Изв. АН Армянской ССР, Физика, 7, 128—130 (1972)

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ АЛЮМИНОФТОРИДОВ Li, Rb и Cs

Ф. С. КАРАПЕТЯН, В. Е. АДАМЯН, А. К. ЯГУБЯН
К. А. ТЕР-АРАКЕЛЯН, Г. А. САГРАДЯН

Приводятся результаты исследования температурной зависимости магнитной восприимчивости алюминофторидов—Li_3AlF_6, Pb_6AlF_3, Cs_3AlF_6 в температурном интервале 300—700°К. Показано, что все эти соединения являются диамагнетиками. Проведена оценка венфлековского парамагнетизма в этих соединениях.

Магнитная восприимчивость поликристаллических образцов алюминофторидов Li, Rb и Cs исследовалась в температурном интервале 300—700°К.

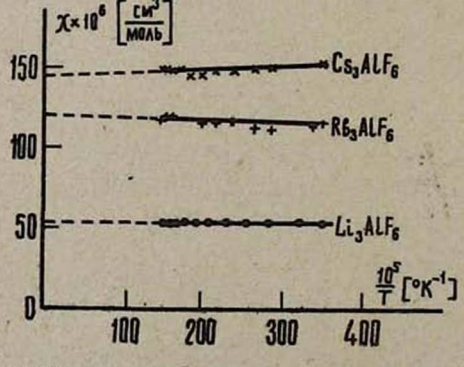
Спектральный анализ показал относительную чистоту исследуемых образцов: Li_3AlF_6 в качестве примесей содержит 0,003% Fe; 0,003% Pb; Rb_3AlF_6 — 0,001% Fe, 0,003% Pb, Cs_3AlF_6 — 0,001 Fe, 0,003 % Pb; 0,0001% Ag.

Рентгенографические исследования, проведенные методом Дебая-Шеррера показали, что исследуемые образцы являются кристаллическими и не принадлежат ни к одной из высших сингоний.

Исходя из соотношения межплоскостных расстояний в кристаллах этих веществ и учитывая отличие ионных радиусов Rb и Cs (2,40 Å и 2,60 Å соответственно) от ионного радиуса Li (1,55 Å) нами сделано предположение, что структуры Rb_3AlF_6 и Cs_3AlF_6 одинаковы и отличаются от структуры Li_3AlF_6.

Исследования температурной зависимости магнитной восприимчивости проводились методом Фарадея на установке, подобной описанной в работе [1], в температурном интервале 300—700°К. Погрешность измерения магнитной восприимчивости составляет 0,5%.

Зависимость молярной магнитной восприимчивости от обратной температуры приведена на рисунке.



Зависимость магнитной восприимчивости от обратной температуры для алюминофторидов Li, Rb и Cs.

Из рисунка видно, что все исследованные образцы, как и следовало ожидать, являются диамагнетиками (Li^+, Rb^+, Cs^+, Al^{+++}, F^- имеют замкнутые электронные оболочки). Значения молярной магнитной восприимчивости χ_μ этих веществ, полученных путем экстраполяции к бесконечно большой температуре (для исключения влияния парамагнитных примесей), равны, для Li_3AlF_6 — $-54{,}02\cdot10^{-6}$ *см³ моль⁻¹*; Rb_3AlF_6 — $-121{,}85\cdot10^{-6}$ *см³ моль⁻¹*; Cs_3AlF_6 — $-145{,}70\cdot10^{-6}$ *см³ моль⁻¹*.

По сумме магнитных восприимчивостей отдельных ионов (правило Паскаля) рассчитана магнитная восприимчивость соединений — $\chi_\mu^{расч}$.

Для этих алюминофторидов получены следующие значения: $Li_3AlF_6 = -69{,}8\cdot10^{-6}$ *см³ моль⁻¹*; $Rb_3AlF_6 = -128{,}0\cdot10^{-6}$ *см³ моль⁻¹*; $Cs_3AlF_6 = -161{,}0\cdot10^{-6}$ *см³ моль⁻¹* (значения диамагнитной восприимчивости ионов взяты из [2]).

Пониженные значения измеренных абсолютных магнитных восприимчивостей этих веществ по отношению к рассчитанным, по-видимому, связаны с ванфлековским парамагнетизмом. Благодаря силам взаимодействия в кристалле ион деформируется, в результате чего нарушается сферическая симметрия электронных оболочек, что приводит к возникновению добавочного парамагнетизма, который как показал Ван Флек [3], не зависит от температуры.

Ванфлековский парамагнетизм накладывается на диамагнетизм ионов, так что для восприимчивости соединения можно написать

$$\chi = \chi_g + \chi_{вф},$$

где χ — измеренное значение магнитной восприимчивости,

χ_g — диамагнитная часть восприимчивости вещества,

$\chi_{вф}$ — ванфлековская парамагнитная восприимчивость.

Для исследуемых веществ получаются следующие величины $\chi_{вф}$.

$$Li_3AlF_6 - \chi_{вф} = 15{,}78\cdot10^{-6}\ \frac{см^2}{моль},$$

$$Rb_3AlF_6 - \chi_{вф} = 6{,}15\cdot10^{-6}\ \frac{см^3}{моль},$$

$$Cs_3AlF_6 - \chi_{вф} = 15{,}30\cdot10^{-6}\ \frac{см^3}{моль}.$$

Ванфлековская часть магнитной восприимчивости $\chi_{вф}$ у Cs_3AlF_6 больше, чем у Rb_3AlF_6, что, по-видимому, связано с увеличением ионного радиуса Cs^+ и большей его деформацией в кристаллической решетке по сравнению с ионом Rb^+ при предполагаемой одинаковой структуре этих веществ.

Ереванский государственный университет

Поступила 17.IX.1971

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. Е. Адамян, А. В. Голубков, Г. М. Логинов, В. Н. Федоров*, ФТТ, 7, 3372 (1965).
2. *П. Селвуд*, Магнетохимия, И.Л., М, (1958).
3. *J. H. Van Vleck*, Theory of Electric and Magnetic Susceptilities, Qxford (1932).

Li-Ի, *Rb*-Ի ԵՎ *Cs*-Ի ԱԼՅՈՒՄԻՆԱՖՏՈՐԻԴՆԵՐԻ ՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ ԸՆԿԱԼՈՒԹՅԱՆ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԿԱԽՈՒՄԸ

Ֆ. Ս. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Վ. Ե. ԱԴԱՄՅԱՆ, Հ. Կ. ՅԱՂՈՒԲՅԱՆ,
Կ. Ա. ՏԵՐ-ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Գ. Ա. ՍԱՀՐԱԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է Li-*ի*, Rb-*ի և* Cs-*ի ալյումինաֆտորիդների մագնիսական ընկալության կախումը ջերմաստիճանից, 300°—700° K ջերմաստիճանային միջակայքում։*

Ցույց է տրված, որ այդ նյութերը դիամագնետիկներ են և գնահատված է նրանց Վան-Ֆլեկյան պարամագնիսական ընկալության արժեքը։

TEMPERATURE DEPENDANCE OF THE MAGNETIC SUSCEPTIBILITIES OF Li, Rb and Cs ALLUMINOFTORIDS

F. S. KARAPETIAN, V. E. ADAMIAN, H. K. YAGUBIAN,
K. A. TER-ARAKELIAN, G. A. SAHRADIAN

The temperature dependance of magnetic susceptibilities of Li_3AlF_6, Rb_3AlF_6 and Gs_3AlF_6 in an interval of 300—700°K is investigated.

These compounds are shown to be diamagnetic substances.