Изв. АН Армянской ССР, Физика, 10, 472—478 (1975)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРА РАСЩЕПЛЕНИЯ В НУЛЕВОМ ПОЛЕ И СВЕРХТОНКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПАРАМАГНИТНЫХ ИОНОВ С ПОЛУЦЕЛЫМ СПИНОМ $S \geqslant {}^3/_2$ В СИЛЬНОМ АКСИАЛЬНОМ КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛЕ

О. С. ТОРОСЯН

Предложен метод определения параметра расщепления в нулевом магнитном поле на одной частоте для парамагнитных ионов с полуцелым спином $S \geqslant {}^3/_2$ в сильном аксиальном кристаллическом поле. Показано, что для определения параметра расщепления в нулевом поле в этом случае следует использовать значение $g_{\text{эфф.}}(\theta)$ при угле $\theta = \theta_m$, где $\cos^2\theta_m = \dfrac{m^2}{2+m^2}$,

$$m = \left[S(S+1) + \frac{1}{4} \right]^{1/2}.$$

Исследована также угловая зависимость сверхтонкого взаимодействия. В первом порядке теории возмущений получено выражение для угловой зависимости сверхтонкого расщепления. Показано, что анизотропия сверхтонкого расщепления при изотропной константе сверхтонкого взаимодействия обусловлена большим расщеплением в нулевом поле.

Определение параметра расщепления в нулевом магнитном поле (РНП) $2D$ для парамагнитных ионов с полуцелым спином $S \geqslant \dfrac{3}{2}$ в случае, когда аксиальное кристаллическое поле лигандов много больше зеемановского расщепления, связано с трудностями вследствие отсутствия тонкой структуры в спектрах парамагнитного резонанса. Экспериментальное определение $2D$ в этом случае основывается на теории эффективных g-факторов, развитой в работах [1, 2], согласно которой определение $2D$ (а также $g_\perp$) сводится к измерению $g_{\text{эфф.}}(90°)$ на двух разных частотах. Однако недавно в работе [3] для ионов с $S = \dfrac{3}{2}$ предложен метод определения $2D$ и $g_\perp$ на одной частоте, заключающийся в использовании значений $g_{\text{эфф.}}(\theta)$ при $\theta = 35°16' \left(\cos^2\theta = \dfrac{2}{3}\right)$ и $90°$. В работах [3, 4] исследовано также сверхтонкое расщепление в спектрах ЭПР ионов Mo^{3+}, в корунде и иттрий-алюминиевом гранате (ИАГ), которое оказывается анизотропным, хотя и измеренная константа сверхтонкого взаимодействия (СТВ) почти изотропна. Показано, что такая анизотропия обусловлена большим РНП, и методом теории возмущений получено выражение для угловой зависимости сверхтонкого расщепления, хорошо совпадающее с экспериментально наблюдаемой.

Настоящая работа является прямым обобщением метода определения $2D$ и $g_\perp$ на одной частоте для парамагнитных ионов с любым полуцелым значением спина $S \geqslant \dfrac{3}{2}$ в случае сильного аксиального кристаллического поля. Теоретически исследуется также угловая зависимость СТВ с любым $S \geqslant \frac{3}{2}$ и $I \geqslant \frac{1}{2}$. Полученные выражения в случае $S=\frac{3}{2}$ совпадают с результатами работ [3, 4].

Предположим, что спектры электронного парамагнитного резонанса примесных ионов описываются аксиально-симметричным спин-гамильтонианом вида

$$H = D\left(S_z^2 - \frac{1}{4}\right) + g_{\parallel}\beta H S_z \cos\theta + g_{\perp}\beta H S_x \sin\theta + $$
$$+ A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp}(S_x I_x + S_y I_y), \qquad (1)$$
$$S \geqslant \frac{3}{2}, \quad I \geqslant \frac{1}{2}.$$

Здесь кристаллическая ось аксиальной симметрии принята за ось z квантования электронного спина, θ — угол между направлением внешнего магнитного поля H и осью z, причем считается, что поле H лежит в плоскости xz (это допущение не нарушает общности вследствие аксиальной симметрии гамильтониана).

Для определенности все параметры спин-гамильтониана будем считать положительными. Пока сверхтонкое взаимодействие не будем учитывать. Тогда уровни энергии гамильтониана (1) при отсутствии магнитного поля $(H=0)$ представляют собой $S+\frac{1}{2}$ крамерсовых дублета, причем дублеты $\left|S_z = \pm\frac{1}{2}\right\rangle$ и $\left|S_z = \pm\frac{3}{2}\right\rangle$ отделены энергетическим интервалом $2D$. В случае сильного кристаллического поля, когда эта величина много больше зеемановского расщепления, $2D \gg g\beta H$, энергетические уровни гамильтониана (1) можно найти методом теории возмущений [2].

Для дублета $\left|S_z = \pm\frac{1}{2}\right\rangle$ в третьем порядке по зеемановскому взаимодействию получается

$$E_{\pm\frac{1}{2}} = \pm\frac{1}{2} g\beta H \pm \frac{3n^2}{8}\frac{g_{\parallel}^2 (g_{\perp}\beta H)^3}{g g_{\perp}(2D)^2}\sin^2\theta\cos^2\theta \mp \frac{n^2}{8}\frac{g(g_{\perp}\beta H)^3}{g_{\perp}(2D)^2}\sin^2\theta, \qquad (2)$$

где

$$g = (g_{\parallel}^2\cos^2\theta + m^2 g_{\perp}^2\sin^2\theta)^{1/2}, \quad m = \left[S(S+1) + \frac{1}{4}\right]^{1/2},$$
$$n = \left[S(S+1) - \frac{3}{4}\right]^{1/2}. \qquad (3)$$

Здесь поправки второго порядка опущены, так как они одинаково смещают уровни $\left|S_z = \pm\frac{1}{2}\right\rangle$ и, следовательно, не могут влиять на резонансный спектр.

Для эффективного g-фактора, определяемого из условия $g_{\text{эфф.}}\beta H = E_{+\frac{1}{2}} - E_{-\frac{1}{2}}$, используя (2), нетрудно получить

$$g_{\text{эфф.}}(\theta) = g\left\{1 - \frac{n^2}{4}\left(\frac{g_\perp \beta H}{2D}\right)^2 \sin^2\theta\left[1 - \frac{3g_\parallel^2 \cos^2\theta}{g^2}\right]\right\}, \tag{4}$$

откуда

$$g_{\text{эфф.}}(0^\circ) = g_\parallel, \quad g_{\text{эфф.}}(90^\circ) = mg_\perp\left[1 - \frac{n^2}{4}\left(\frac{g_\perp \beta H}{2D}\right)^2\right]. \tag{5}$$

Если экспериментально измерять $g_{\text{эфф.}}(90^\circ)$ при двух разных частотах, то из уравнения (5) можно определить $g_\perp$ и $2D$. Однако $g_\perp$ и $2D$ можно определить и на одной частоте ν, если заметить, что в уравнении (4) при значении угла θ, равном θ_m, где

$$\cos^2\theta_m = \frac{m^2}{2+m^2}, \tag{6}$$

вторым членом в фигурных скобках можно пренебречь (он строго равен нулю при $\theta = \theta_m$, если положить $g_\parallel = g_\perp$) и будем иметь

$$g_{\text{эфф.}}(\theta_m) = \frac{m^2}{2+m^2}\left(g_\parallel^2 + 2g_\perp^2\right). \tag{7}$$

Определив отсюда $g_\perp$, из уравнения (5) можно найти $2D$.

Для величины пренебрегаемого члена $\Delta g_{\text{эфф.}}(\theta_m)$ в уравнении (7) справедлива следующая оценка:

$$|\Delta g_{\text{эфф.}}(\theta_m)| \approx \frac{2}{9}\left[\frac{3n^4}{m^2(2+m^2)}\right]^{1/2}\left(\frac{\nu}{2D}\right)^2 |g_\parallel - g_\perp|. \tag{8}$$

Так как $\left(\frac{\nu}{2D}\right) \ll 1$, а для систем с $S \geqslant \frac{3}{2}$ $g_\parallel$ и $g_\perp$ мало отличаются друг от друга, то $\Delta g_{\text{эфф.}}(\theta_m)$ обычно оказывается много меньше экспериментально допускаемой ошибки в измерении $g_{\text{эфф.}}(\theta_m)$ (см. [3]). Заметим, что оценка (8) слабо зависит от S. Если в формулах (6)—(8) положить $S = \frac{3}{2}$ и, следовательно, $m = 2$, $n = \sqrt{3}$, то они совпадут с соответствующими выражениями работы [3]. Для случая $S = \frac{5}{2}$ и $\frac{7}{2}$ ($m = 3$ и 4 соответственно) из (6) будем иметь $\cos^2\theta_3 = \frac{9}{11}$ ($\theta_3 = 25°14'$) и $\cos^2\theta_4 = 8/9$ ($\theta_4 = 19°28'$).

Перейдем теперь к учету сверхтонкого взаимодействия в гамильтониане (1). Считая энергию сверхтонкого взаимодействия много меньше зеемановской, поправки к энергетическим уровням (2) от сверхтонкого взаимодействия будем находить методом теории возмущений, рассматривая СТВ как возмущение к зеемановскому. В этом случае, следовательно, в первую очередь следует диагонализировать зеемановское взаимодействие.

Ограничиваясь диагонализацией зеемановского взаимодействия в гамильтониане (1) в первом порядке, для нахождения поправок от СТВ удобно вместо гамильтониана (1) ввести для дублета $\left| S_z = \pm \frac{1}{2} \right\rangle$ эффективный гамильтониан $\widetilde{H}$ со спином $\widetilde{S} = \frac{1}{2}$

$$\widetilde{H} = \widetilde{g}_{\parallel} \beta H \widetilde{S}_z \cos\theta + g_{\perp} \beta H \widetilde{S}_x \sin\theta + \widetilde{A}_{\parallel} \widetilde{S}_z I_z + \widetilde{A}_{\perp} (\widetilde{S}_x I_x + \widetilde{S}_y I_y). \qquad (1')$$

Потребовав, чтобы все матричные элементы зеемановского и сверхтонкого взаимодействий в гамильтониане (1) в пределах дублета $\left| S_z = \pm \frac{1}{2} \right\rangle$ были равны соответствующим матричным элементам гамильтониана (1′) для дублета $\left| \widetilde{S}_z = \pm \frac{1}{2} \right\rangle$, получим

$$\widetilde{g}_{\parallel} = g_{\parallel}, \quad \widetilde{g}_{\perp} = m g_{\perp}, \quad \widetilde{A}_{\parallel} = A_{\parallel}, \quad \widetilde{A}_{\perp} = m A_{\perp}.$$

Для применения теории возмущений в (1′) воспользуемся методом диагонализации, развитым в [5], согласно которому зеемановское взаимодействие диагонализируем путем перехода к новым координатным осям (x_e, y_e, z_e) для электронного спина поворотом координатной системы (x, y, z) на угол φ вокруг оси y (рис. 1)

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{\widetilde{g}_{\perp}}{\widetilde{g}_{\parallel}} \operatorname{tg}\theta = \frac{m g_{\perp}}{g_{\parallel}} \operatorname{tg}\theta.$$

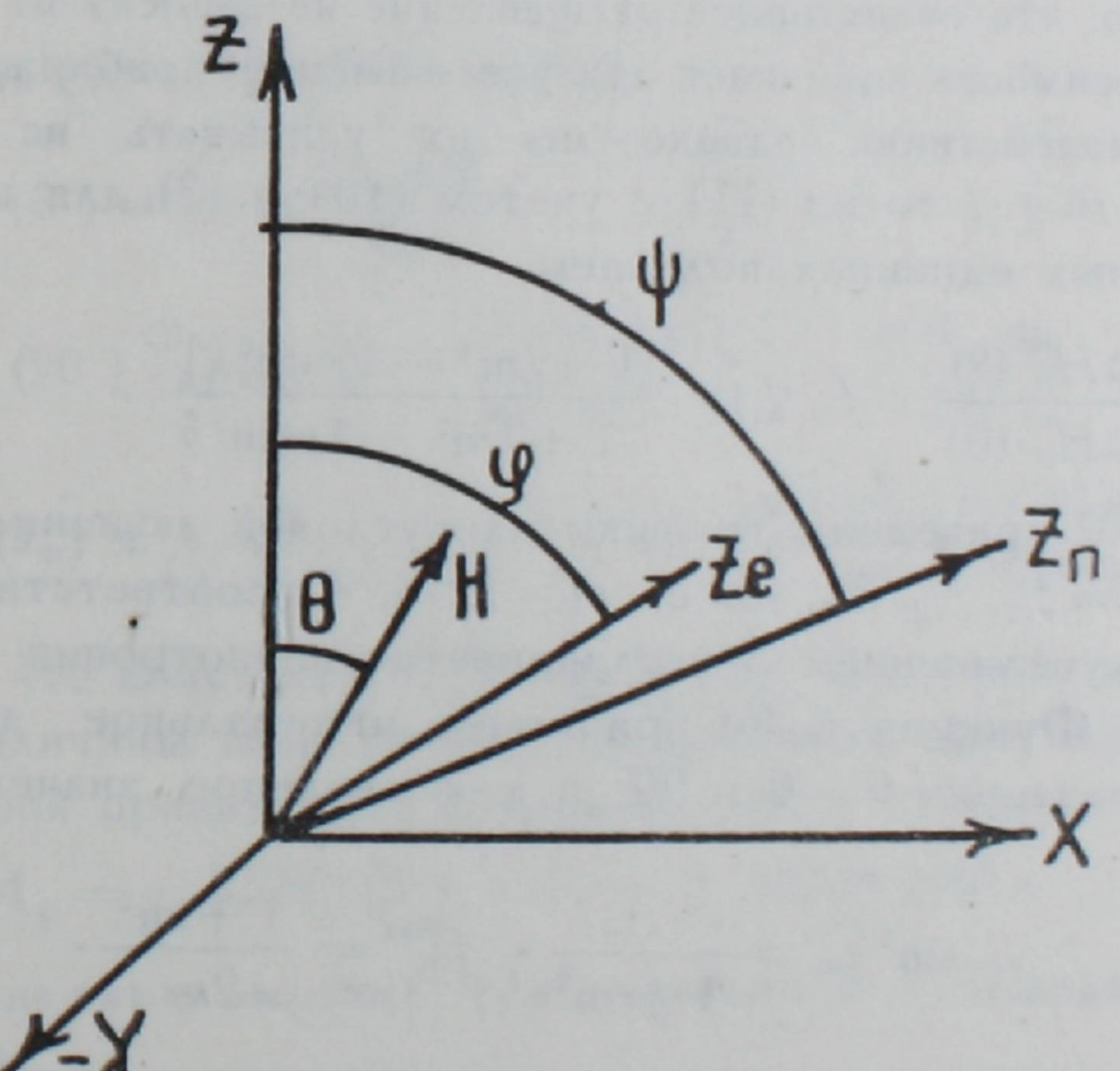

Рис. 1. Ориентация магнитного поля H и осей квантования электронного спина (z_e) и ядерного спина (z_n) в представлении $\widetilde{S} = {}^1/_2$.

Далее диагонализируется сверхтонкое взаимодействие путем перехода к координатным осям (x_n, y_n, z_n) для ядерного спина (отличным от осей (x_e, y_e, z_e)) поворотом координатных осей (x, y, z) на угол ψ вокруг оси y (рис. 1)

$$\operatorname{tg}\psi = \frac{\widetilde{A}_\perp \widetilde{g}_\perp}{\widetilde{A}_\parallel \widetilde{g}_\parallel} \operatorname{tg}\theta = \frac{m^2 A_\perp g_\perp}{A_\parallel g_\parallel} \operatorname{tg}\theta.$$

Таким образом, в первом приближении по СТВ для состояний $\left(\pm\frac{1}{2}, m_I\right)$, где $m_I = -I, -I+1, \cdots I$, получаем

$$E^{\text{св}}_{\left(\pm\frac{1}{2}, m_I\right)} = \pm\frac{1}{2} A_m m_I, \tag{9}$$

$$A_m = \frac{1}{g}\left(g_\parallel^2 A_\parallel^2 \cos^2\theta + m^4 g_\perp^2 A_\perp^2 \sin^2\theta\right)^{1/2}. \tag{10}$$

Для величины сверхтонкого расщепления ΔH_p^m, представляющего собой расстояние между соседними компонентами сверхтонкой структуры, из (2) и (9), пренебрегая членами третьего порядка по зеемановскому взаимодействию, дающими малый вклад в величину сверхтонкого расщепления $\left(\text{порядка} \left(\frac{A_m}{g\beta}\right)\left(\frac{\nu}{2D}\right)^2\right)$, имеем

$$\Delta H_p^m = \frac{A_m}{g\beta}. \tag{11}$$

Из (11) видно, что сверхтонкое расщепление не зависит от ядерного спина; такая зависимость возникает при учете высших приближений по сверхтонкому взаимодействию, однако мы их учитывать не будем. Если $A_\parallel = A_\perp$, $g_\parallel = g_\perp$, то из (11) с учетом (10) и (3) для величины ΔH_p^m в относительных единицах получаем

$$\frac{\Delta H_p^m(\theta)}{\Delta H_p^m(0)} \equiv f_m(\theta) = \frac{\left[1 + (m^4 - 1)\sin^2\theta\right]^{1/2}}{1 + (m^2 - 1)\sin^2\theta}. \tag{12}$$

На рис. 2 приведены графики для угловой зависимости $f_m(\theta)$ при значениях $S = {}^3/_2, {}^5/_2, {}^7/_2$, т. е. $m = 2, 3, 4$ соответственно, откуда видно, что с увеличением S увеличивается анизотропия сверхтонкого расщепления. Функция $f_m(\theta)$ принимает минимальное значение, равное 1, при значениях $\theta = 0$ и 90° и максимальное значение $f_m^{\max}$ при $\theta = \theta_m^*$, где

$$\sin^2\theta_m^* = \frac{1}{1+m^2}, \quad f_m^{\max} = \frac{1+m^2}{2m}.$$

Такое анизотропное сверхтонкое расщепление в спектрах ЭПР действительно было наблюдено экспериментально для ионов Mo^{3+} в корунде и ИАГ [3, 4]. В настоящее время, насколько нам известно, нет экспериментальных данных, относящихся к ионам со спином $S > {}^3/_2$.

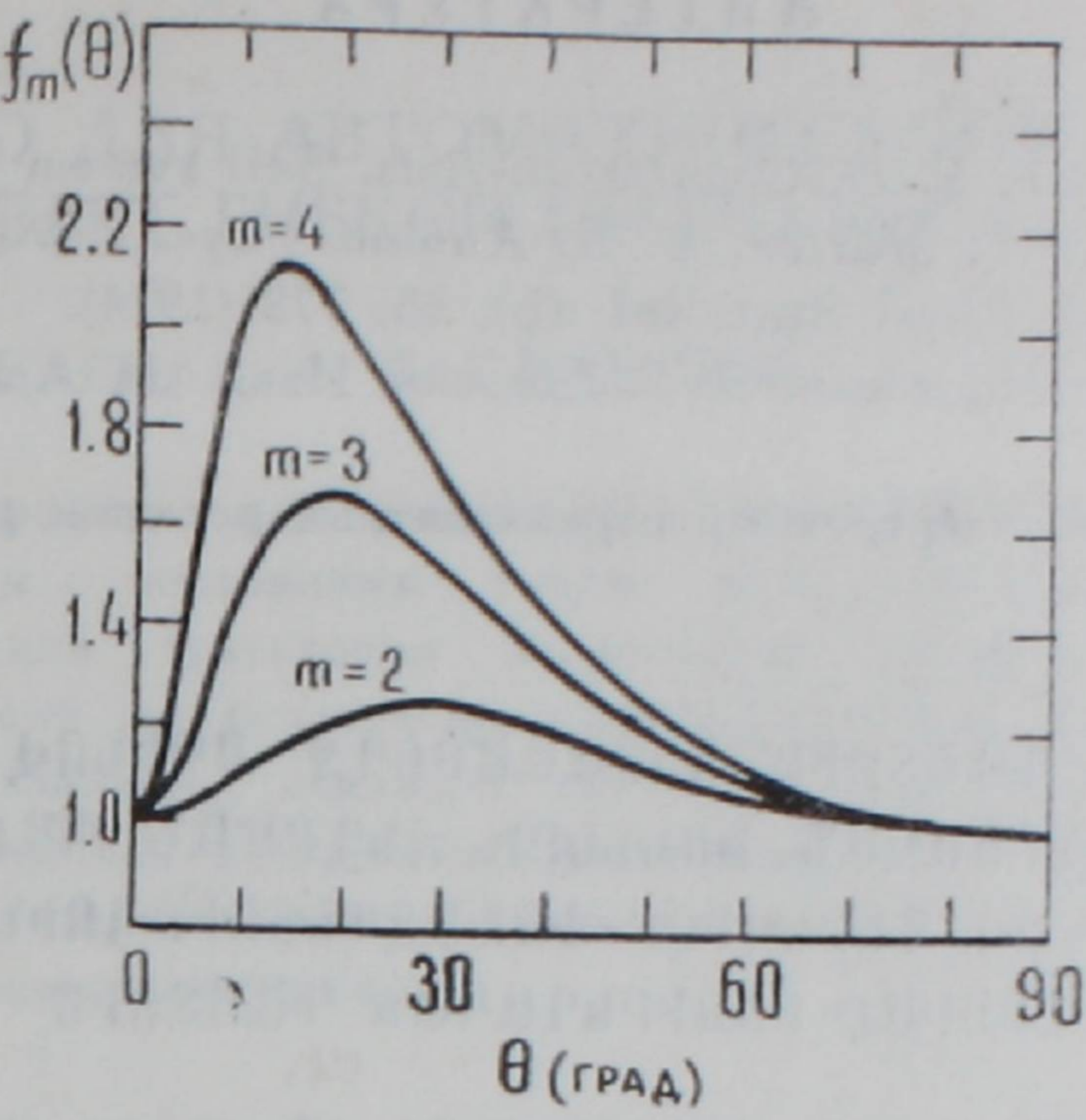

Рис. 2. Угловая зависимость величины сверхтонкого расщепления при значениях m, равных 2, 3 и 4 ($S={}^3/_2$, ${}^5/_2$ и ${}^7/_2$ соответственно).

Отметим, что $2D$ и g-факторы можно определить из измерений $g_{\text{эфф.}}^{m_\text{I}}(\theta)$ сверхтонких компонент для переходов

$$\left(+\frac{1}{2},\ m_\text{I}\right)-\left(-\frac{1}{2},\ m_\text{I}\right)$$

аналогично (4). Действительно, из (2) и (9) нетрудно получить

$$g_{\text{эфф.}}^{m_\text{I}}(\theta)=g_{\text{эфф.}}(\theta)+\frac{A_m\,m_\text{I}}{\beta H}, \tag{13}$$

откуда, учитывая (5)—(7) и (10), имеем

$$g_{\text{эфф.}}^{m_\text{I}}(0^\circ)=g_\parallel+\frac{A_\parallel\,m_\text{I}}{\beta H},$$

$$g_{\text{эфф.}}^{m_\text{I}}(90^\circ)=mg_\perp\left|1-\frac{n^2}{4}\left(\frac{g_\perp\beta H}{2D}\right)^2\right|+\frac{mA_\perp\,m_\text{I}}{\beta H},$$

$$g_{\text{эфф.}}^{m_\text{I}}(\theta_m)=\frac{m}{(2+m^2)^{1/2}}(g_\parallel^2+2g_\perp^2)^{1/2}+\frac{(g_\parallel^2\,A_\parallel^2+2m^2\,g_\perp^2\,A_\perp^2)^{1/2}}{(g_\parallel^2+2\,g_\perp^2)^{1/2}\beta H}.$$

Отметим, что константы СТВ $A_\parallel$ и $A_\perp$, как видно из (11), определяются из величины сверхтонкого расщепления при параллельной и перпендикулярной ориентациях магнитного поля относительно оси z:

$$A_\parallel=g_\parallel\,\beta\Delta H_p^m(0^\circ),\quad A_\perp=g_\perp\,\beta\Delta H_p^m(90^\circ).$$

В заключение автор выражает благодарность Э. Г. Шарояну за полезные обсуждения.

Институт физических исследований
АН АрмССР

Поступила 29.II.1975

ЛИТЕРАТУРА

1. *J. F. Geusic, M. Peter, E. O. Schultz-du-Bois.* Bell system Tech. J., 38, 291 (1959)
2. *E. S. Kirkpatrick, K. A. Müller, R. S. Rubins.* Phys. Rev., 135A, 86 (1964).
3. *E. G. Sharoyan* et al. Phys. Stat. sol. (b), 65, 773 (1974).
4. *О. С. Торосян, Э. А. Маркосян, Э. Г. Шароян.* Изв. АН АрмССР, Физика, 9, 434 (1974).
5. *А. Абрагам, Б. Блини.* Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, Изд. Мир, М., 1972, том 1.

ԶԵՐՈՅԱԿԱՆ ԴԱՇՏՈՒՄ ԿԻՍԱԱՄԲՈՂՋ ՍՊԻՆՈՎ ($S \geqslant 3/2$) ՊԱՐԱՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ ԻՈՆՆԵՐԻ ՃԵՂՔՄԱՆ ՊԱՐԱՄԵՏՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԵՎ ԳԵՐՆՈՒՐԲ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՈՒԺԵՂ ԱՔՍԻԱԼ ԲՅՈՒՐԵՂԱԿԱՆ ԴԱՇՏՈՒՄ

Հ. Ս. ԹՈՐՈՍՅԱՆ

Առաջարկված է մեկ հաճախականությամբ, ուժեղ աքսիալ բյուրեղական դաշտում կիսաամբողջ $S \geqslant 3/2$ *սպինով պարամագնիսական իոնների զերոյական մագնիսական դաշտում ճեղքման պարամետրի որոշման մեթոդ։ Ցույց է տրված, որ այս դեպքում զերոյական դաշտում ճեղքման պարամետրի որոշման համար պետք է օգտագործել* $g_{էֆֆ}(\theta)$*-ի արժեքը* $\theta = \theta_m$ *անկյան դեպքում, որտեղ* $\cos^2\theta_m = \frac{m^2}{2+m^2}$, $m = \left[S(S+1) + \frac{1}{4}\right]^{1/2}$ *։ Ուսումնասիրված է նաև գերնուրբ փոխազդեցության անկյունային կախումը։ Խոտորումների տեսության առաջին կարգում ստացված է գերնուրբ ճեղքման անկյունային կախման արտահայտությունը։ Ցույց է տրված, որ գերնուրբ ճեղքման անիզոտրոպիան՝ գերնուրբ փոխազդեցության իզոտրոպ հաստատունի դեպքում, պայմանավորված է զերոյական դաշտում ճեղքման մեծ արժեքով։*

THE DETERMINATION OF ZERO-FIELD SPLITTING PARAMETER AND HYPERFINE INTERACTION OF PARAMAGNETIC IONS OF HALF-INTEGRAL SPIN $S \geqslant 3/2$ IN A STRONG AXIAL GRYSTALLINE FIELD

O. S. TOROSYAN

The method of the determination of a splitting parameter in zero magnetic field for paramagnetic ions of half-integral spin $S \geqslant 3/2$ in a strong axial crystalline field at a single frequency is proposed. It is shown that to determine the splitting parameter in zero field one may use the value of $g_{\text{eff}}(\theta)$ at $\theta = \theta_m$, where $\cos^2\theta_m = \frac{m^2}{2+m^2}$, $m = [S(S+1) + 1/4)]^{1/2}$. The angular dependence of hyperfine interaction is also investigated. In the first order of perturbation theory the expression for the angular dependence of hyperfine splitting is obtained. It is shown that the anisotropy of the hyperfine splitting at the isotropic constant of hyperfine interaction is due to the large splitting in the zero field.