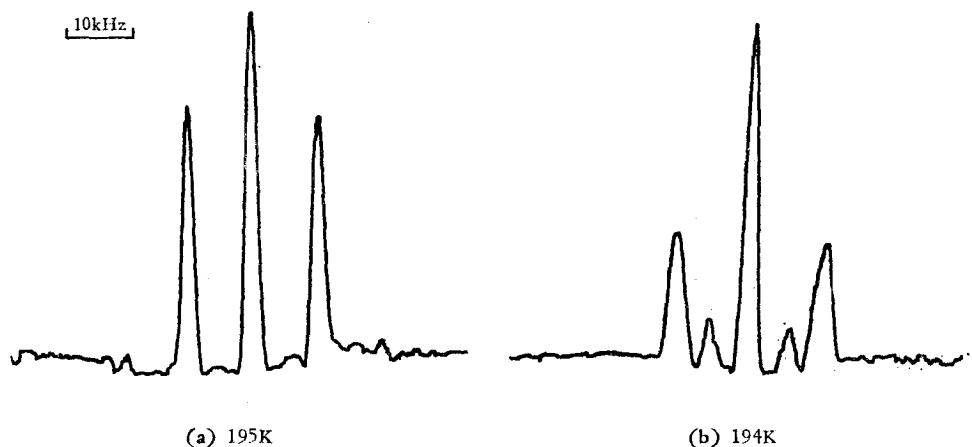


图 2 LiKSO_4 晶体的核磁共振谱 $H_0 // [12\bar{3}0]$

3. 选取 c 轴方向 $[0001]$ 为 Z 向, a 轴方向 $[10\bar{1}0]$ 为 Y 向, $[12\bar{3}0]$ 为 X 向。当晶体绕 Z 轴旋转, 磁场固定在垂直于 Z 轴的平面内, 便会观测到三组卫星峰。温度在 181K, 其裂距与角度 φ_z 的关系如图 3 所示。用计算机拟合实验数据, 可得出 $A_z = -110.5\text{mm}$, $B_z = -58.5\text{mm}$, $\delta_{z_1} = 0^\circ$, $\delta_{z_2} = 60^\circ$, $\delta_{z_3} = 120^\circ$ 。图 4 和图 5 是分别以 X 和 Y 为旋转轴在 181K 温度下的结果。

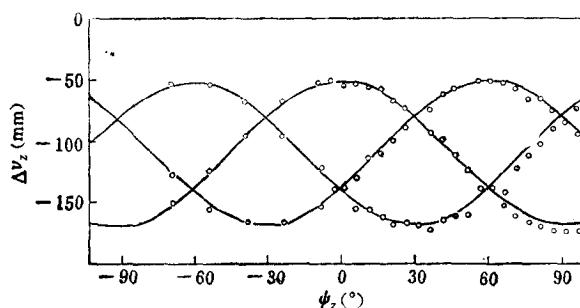


图 3 绕 $Z([0001])$ 转动样品伴线裂距与角度的关系

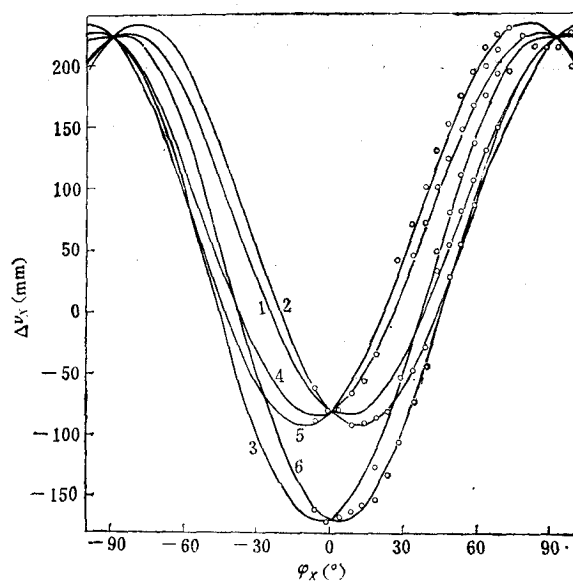
○ 为实验数据点; 实线为理论拟合线

我们发现在某些方向上谱图显示明显的五组卫星峰, 如图 6 所示。经仔细分析, 实际是由六组卫星峰构成。

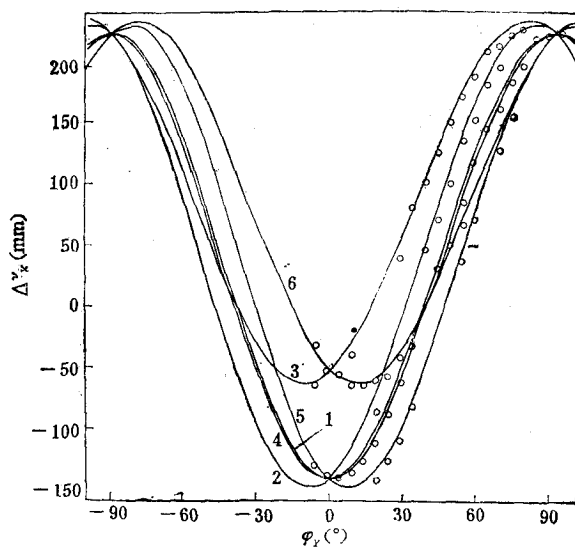
计算机拟合的参数由表 1 给出。

由图 4 及图 5 上曲线 6 的参数可以得到在 XYZ 坐标中, ^7Li 晶位的电场梯度张量¹⁾

1) 严格地说, 本文给出的电场梯度张量的数值, 是四极分裂张量的数值, 与其真正电场梯度张量差了一个常数因子—— ^7Li 的电四极矩 eQ 。

图 4 绕 $X([12\bar{3}0])$ 转动样品伴线裂距与角度关系

○ 为实验数据点；实线为理论拟合线

图 5 绕 $Y([10\bar{1}0])$ 转动样品伴线裂距与角度关系

○ 为实验数据点；实线为理论拟合线

$$\phi(6) = k \begin{pmatrix} -52 & 0 & 55.1 \\ 0 & -169 & -27.4 \\ 55.1 & -27.4 & 221 \end{pmatrix}$$

其中 k 为常数, 等于每毫米为 $1/6\text{kHz}$.

可以证明其余五条曲线对应的电场梯度张量都可由 $\phi(6)$ 经过转动变换得到

$$\phi(n) = \mathbf{R}(n)\phi(6)\mathbf{R}^{-1}(n),$$

式中

$$R(n) = \begin{pmatrix} \cos \frac{n\pi}{3} & \sin \frac{n\pi}{3} & 0 \\ -\sin \frac{n\pi}{3} & \cos \frac{n\pi}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad n = 1, 2, 3, 4, 5.$$

将 $\phi(6)$ 对角化, 可得到 181K 时, 其电场梯度张量的三个主轴分量为

$$\phi_{xx} = -10.4\text{kHz}, \quad \phi_{yy} = -28.5\text{kHz},$$

$$\phi_{zz} = 38.9\text{kHz},$$

不对称因子 η 为 0.46. 在 XYZ 坐标中三个主轴的方向余弦为

$$x = (0.981, 0.048, -0.186),$$

$$y = (-0.035, 0.997, 0.075),$$

$$z = (0.189, -0.067, 0.979).$$

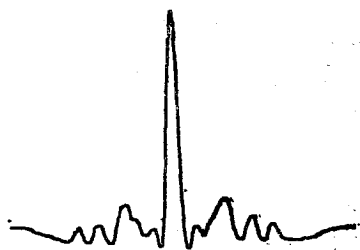


图6 样品绕Y转动, $\varphi_y = 54^\circ$ 的核磁共振谱

表1 卫星峰裂距的实验参数

图 号	曲 线 号	A(mm)	B(mm)	$\delta(^{\circ})$
4	1	69.9	154.9	6.4
	2	69.9	163.1	11.1
	3	26.0	196.9	-4.0
	4	69.9	154.9	-6.4
	5	69.9	163.1	-11.1
	6	26.0	196.9	4.0
5	1	40.6	180.4	0.6
	2	40.6	187.5	-7.9
	3	84.5	147.2	-11.0
	4	40.6	180.4	-0.6
	5	40.6	187.5	7.9
	6	84.5	147.2	11.0

三、讨论与结论

1979年 Sharma^[12] 重新仔细地测量了该晶体的热膨胀系数的温度关系, 首次指出在 -95°C 有一个一级相变, 并观测到 a 向热膨胀系数在 -9°C 附近也存在一个峰值. Brezowski 等人^[13]也观测到在 196K 发生热电系数和介电系数的反常, 并在 250K 附近观测到另一不明显的反常. Bansal 等人^[14]用喇曼散射观测到在 201K (升温时为 242K) 发生相变, 他们认为这是硫酸根 SO_4^{2-} 的旋转而造成的, 其低温相的空间群为 $C_{3v}^1(P31c)$. Holuj 等人^[15]用电子顺磁共振观测到 -90°C 和 -20°C 都有相变发生, 并认为在两个相变温度之间可能是一个无公约相 (incommensurate phase).

在我们的 ^7Li 核磁共振实验中直至 $T_c = 195\text{K}$ (-78°C) 都没有观察到谱线的明显变化, 即观察不到无公约相存在核磁共振谱上应有的反映^[16]. 当 $T = T_c$ 时, ^7Li 核处

的电场梯度由轴对称的突变为非轴对称的。温度低于 T_c 时, 只有连续的数值变化, 没有突变。由于 Li 核处的电场梯度不具有轴对称性, 即不存在高于 2 次轴的对称性, 所以, 195K 以下晶体的对称性必低于 C_{3v} 。应该提及, 我们测得的相变温度与 Breczewski 等人^[13]的结果一致。

由所得到的 181K 的电场梯度方向余弦, 可以看出, 它们不与原室温晶格的任一特殊方向重合, 如 z 轴与 c 轴偏 11.6° 。然而, 在相变前的 c 方向上仍可能存在一个 6 次轴, 把这六个不等价的 Li 位联系起来。另一个有趣的特点是对这六个 Li 离子来说, 在原 c 方向上的电场梯度值保持相等, 即磁场与原 c 向平行时只能测到一组卫星峰。可以得出结论, 相变后 Li 位不复在三次轴上, 且每一单胞最少含有六个分子式。

顺便指出, 文献 [10] 的结果, 是在企图使 c 轴与磁场平行又没有达到完全平行的情况下得到的自由感应衰减信号 (FID), 并作了延迟处理, 又未进行相应的相位校正, 以致得出了所谓的有两个不等价位置的结论。

至于 -20°C 附近的相变, 我们的实验表明, ^7Li 的电场梯度张量在这一相变温度附近没有可以检测出的变化, 甚至自旋晶格弛豫时间 T_1 也无明显变化, 因之, 可以断言在相变前后 Li 的格位对称未变, 且其近邻原子的位置分布亦极少移动。

实验中还发现, 在晶体生长过程中出现的一些自发生长的晶体, 尽管 X 射线衍射证明它们是单相晶体, 其中有些晶体我们却观察不到相变。其原因有待进一步研究。

李永津同志为我们提供了很好的样品。李荫远教授对本工作给予具体的指导并对初稿作了详细校阅。在此一并表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] Y. Shiroishi *et al.*, *J. Phys. Soc. Japan*, **40**(1976), 911.
- [2] A. И. Круглик и др., *Кристаллография*, **24**(1979), 582.
- [3] A. И. Круглик и др., *Докл. Акад. Наук СССР*, **247**(1979), 1384.
- [4] R. K. Shenoy *et al.*, *J. Phys. C(GB)*, **13**(1980), 5429.
- [5] A. J. Bradley, *Phil. Mag.*, **49**(1925), 1225.
- [6] Rinjiro Ando, *J. Phys. Soc. Japan*, **17**(1962), 937.
- [7] Jiro Hiraishi *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **65**(1976), 3821.
- [8] M. Delfino *et al.*, *J. Solid State Chemistry*, **31**(1980), 131.
- [9] 孟庆安等, *科学通报*, **24**(1979), 1016.
- [10] 郭全中、曹琪娟, *物理*, **10**(1981), 475.
- [11] M. H. Cohen and F. Reif, *Solid State Physics*. Vol. 5, p. 321 (Academic Press Inc., 1957).
- [12] D. P. Sharma, *Pramana (India)*, **13**(1979), 223.
- [13] T. Breczewski *et al.*, *Ferroelectrics*, **33**(1980), 9.
- [14] M. L. Bansal *et al.*, *Solid State Commun.*, **36**(1980), 1074.
- [15] F. Holuj and M. Drozdowski, *Ferroelectrics*, **36**(1981), 379.
- [16] R. Blinc, *Physics Reports*, **79**(1981), 331.

NMR STUDIES ON THE LOW TEMPERATURE PHASE TRANSITION IN LiKSO_4

Meng Qing-an Cao Qi-juan

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The dependence of ^7Li NMR spectrum in LiKSO_4 on temperature and crystal orientation has been studied. It is confirmed that there is a structural phase transition at $T_c = 195\text{K}$ below which the crystal symmetry is lower than $P31c$ and its unit cell contains at least six molecular formulae. There is no evidence of the existence of an incommensurate phase. At 181K the quadrupole coupling constant is 38.9 kHz , the asymmetry parameter $\eta = 0.46$, and the principal direction z of the electric field gradient makes an angle of 11.6° with the original c axis.