

# УГЛОВАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУБЛЕТНОГО ЭПР-СПЕКТРА ИОНОВ С $S = 3/2$ , $I \geq 1/2$ В СИЛЬНОМ АКСИАЛЬНОМ КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛЕ

А. А. МИРЗАХАНИЯН, А. К. ПЕТРОСЯН

На основе теории возмущений рассчитана угловая зависимость уровней энергии дублета  $|\pm 3/2\rangle$  ионов с  $S = 3/2$ ,  $I \geq 1/2$  в сильном аксиальном кристаллическом поле. Показано, что большие расщепления в нулевом поле между крамерсовыми дублетами приводят к анизотропии резонансных магнитных полей и сверхтонкого расщепления междублетных переходов. Получено хорошее согласие результатов расчета с экспериментально измеренной угловой зависимостью междублетных переходов иона  $Mo^{3+}$  в корунде.

Как известно, при внедрении ионов с полудельным электронным спином  $S \geq 3/2$  в диамагнитную матрицу нередко происходит частичное снятие спинowego вырождения энергетических уровней примесного иона. Например, в случае  $S = 3/2$  уровни основного состояния расщепляются на два крамерсовых дублета  $|\pm 1/2\rangle$  и  $|\pm 3/2\rangle$ , энергетический интервал между которыми принято называть расщеплением в нулевом поле (РНП). Величина и знак этого расщепления обусловлены совместным действием кристаллического поля низкой симметрии и спин-орбитального взаимодействия. Особый интерес представляют системы с большими РНП, прямое изучение которых стало возможным лишь в последние годы благодаря созданию перестраиваемых источников излучения миллиметрового диапазона. Подобные исследования необходимы не только для выяснения природы больших расщеплений, но имеют и важное прикладное значение в связи с созданием мазеров миллиметрового диапазона. Однако число работ по ЭПР в коротковолновой области миллиметрового диапазона к настоящему времени невелико, в частности, слабо изучены особенности спектров ЭПР на высоких частотах, обусловленные большим РНП.

В работах [1—5] было показано, что большие РНП между крамерсовыми дублетами ионов с  $S \geq 3/2$ ,  $I \geq 1/2$  приводят к анизотропии резонансных магнитных полей и сверхтонкого расщепления ЭПР-спектра в случае внутридублетного перехода  $-1/2 \rightarrow +1/2$ . В настоящей работе теоретически изучается угловая зависимость междублетных переходов ионов с  $S = 3/2$ ,  $I \geq 1/2$  в сильном аксиальном кристаллическом поле (т. е. в случае большого РНП). Полученные результаты сравниваются с экспериментальными данными для иона  $Mo^{3+}$  в монокристаллах корунда.

ЭПР-спектр ионов с электронным спином  $S = 3/2$  и ядерным спином  $I \geq 1/2$ , находящихся в кристаллическом поле аксиальной симметрии, описывается спиновым гамильтонианом вида

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

где используются общепринятые обозначения. За ось  $z$  квантования электронного спина принята ось аксиальной симметрии кристалла, а  $\theta$  — угол между осью  $z$  и направлением внешнего магнитного поля  $H$ . Для упрощения расчетов считается, что поле  $H$  лежит в плоскости  $xz$  — это не нарушает общности вследствие аксиальной симметрии гамильтониана.

При отсутствии сверхтонкой структуры расщепление в нулевом магнитном поле между крамеровскими дублетами иона с  $S = 3/2$  равно  $|2D|$ . В общем случае, когда  $|2D| \sim g\beta H$ , для нахождения угловой зависимости уровней энергии необходимо решать секулярное уравнение четвертой степени на ЭВМ, что, конечно, усложняет обработку спектров ЭПР. Однако в случае больших РНП, когда  $|2D| \gg g\beta H$ , с помощью теории возмущений можно получить довольно простые аналитические выражения для энергетических уровней при любом угле  $\theta$ . Если также учесть, что при  $H > 1$  кЭ справедливо неравенство  $g\beta H \gg |A|$ , то уровни энергии парамагнитного иона можно найти последовательным применением теории возмущений, рассматривая зеемановское взаимодействие в качестве поправки к аксиальному члену и учитывая сверхтонкое взаимодействие после диагонализации зеемановского взаимодействия.

В дальнейшем будем характеризовать уровни энергии квантовыми числами  $M = S_z$  и  $m = I_z$ . При этом удобно использовать нумерацию, соответствующую случаю «слабого магнитного поля» ( $\beta H \ll |D|$ ), когда нет пересечения уровней при любом угле  $\theta$ . Для нахождения угловой зависимости междублетного ЭПР-спектра нами были рассчитаны по теории возмущений уровни энергии дублета  $|\pm 3/2\rangle$ . Путем решения уравнения Шредингера с гамильтонианом (1) с точностью до третьего порядка по зеемановскому взаимодействию и первого порядка по сверхтонкому взаимодействию получено выражение

$$W_{\pm \frac{3}{2}, m} = D \pm \frac{3}{2} g_{\parallel} \beta H \cos \theta + \frac{3}{4} \frac{(g_{\perp} \beta H)^2}{2D} \sin^2 \theta \mp \frac{3}{4} \frac{g_{\perp} (g_{\parallel} \beta H)^3}{g_{\perp} (2D)^2} \sin^2 \theta \cos \theta \pm \frac{3}{2} A_{\parallel} m. \quad (2)$$

Уровни энергии для дублета  $|\pm 1/2\rangle$  приведены в [5]:

$$W_{\pm \frac{1}{2}, m} = -D \pm \frac{1}{2} g \beta H - \frac{3}{4} \frac{(g_{\perp} \beta H)^2}{2D} \sin^2 \theta \pm \frac{9}{8} \frac{g_{\parallel}^2 (g_{\perp} \beta H)^3}{g g_{\perp} (2D)^2} \sin^2 \theta \cos^2 \theta \mp \frac{3}{8} \frac{g (g_{\perp} \beta H)^3}{g_{\perp} (2D)^2} \sin^2 \theta \pm \frac{1}{2} A m, \quad (3)$$

где

$$g = \sqrt{g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + 4 g_{\perp}^2 \sin^2 \theta}, \quad A = \frac{1}{g} \sqrt{A_{\parallel}^2 g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + 16 A_{\perp}^2 g_{\perp}^2 \sin^2 \theta}.$$



Рассмотрим вначале случай, когда сверхтонкая структура отсутствует ( $I = 0$ ). На рис. 1 представлена зависимость уровней энергии основного состояния иона с  $S = 3/2$  от внешнего магнитного поля при двух ориентациях кристалла. График построен согласно формулам (2) и (3), где для упрощения расчетов принято  $g_{\parallel} = g_{\perp} = 2$ . Так как по оси  $y$  отложена без-

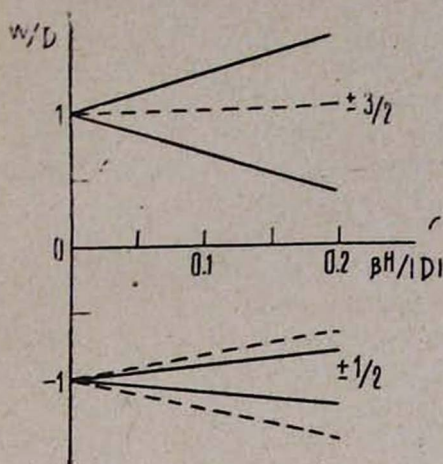


Рис. 1. Зависимость уровней энергии основного состояния иона с  $S = 3/2$  от внешнего магнитного поля при  $\theta = 0$  (сплошные линии) и  $\theta = 90^\circ$  (пунктирные линии).

размерная величина  $W/D$ , то при любом знаке  $D$  верхним оказывается дублет  $|\pm 3/2\rangle$ . Масштаб по оси  $x$  выбран в соответствии с условием применимости теории возмущений, поэтому график можно использовать в довольно широких пределах изменения  $H$  и  $D$ , если при этом сохраняется соотношение  $\beta H \ll |D|$ .

В случае больших РНП для измерения междублетных переходов при обычных магнитных полях до 5 кЭ необходим ЭПР-спектрометр с квантом излучения  $h\nu$  того же порядка, что и  $|2D|$ . При фиксированных значениях частоты спектрометра  $\nu$  и угла  $\theta$  в общем случае можно наблюдать два междублетных перехода — разрешенный переход с  $|\Delta M| = 1$  и «запрещенный» с  $|\Delta M| = 2$ . Последний переход является строго запрещенным при  $\theta = 0^\circ$ , и его вероятность монотонно возрастает при изменении  $\theta$  от 0 до  $90^\circ$ .

Угловую зависимость резонансных магнитных полей для междублетных переходов можно найти из формул (2) и (3), исходя из условия резонанса  $h\nu = W_i - W_j$ . В частности, без учета СТС для разрешенных переходов с  $\Delta M = \pm 1$  с точностью до первого порядка теории возмущений следует

$$H(\theta) = \frac{|2D| - h\nu}{\frac{1}{2} \beta |3g_{\parallel} \cos \theta - g|}. \quad (4)$$

При условии  $g_{\parallel} \approx g_{\perp}$ , которое справедливо для многих ионов с большим РНП, получаем

$$\frac{H(\theta)}{H(0)} = \frac{2}{|3 \cos \theta - |1 + 3 \sin^2 \theta|}. \quad (5)$$



Аналогичным образом вычисляется анизотропия резонансных полей для переходов с  $\Delta M = \pm 2$ :

$$H(\theta) = \frac{|2D| - h\nu}{\frac{1}{2} \beta (3g_{\parallel} \cos \theta + g)}, \quad \frac{H(\theta)}{H_{\text{разр}}(0)} \approx \frac{2}{3 \cos \theta + \sqrt{1 + 3 \sin^2 \theta}}. \quad (6)$$

Для более точных расчетов следует использовать и остальные зеемановские поправки из формул (2) и (3). Отметим, что в отличие от случая внутридублетных переходов поправка второго порядка дает вклад в резонансные поля междублетных переходов. На рис. 2 представлена угловая зависимость резонансных полей междублетных переходов, рассчитанная с точностью до второго порядка теории возмущений при  $g_{\parallel} = g_{\perp}$ . По оси  $y$

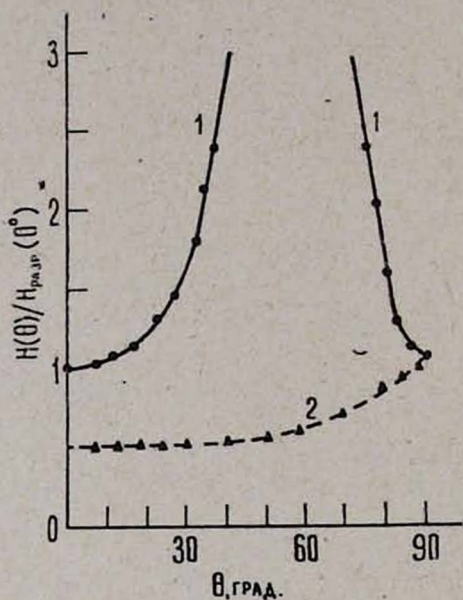


Рис. 2.

Рис. 2. Теоретически рассчитанная угловая зависимость резонансных магнитных полей для разрешенных (1) и запрещенных (2) междублетных переходов ионов с  $S = 3/2$  при  $|2D| > h\nu \gg g\beta H$ . Экспериментальные результаты для иона  $Mo^{3+}$  в корунде на частоте 158,8 ГГц показаны соответственно точками и треугольниками.

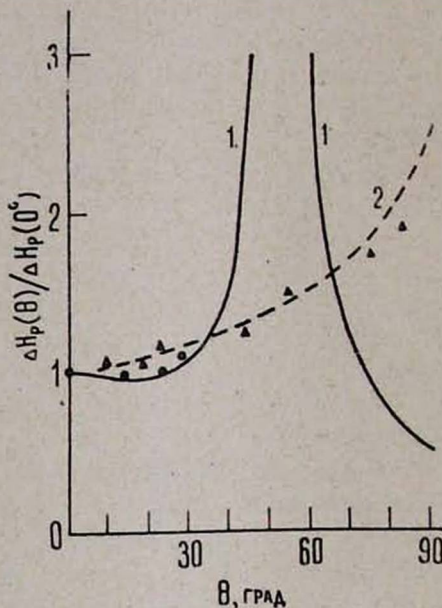


Рис. 3.

Рис. 3. Угловая зависимость интервала между соседними компонентами СТС разрешенных (1) и запрещенных (2) междублетных переходов, рассчитанная по теории возмущений. Экспериментальные результаты для  $\alpha-Al_2O_3 : Mo^{3+}$  представлены соответственно точками и треугольниками.

отложена безразмерная величина  $H(\theta)/H_{\text{разр}}(0)$ , что позволяет использовать график в широкой области частот, где выполняется условие  $|2D| \gg g\beta H$ . Из рисунка видно, что большие РНП приводят к существенной угловой зависимости магнитных полей, причем в случае переходов с  $|\Delta M| = 1$  эта анизотропия столь велика, что наблюдение резонанса в интервале углов вблизи  $\theta = 55^\circ$  становится практически невозможным.

Для проверки полученных выражений нами была измерена угловая зависимость междублетных переходов иона  $Mo^{3+}$  ( $S = 3/2$ ) в монокристаллах корунда. ЭПР-спектр  $\alpha-Al_2O_3:Mo^{3+}$  впервые был исследован на частоте 9,25 ГГц в работе [5], в которой было показано, что внутридублетный переход  $-1/2 \rightarrow +1/2$  хорошо описывается аксиально-симметричным спиновым гамильтонианом вида (1), в котором  $g_{\parallel} \approx g_{\perp} \approx 1,968$ ,  $A_{\parallel} \approx A_{\perp} \approx 120$  МГц,  $|2D| \gg 9,25$  ГГц. Прямое измерение РНП между крамеровскими дублетами было выполнено в [6] при  $T = 77^\circ K$ ,  $2D = -164,8$  ГГц. На рис. 2 приведена также экспериментальная угловая зависимость резонансных полей междублетных переходов иона  $Mo^{3+}$  в корунде, снятая на ЭПР-спектрометре миллиметрового диапазона [7]. Данные относятся к центральной компоненте спектра, обусловленной четными изотопами молибдена с нулевым ядерным спином. Если учесть, что точность ориентирования образцов составляла  $\pm 2^\circ$ , то согласие эксперимента с расчетом можно считать хорошим.

На рис. 3 представлена экспериментально измеренная угловая зависимость сверхтонкого расщепления междублетных переходов иона  $Mo^{3+}$  в корунде. Величина  $\Delta H_p$  равна интервалу между соседними компонентами сверхтонкой структуры от нечетных изотопов молибдена с ядерным спином  $I = 5/2$ . Вследствие сравнительно большой ширины индивидуальных линий и наличия интенсивной центральной компоненты точность определения  $\Delta H_p$  составляла  $10 \div 15\%$ . Интервалы СТС для переходов с  $|\Delta M| = 1$  при больших углах  $\theta$  не удалось измерить с достаточной точностью из-за сильного уширения линий.

Полученную зависимость  $\Delta H_p(\theta)$  можно объяснить с помощью формул (2) и (3), учитывая правило отбора  $\Delta m = 0$ . В частности, ограничиваясь первыми поправками теории возмущений по зеемановскому и сверхтонкому взаимодействию, для междублетных переходов с  $|\Delta M| = 1$  из условия резонанса получаем

$$\Delta H_p(\theta) = \frac{3A_{\parallel} - A}{3g_{\parallel}\beta\cos\theta - g\beta}, \quad \frac{\Delta H_p(\theta)}{\Delta H_p(0)} = \frac{3 - A/A_{\parallel}}{3\cos\theta - g/g_{\parallel}}. \quad (7)$$

Если принять, что  $g_{\parallel} \approx g_{\perp}$  и  $A_{\parallel} \approx A_{\perp}$  (это справедливо, например, для  $Mo^{3+}$  в корунде), то

$$\frac{\Delta H_p(\theta)}{\Delta H_p(0)} = \frac{3 - \sqrt{\frac{1+15\sin^2\theta}{1+3\sin^2\theta}}}{3\cos\theta - \sqrt{1+3\sin^2\theta}}. \quad (8)$$

Аналогичный расчет для междублетных переходов с  $|\Delta M| = 2$  приводит к формулам

$$\begin{aligned} \Delta H_p(\theta) &= \frac{3A_{\parallel} + A}{3g_{\parallel}\beta\cos\theta + g\beta}, \quad \frac{\Delta H_p(\theta)}{\Delta H_p(0)} = \frac{3 + A/A_{\parallel}}{3\cos\theta + g/g_{\parallel}} \approx \\ &\approx \frac{3 + \sqrt{\frac{1+15\sin^2\theta}{1+3\sin^2\theta}}}{3\cos\theta + \sqrt{1+3\sin^2\theta}}. \end{aligned} \quad (9)$$



Кривые, построенные согласно формулам (8) и (9), приведены на рис. 3 и в пределах точности совпадают с экспериментальными результатами для  $Mo^{3+}$  в корунде. Отсюда можно сделать вывод, что большие РНП приводят к сильной угловой зависимости сверхтонкого расщепления междублетных переходов даже при изотропной константе сверхтонкого взаимодействия. Из (7) и (9) следует, что при  $\theta = 0^\circ$  интервалы СТС равны  $A_{\parallel}/g_1^2$ , как и в случае внутривдублетного перехода  $-1/2 \rightarrow +1/2$ .

Отметим, что в первом приближении теории возмущений интервалы  $\Delta H_p$  при фиксированном угле  $\theta$  одинаковы для всех компонент СТС данного перехода и не зависят от  $m$  или  $H$ . В отличие от перехода  $-1/2 \rightarrow +1/2$  для междублетных переходов эта эквидистантность нарушается не только при учете второй поправки по сверхтонкому взаимодействию, но также из-за второй зеемановской поправки, вклад которой существенен при больших  $\theta$ . При этом интервалы  $\Delta H_p$  уже будут зависеть от магнитного поля, однако для наблюдения такой зависимости необходимы измерения для ионов с четко разрешенной сверхтонкой структурой.

В заключение перечислим ряд задач, в которых могут найти применение полученные нами результаты. Формулы для резонансных магнитных полей могут оказаться полезными при определении величины  $2D$  в тех случаях, когда прямое измерение РНП невозможно. С помощью формул (4) и (6) удобно анализировать уширение междублетных ЭПР-линий из-за разброса величины  $2D$  и мозаичности кристалла, а выражения для  $\Delta H_p(\theta)$  можно использовать для определения констант сверхтонкого взаимодействия.

Авторы выражают благодарность Э. Г. Шарояну и К. Н. Кочаряну за внимание к работе и полезные обсуждения.

Институт физических исследований  
АН Арм. ССР

Поступила 21.VI.1979

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. E. Geusic, M. Peter, E. O. Schulz-DuBois. Bell Syst. Techn. Jour., 38, 291 (1959).
2. E. S. Kirkpatrick, K. A. Müller, R. S. Rubins. Phys. Rev., 135 A, 86 (1964).
3. C. R. Byfleet, W. C. Lin, C. A. McDowell. Mol. Phys., 18, 353 (1970).
4. C. R. Byfleet et al. J. Magn. Reson., 2, 69 (1970).
5. E. G. Sharoyan et al. Phys. Stat. Sol. (b), 65, 773 (1974).
6. K. N. Kocharyan, A. A. Mirzakhanyan, E. G. Sharoyan. Phys. Stat. Sol. (b), 94, K129 (1979).
7. К. Н. Кочарян, А. А. Мирзаханян. Изв. АН АрмССР, Физика, 11, 484 (1976).

$S=3/2$ ,  $I \geq 1/2$  սպինների ունենալի միջոցով բնութագրվող  
էփր-սպինների սեպտետների ԿԱԽՈՒՄԸ ՈՒԺԵՂ ԱՔՍԻԱԼ  
ԲՅՈՒՐԵՂԱԿԱՆ ԴԱՇՏՈՒՄ

Ա. Ա. ՄԻՐԶԱԽԱՆՅԱՆ, Ա. Կ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Խոտորումների տեսության հիման վրա հաշված է  $S=3/2$ ,  $I \geq 1/2$  սպիններով իոնների  $| \pm 3/2 \rangle$  դուբլետի էներգետիկ մակարդակների անկյունային կախումը ուժեղ արտալ բյուրեղական դաշտում: Ցույց է տրված, որ կրամերյան դուբլետների միջև մեծ ճեղքումները



բերում են միջդուրկության անցումների մագնիսական դաշտերի և գերնուրբ ստրուկտուրայի ինտերֆազների ուժեղ անիզոտրոպիայի: Ստացված է լավ համաձայնություն հաշվարկի արդյունքների և կորունդում  $Mo^{3+}$  իոնի միջդուրկության անցումների անկյունային կախման էքսպերիմենտալ տվյալների միջև:

## THE ANGULAR DEPENDENCE OF THE INTERDOUBLET EPR SPECTRUM FOR IONS WITH $S=3/2$ , $I \geq 1/2$ IN A STRONG AXIAL CRYSTALLINE FIELD

A. A. MIRZAKHANYAN, A. K. PETROSYAN

The angular dependence of energy levels of  $|\pm 3/2\rangle$  doublet for ions with  $S=3/2$ ,  $I \geq 1/2$  in a strong axial crystalline field was calculated in the perturbation theory approximation. It was shown, that a large zero-field splitting between the Kramers doublets leads to the strong anisotropy of resonance magnetic fields and the hyperfine splitting of interdoublet transitions. A good agreement between the calculated results and the experimentally measured angular dependence of interdoublet EPR spectrum of  $Mo^{3+}$  in corundum was obtained.