

А. АБРАТАМ

Б. ВАЙНИ

ЭЛЕКТРОННЫЙ  
ПАРАМАГНИТНЫЙ  
РЕЗОНАНС  
ПЕРЕХОДНЫХ  
ИОНОВ

ТОМ

1

---

ELECTRON  
PARAMAGNETIC  
RESONANCE  
OF TRANSITION  
IONS

---

by

A. ABRAGAM

Directeur de la Physique  
au Commissariat à L'Energie Atomique  
Professeur au Collège  
de France

and

B. BLEANEY

Dr. Lee's Professor of Experimental Philosophy  
Clarendon Laboratory  
Oxford

CLARENDON PRESS  
OXFORD  
1970



А. АБРАГАМ, Б. БЛИНИ

---

ЭЛЕКТРОННЫЙ  
ПАРАМАГНИТНЫЙ  
РЕЗОНАНС  
ПЕРЕХОДНЫХ  
ИОНОВ

---

*Перевод с английского*

Под редакцией  
д-ра физ.-мат. наук проф.  
С. А. АЛЬТШУЛERA  
д-ра физ.-мат. наук проф.  
Г. В. СКРОЦКОГО

ТОМ  
I

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»  
МОСКВА  
1972

Эта монография, написанная крупнейшими специалистами в области парамагнитного резонанса А. Абрагамом (Франция) и Б. Блيني (Англия), представляет собой первое в мировой литературе последовательное введение в данный раздел физики. В переводе книга выходит в двух томах. В т. 1 включены две части монографии. Вводная часть дает представление об основных особенностях предмета и окажется полезной для всех, начинающих знакомство с ним. Вторая часть, представляющая интерес и для экспериментаторов, посвящена детальному рассмотрению различных вопросов парамагнитного резонанса. Третья часть составит содержание т. 2, который будет опубликован в 1973 г.

Книга предназначена для широкого круга научных работников: физиков, химиков, биологов, специалистов в области квантовой электроники. Она будет полезна также аспирантам и студентам физических и физико-технических специальностей.

*Редакция литературы по физике*

## ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРОВ ПЕРЕВОДА

По вопросам ядерного резонанса имеются прекрасные монографии, содержащие систематическое и подробное изложение всего предмета в целом. Что же касается электронного парамагнитного резонанса, то создание подобных монографий практически невозможно. Различие в электронной структуре ионных и органических кристаллов, металлов и полупроводников столь ощутимо сказывается на явлении парамагнитного резонанса, что, во-первых, построение единой теории нецелесообразно, а во-вторых, применяемая в этих случаях техника требует существенных изменений.

Предлагаемая вниманию советского читателя книга посвящена «классическим» парамагнетикам — кристаллам, содержащим ионы промежуточных групп. Среди большого числа книг по ЭПР настоящая монография занимает особое место. Ее авторы широко известны своими фундаментальными исследованиями спектров ЭПР ионов переходных групп. Так, метод спинового гамильтониана, играющий столь большую роль в теории парамагнитных спектров, был предложен А. Абрагамом (совместно с М. Прайсом). Первыми систематическими исследованиями парамагнитных спектров ионов переходных групп в монокристаллах славится оксфордская школа, возглавляемая Б. Блини.

Привлекательная особенность настоящей фундаментальной монографии состоит в том, что она передает точку зрения пионеров в области исследования парамагнитного резонанса и включает большое число ранее не опубликованных материалов. Она выгодно отличается от всех существующих книг по этому вопросу полнотой, систематичностью и глубиной изложения теории и методов изучения спектров ЭПР в кристаллах. Несмотря



на монографический характер, она может служить отличным учебным руководством для всех, кто приступает к серьезному изучению предмета.

Книга состоит из трех частей, которые можно читать независимо друг от друга. В русском переводе она выходит в двух томах: в 1-й том включены части I и II, во 2-й том — часть III.

Часть I представляет собой подробное введение в теорию ЭПР, предназначенное для читателя, совершенно не знакомого с предметом. Часть II содержит общий систематический обзор исследований ЭПР ионов элементов переходных групп. Весьма полно изложены сведения о характере спектров этих элементов. Отдельно рассмотрены спектры всех ионов с незаполненными  $d$ - и  $f$ -оболочками. Гораздо менее обстоятельно обсуждаются проблемы парамагнитной релаксации и формы резонансных линий. В части III глубоко и последовательно изложена теория спектров парамагнитного резонанса. Теория строится с максимальным использованием свойств симметрии кристаллов, что позволяет значительно упростить расчеты и получить некоторые однозначные результаты, не зависящие от количественных соотношений между параметрами гамильтониана магнитного иона в кристалле.

Следует отметить, что в теоретическом обзоре, составляющем часть III, совершенно не затронуты вопросы динамики макроскопической системы электронных магнитных моментов (релаксация, форма линии и т. д.). Это объясняется, по-видимому, тем, что в известной монографии А. Абрагама по ядерному магнетизму (переведенной на русский язык) прекрасно изложена общая теория динамического поведения макроскопической системы ядерных спинов, имеющая много общего с соответствующей теорией для электронных систем.

Вышедшая недавно в издательстве «Наука» монография С. А. Альтшулера и Б. М. Козырева «ЭПР соединений элементов промежуточных групп» успешно дополняет настоящую книгу.

Приходится сожалеть, что в части II авторы почти не осветили многочисленные экспериментальные и теоретические исследования, выполненные в различных научных центрах Советского Союза и имеющие непосредственное отношение к содержанию книги. Редакторы сумели лишь в небольшой степени восполнить этот пробел, сделав несколько подстрочных примечаний.

Мы уверены, что монография А. Абрагама и Б. Блини — своего рода энциклопедия по радиоспектроскопии парамагнитных кристаллов — принесет большую пользу физикам и химикам, в той или иной мере связанным с электронным парамагнитным резонансом. Она долгое время будет служить учебником и на-

стольным руководством для широкого круга специалистов, интересующихся применением техники ЭПР.

Мы пользуемся случаем, чтобы выразить благодарность профессорам А. Абрагаму и Б. Блини за интерес и внимание к русскому переводу их книги и за присланный ими список опечаток, замеченных в английском издании.

Перевод выполнен А. П. Степановым (гл. 1, 4), М. А. Тепловым (гл. 2, 5, 6), А. М. Леушиным (гл. 7, 8), Н. Г. Колосковой (гл. 3, 9), Д. Н. Терпиловским (гл. 10, 11, 18, 19), Л. К. Аминовым (гл. 12—17, приложение Б) и Б. З. Малкиным (гл. 20, 21, приложение А).

*С. А. Альтшулер*  
*Г. В. Скроцкий*

# ПРЕДИСЛОВИЕ

## АВТОРОВ

Электронный парамагнитный резонанс, открытый в 1944 г. советским ученым Е. К. Завойским, стал важным методом научных исследований.

Настоящая книга задумана как обширное введение в данную проблему, в котором по необходимости не затрагивается ряд вопросов, требующих изложения в специальных монографиях.

Материал книги делится на три части. В предварительном обзоре излагаются основные понятия, с которыми необходимо ознакомиться читателю, впервые приступающему к изучению данного вопроса. Затем следует основной обзор, охватывающий резонансные явления, спиновый гамильтониан, двойной электронно-спиновый резонанс (ДЭЯР), спин-спиновые и спин-решеточные взаимодействия. Там же на уровне, доступном экспериментатору, описываются известные свойства элементов переходных групп. Наконец, в теоретическом обзоре широко привлекаются теория групп и свойства симметрии при обсуждении основ парамагнетизма с рассмотрением резонансных спектров.

Особенностью книги является широкое использование ранее не опубликованных материалов. При этом упор делается на основные принципы с указанием многочисленных ссылок на публикации, содержащие экспериментальные результаты и более детальные теоретические исследования.

Авторам приятно выразить признательность своим коллегам: д-рам Г. Копланду, Э. Дэвису, Э. Харрису, Дж. Оуэну, Ф. Вильямсу и многим другим, внесшим свой вклад в создание этой книги. Мы особенно благодарны д-ру Ф. Хему, любезно позволившему использовать его статью «Эффекты Яна—Теллера в спектрах электронного парамагнитного резонанса» из еще не опубликованного сборника «Electron Paramagnetic Resonance», выходящего в Нью-Йорке под ред. С. Гешвинда. Авторы весьма признательны также д-ру Э. Белорицкому, который прочел гл. 11—20 и сделал ряд ценных замечаний.

*А. Абрагам  
Б. Блини*



ЧАСТЬ

I

---

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ  
ОБЗОР

---



# ГЛАВА

## 1

### ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

#### § 1. Электронный и ядерный магнитные дипольные моменты

Вещество называют *парамагнитным*, если оно не имеет макроскопического результирующего магнитного момента в отсутствие внешнего магнитного поля, но приобретает его в направлении приложенного поля, причем величина магнитного момента является функцией внешнего поля. Результирующий магнитный момент вещества может быть частично обусловлен индуцированными диполями, которые появляются лишь под действием внешнего поля. Диполи возникают вследствие изменения движения электронов каждого атома или иона. Во всех случаях это приводит к появлению отрицательного индуцированного момента (т. е. момента, антипараллельного внешнему полю) и, следовательно, к диамагнетизму, который является основным свойством всех веществ. В некоторых случаях на отрицательный макроскопический момент накладывается индуцированный положительный момент, который дает вклад в парамагнетизм вещества (это явление часто называют «парамагнетизмом Ван Флека»). Оба эти эффекта не зависят от температуры, за исключением тех температурных диапазонов, где заметно заселяются возбужденные состояния.

Более важный класс парамагнитных веществ (о которых в основном пойдет речь в этой книге) составляют вещества, атомы или ионы которых имеют постоянные магнитные моменты атомного или ядерного происхождения. В отсутствие внешнего магнитного поля эти магнитные диполи ориентированы в пространстве случайным образом. Однако внешнее поле перераспределяет ориентацию диполей таким образом, что вещество приобретает макроскопический суммарный магнитный момент. Атом или ядро имеет постоянный магнитный дипольный момент



$\mu$ , только обладая результирующим угловым моментом  $\mathbf{G}$ . Эти две величины связаны соотношением

$$\mu = \gamma \mathbf{G}, \quad (1.1)$$

где  $\gamma$  — гиромагнитное отношение, по порядку величины равно  $e/mc$  для электронов и  $e/Mc$  для ядер. Угловой момент  $\mathbf{G}$  определяется произведением целого или полуцелого числа и величины  $\hbar = h/2\pi$ , где  $h$  — постоянная Планка. В магнитном поле  $\mathbf{H}$  на диполь действует вращающий момент  $\mu \times \mathbf{H}$ , и уравнение движения записывается как

$$\frac{d\mathbf{G}}{dt} = \mu \times \mathbf{H}. \quad (1.2)$$

С помощью соотношения (1.1) это уравнение можно записать в двух видах:

$$\frac{d\mathbf{G}}{dt} = \gamma \mathbf{G} \times \mathbf{H}, \quad (1.3)$$

или

$$\frac{d\mu}{dt} = \gamma \mu \times \mathbf{H}. \quad (1.4)$$

Если магнитное поле  $\mathbf{H}$  направлено вдоль оси  $z$  декартовой системы координат, то решение этого уравнения можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} G_x &= G \sin \alpha \cos(\omega_L t + \epsilon), \\ G_y &= G \sin \alpha \sin(\omega_L t + \epsilon), \\ G_z &= G \cos \alpha. \end{aligned} \quad (1.5)$$

Аналогичные формулы получаются для компонент вектора  $\mu$ . Движение векторов  $\mathbf{G}$  и  $\mu$  представляет собой однородную прецессию в поле  $\mathbf{H}$  с угловой скоростью (фиг. 1.1)

$$\omega_L = -\gamma \mathbf{H}. \quad (1.6)$$

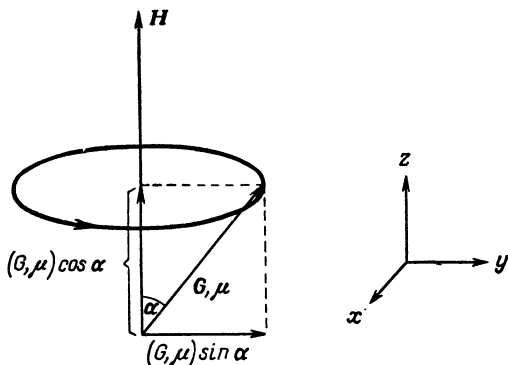
Отрицательный знак означает, что прецессия происходит в направлении левого винта, движущегося вдоль  $\mathbf{H}$ , если величина  $\gamma$  положительна, и в обратном направлении, если  $\gamma$  отрицательна. Составляющие  $\mathbf{G}$  и  $\mu$  вдоль поля  $\mathbf{H}$  постоянны по величине, поэтому энергия диполя («зеemanовская энергия»)

$$W = -\mu \cdot \mathbf{H} \quad (1.7)$$

является интегралом движения.

Если электронная система свободного атома или иона имеет результирующий угловой момент, то она будет обладать и постоянным магнитным дипольным моментом. Гиромагнитное отношение в этом случае равно

$$\gamma = -g \frac{e}{2mc}, \quad (1.8)$$



Фиг. 1.1. Прецессия магнитного момента  $\mu$  или углового момента  $G$  вокруг внешнего магнитного поля  $H$ .

Угловая скорость  $\omega_L = -\gamma H$  положительна, если  $\gamma$  — отрицательная величина, как для электрона. В этом случае направление прецессии совпадает с направлением вращения правого винта, движущегося вдоль поля  $H$ .

где  $e$  и  $m$  — заряд и масса электрона (обе величины взяты положительными). Отрицательный знак обусловлен отрицательным зарядом электрона. Величина  $g$  является числом порядка единицы, значение которого зависит от относительных вкладов орбитального и спинового моментов в полный угловой момент. В случае одного лишь орбитального углового момента можно записать

$$G = \hbar L, \quad g = g_L, \quad (1.9)$$

где  $L$  — квантовое число полного орбитального момента. Значение  $g_L$  равно единице с точностью до малых поправок, обусловленных диамагнитными и релятивистскими эффектами. Поправки обычно составляют меньше  $10^{-4}$ , и ими можно пренебречь, так как они находятся вне пределов точности большинства экспериментов с твердыми образцами. Аналогично для одного лишь электронного спинового углового момента можно записать

$$G = \hbar S, \quad g = g_S, \quad (1.10)$$

где  $S$  — квантовое число полного спинового момента. Кроме диамагнитной и релятивистской поправок, которые имеют тот же порядок величины, что и для орбитального момента, здесь существует важная квантовоэлектродинамическая поправка

$$g_S = 2 \left( 1 + \frac{\alpha}{2\pi} - \dots \right) = 2,0023, \quad (1.11)$$

где  $\alpha$  — постоянная тонкой структуры. Для многих (но не всех) экспериментов с твердыми образцами можно считать  $g_S = 2$ .

Если свободный атом или ион имеет как орбитальный, так и спиновый угловые моменты, то величина  $g$  зависит от природы связи между ними. В случае  $LS$ -связи результирующий угловой момент описывается квантовым числом  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  и соответствующим значением  $g$ :

$$g_J = \frac{J(J+1)(g_L + g_S) + \{L(L+1) - S(S+1)\}(g_L - g_S)}{2J(J+1)}. \quad (1.12)$$

Если принять  $g_L = 1$  и  $g_S = 2$ , то формула (1.12) сводится к обычной формуле Ланде

$$g_J = \frac{3}{2} - \frac{L(L+1) - S(S+1)}{2J(J+1)}. \quad (1.13)$$

Результирующий электронный магнитный дипольный момент равен

$$\mu_J = -g_J \beta \mathbf{J}, \quad (1.14)$$

где  $\beta = e\hbar/2mc$  — магнетон Бора (снова положительное число). Формула (1.14) справедлива, пока можно пренебречь всеми взаимодействиями, которые смешивали бы состояния с различными  $J$ . Это означает, что энергия таких взаимодействий (например, зеемановского взаимодействия с внешним полем) должна быть мала по сравнению с разностями энергий между уровнями с различными  $J$ . Эти энергетические разности определяются главным образом спин-орбитальным взаимодействием, которое в его простейшей форме можно представить гамильтонианом

$$\mathcal{H}_{SO} = \lambda (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}). \quad (1.15)$$

Энергия уровня  $J$  в этом случае определяется формулой Ланде

$$W_J = \frac{1}{2} \lambda \{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)\}, \quad (1.16)$$

из которой следует известное правило интервалов Ланде, определяющее энергетическое расстояние между соседними уровнями

$$W_J - W_{J-1} = \lambda J. \quad (1.17)$$

Для ионов переходной группы величина  $\lambda$  принимает значения порядка  $10^2$ — $10^3$  см $^{-1}$ , и поэтому при температурах значительно ниже комнатной (когда  $kT$  порядка 200 см $^{-1}$ ) заселен лишь наименьший уровень.

Для ядер со спиновым квантовым числом  $I$  значение  $\gamma$  равно

$$\gamma_n = g_n \frac{e}{2Mc}, \quad (1.18)$$



где  $M$  — теперь масса протона, а  $g_n$  — положительное число для многих (но не всех) изотопов. Ядерный магнитный момент можно представить в виде

$$\mu_I = g_n \beta_n \mathbf{I}, \quad (1.19)$$

где  $\beta_n = e\hbar/2Mc$  — ядерный магнетон. Часто бывает удобно выразить ядерный магнитный момент через магнетон Бора

$$\mu_I = g_I \beta_I, \quad (1.20)$$

где  $g_I = g_n (m/M) = g_n/1836 \sim 10^{-3}$ . (В литературе существует большая неопределенность в обозначениях  $g_n$  и  $g_I$ , однако введенное здесь различие между  $g_n$  и  $g_I$  весьма удобно, и мы будем использовать его в остальных главах.) Различные авторы по традиции используют разный знак в формулах (1.19) и (1.20), однако в этой книге величины  $g_n$  и  $g_I$  имеют тот же знак, что и  $(\mu_I/I)$ .

## § 2. Сверхтонкая структура в свободном атоме или ионе

В свободном атоме или ионе, который имеет результирующий угловой момент  $\mathbf{J}$  и ядерный спин  $\mathbf{I}$ , магнитное взаимодействие между электронным и ядерным дипольными моментами обычно связывает  $\mathbf{J}$  и  $\mathbf{I}$  в суммарный угловой момент  $\mathbf{F}$ . В пределах множества состояний для данного  $J$  эту связь обычно записывают в форме

$$\mathcal{H} = a(\mathbf{J} \cdot \mathbf{I}), \quad (1.21)$$

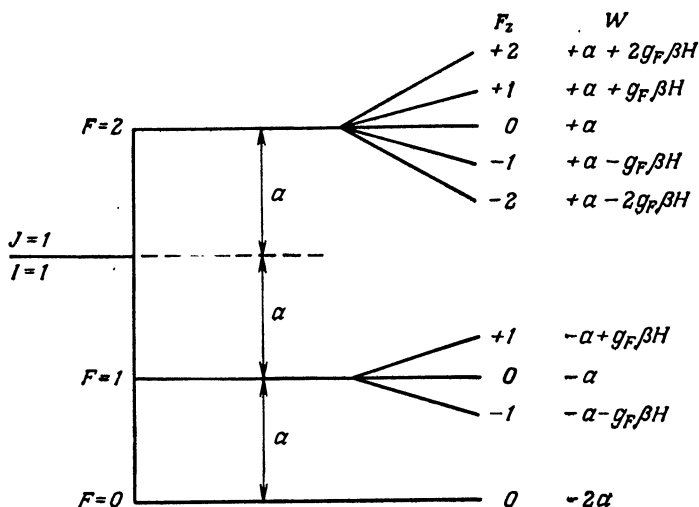
откуда следует система уровней с квантовыми числами  $F = (J + I), (J + I - 1), \dots, |J - I|$ . Энергия уровня с квантовым числом  $F$  определяется формулой

$$W_F = \frac{1}{2} a \{F(F + 1) - J(J + 1) - I(I + 1)\}, \quad (1.22)$$

и разность энергий двух соседних уровней равна

$$W_F - W_{F-1} = aF. \quad (1.23)$$

Расщепление сверхтонкого мультиплетта (фиг. 1.2), согласно (1.23), аналогично правилу интервалов Ланде [формула (1.17)] и следует из одинаковой формы записи магнитного сверхтонкого взаимодействия (1.21) и спин-орбитальной связи (1.15). Если  $J$  и  $I$  равны или больше 1, то электронная система и ядро могут обладать электрическими квадрупольными моментами и взаимодействие между ними приведет к связи, отличной по форме от (1.21), в результате чего расщепление сверхтонкого мультиплетта не будет больше подчиняться правилу интервалов.



Фиг. 1.2. Магнитный сверхтонкий мультиплет системы с  $J=1$ ,  $I=1$ , соответствующий гамильтониану (1.21), с зеемановским расщеплением в слабом магнитном поле.

Если  $J=I$ , то  $g_F = \frac{1}{2} g_J$  [формула (1.26)], или, точнее, с учетом вклада ядерного момента  $g_F = \frac{1}{2} (g_J - g_I)$  [из формулы (1.25)] для всех значений  $F$ .

В слабом внешнем магнитном поле, где зеемановская энергия существенно меньше энергии сверхтонкого взаимодействия, каждое множество  $(2F+1)$  состояний, принадлежащих данному значению  $F$ , расщепляется пропорционально  $H$  (фиг. 1.2). Множество состояний ведет себя так, как если бы оно имело магнитный дипольный момент

$$\mu_F = -g_F \beta \mathbf{F}, \quad (1.24)$$

где

$$g_F = \frac{F(F+1)(g_J - g_I) + \{J(J+1) - I(I+1)\}(g_J + g_I)}{2F(F+1)}. \quad (1.25)$$

Последнюю формулу можно получить прямо из (1.12), заменяя  $J, L, S$  соответственно на  $F, J, I$  и  $g_L$  на  $g_J, g_S$  на  $-g_I$ . Поскольку  $g_I \sim 10^{-3} g_J$ , то часто используют приближенную формулу

$$g_F = g_J \left\{ \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)} \right\}, \quad (1.26)$$

которая соответствует только проекции электронного момента  $\mu_J$  на  $\mathbf{F}$ , когда соответствующей проекцией ядерного момента  $\mu_I$  пренебрегают.

Энергия сверхтонкого взаимодействия редко превышает  $10^{-1} \text{ см}^{-1}$ , а часто она еще меньше. Поэтому, пока температура

не ниже 1 К (для 1 К  $kT = 0,7 \text{ см}^{-1}$ ), все уровни сверхтонкого мультиплета почти одинаково заселены. Более существенным для последующего изложения является то, что в магнитных полях с напряженностью  $H$  порядка  $10^4$  Э энергия сверхтонкого взаимодействия обычно меньше зеемановской энергии ( $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ )

$$W_z = -\mu_J \cdot \mathbf{H} - \mu_I \cdot \mathbf{H}. \quad (1.27)$$

(Здесь для полноты включена ядерная зеемановская энергия, хотя основной вклад дает электронная зеемановская энергия.) В этом случае схема связи  $\mathbf{J}$  и  $\mathbf{I}$  с образованием результирующего углового момента  $\mathbf{F}$  неприменима. В сильном поле (область Бака—Гаудсмита) электронный момент прецессирует вокруг внешнего поля независимо от ядерного момента. В результате сверхтонкого взаимодействия (1.21) прецессирующий электронный магнитный момент создает на ядре магнитное поле, стационарная компонента которого  $\mathbf{H}_e$  параллельна внешнему полю  $\mathbf{H}$ . В этом приближении ядерный магнитный момент прецессирует вокруг суммарного поля  $(\mathbf{H} + \mathbf{H}_e)$ . Наоборот, можно считать, что сверхтонкое взаимодействие приводит к появлению ядерного магнитного поля, стационарная компонента которого  $\mathbf{H}_n$  также параллельна  $\mathbf{H}$  и электронный момент прецессирует вокруг суммарного поля  $(\mathbf{H} + \mathbf{H}_n)$ .

В рассмотренном приближении энергия магнитного сверхтонкого взаимодействия выражается только одним членом

$$aJ_z I_z \equiv g_J \beta J_z H_n \equiv -g_I \beta I_z H_e, \quad (1.28)$$

если поле  $\mathbf{H}$  направлено вдоль оси  $z$ . Аналогично в выражении для зеемановской энергии оставляют лишь  $z$ -составляющие угловых моментов, и, таким образом, полная энергия равна

$$W = g_J \beta J_z H + aJ_z I_z - g_I \beta I_z H. \quad (1.29)$$

Энергию электронов можно записать в виде

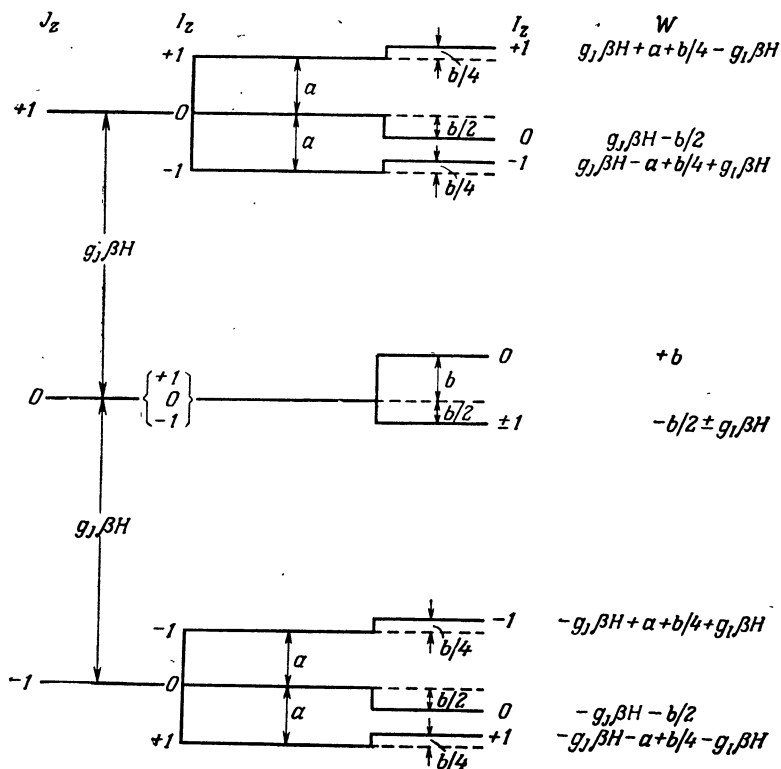
$$W_e = g_J \beta J_z (H + H_n), \quad (1.30)$$

где поле  $H_n$  имеет  $(2I + 1)$  равномерно распределенных значений, так как оно пропорционально  $I_z$ . Аналогично энергия ядер равна

$$W_n = -g_I \beta I_z (H + H_e), \quad (1.31)$$

где поле  $H_e$  имеет  $(2J + 1)$  равномерно распределенных значений. Типичная система энергетических уровней показана на фиг. 1.3.

Область Бака—Гаудсмита рассмотрена здесь довольно подробно, так как она имеет непосредственное отношение к электронному парамагнитному резонансу (ЭПР) и позволяет



Фиг. 1.3. Диаграмма энергетических уровней системы с  $J=1, I=1$  в пределе сильного внешнего магнитного поля  $H$ , направленного вдоль оси  $z$  [формулы (1.29) и (1.32)].

Смещения уровней, вызванные ядерным зеемановским взаимодействием ( $-g_I\beta I_z H$ ), не учитываются. Отметим, что порядки расположения сверхтонких подуровней, возникающих в результате магнитного сверхтонкого взаимодействия (пропорционального  $I_z$  и, следовательно,  $-H_e$ ), вверху и внизу обратны, в отличие от влияния квадрупольного взаимодействия.

оценить порядок введенных величин. Если взять следующие типичные значения энергий взаимодействия:

$$\begin{aligned} \text{электронного зеемановского} &\sim 1 \text{ см}^{-1}, \\ \text{магнитного сверхтонкого} &\sim 10^{-1} \text{ см}^{-1}, \\ \text{ядерного зеемановского} &\sim 10^{-3} \text{ см}^{-1}, \end{aligned}$$

то отвечающие им значения магнитного поля будут по порядку величины равны

$$H \sim 10^4 \text{ Э}, \quad H_n \sim 10^3 \text{ Э}, \quad H_{q.v.} \sim 10^6 \text{ Э}.$$

Поэтому частота прецессии электронного момента определяется главным образом внешним полем  $H$ , к которому добавляется поле ядерного момента  $H_n$ , тогда как частота прецессии ядерного дипольного момента определяется в основном полем электронного момента  $H_e$ , к которому внешнее поле  $H$  добавляет малый вклад.

Для полноты описания сверхтонкой структуры следует учесть ядерное электрическое квадрупольное взаимодействие, энергия которого в пределе сильного внешнего магнитного поля равна

$$W = \frac{b}{4J(2J-1)I(2I-1)} \{3J_z^2 - J(J+1)\} \{3I_z^2 - I(I+1)\}, \quad (1.32)$$

где коэффициент  $(b/4)$  равен значению  $W$  в предельном случае  $J_z = J$ ,  $I_z = I$ . Как и ранее, квадрупольный вклад существует лишь тогда, когда обе величины  $J$  и  $I$  равны или более 1. Влияние квадрупольного взаимодействия проиллюстрировано на фиг. 1.3.

### § 3. Магнитный резонанс

Мы видели, что магнитный диполь  $\mu = \gamma G$  [формула (1.1)], помещенный в магнитное поле  $H$ , прецессирует вокруг поля с угловой скоростью  $\omega_L = -\gamma H$  [формула (1.6)]. Эта прецессия создает осциллирующий магнитный момент в любом направлении, перпендикулярном полю  $H$ , который может взаимодействовать с осциллирующим магнитным полем  $H_1 \cos \omega t$ , также перпендикулярным  $H$ . Взаимодействие оказывает заметное влияние на движение диполя только тогда, когда частота  $\omega$  близка к естественной частоте прецессии  $\omega_L$ . Таким образом, мы имеем дело с резонансным явлением. При выполнении резонансного условия  $\omega = \omega_L$  компонента диполя  $\mu \cos \alpha$ , направленная вдоль постоянного поля  $H$ , может заметно измениться даже под действием осциллирующего поля, амплитуда которого  $H_1 \ll H$ . Этот эффект известен как «магнитный резонанс».

Из формулы (1.7) следует, что изменение компоненты  $\mu \cos \alpha$  означает изменение энергии диполя  $W = -\mu H \cos \alpha$ , которую можно переписать в виде

$$W = -\gamma G H \cos \alpha. \quad (1.33)$$

Стационарные значения компоненты углового момента  $G \cos \alpha$  ограничены, согласно квантовой механике, значениями  $\hbar M$ ,  $\hbar(M-1)$  и т. д., где магнитное квантовое число  $M$  принимает ряд целых или полуцелых значений, причем соседние значения в этом ряду отличаются на единицу. Разрешенные переходы в такой простой системе, когда к ней приложено осциллирующее магнитное поле подходящей ориентации, определяются

правилом отбора  $\Delta M = \pm 1$  и, следовательно, для их возбуждения требуется излучение с энергией кванта

$$\hbar\omega = W_M - W_{M-1} = -\gamma\hbar H$$

или частотой

$$\omega = -\gamma H = \omega_L. \quad (1.34)$$

Знак минус существен лишь в случае, когда используется излучение с круговой поляризацией, и означает, что для возникновения резонанса приложенное магнитное поле должно вращаться в том же направлении, в котором прецессирует диполь вокруг постоянного поля  $H$ . Практически почти всегда используется линейно поляризованное излучение (за исключением случаев, когда требуется определить знак  $\gamma$ ), которое можно разложить на две поляризованные по кругу компоненты. Одна из этих компонент будет возбуждать резонанс.

Простой квантовый подход дает то же самое условие резонанса, какое следует из классического рассмотрения. В гл. 2 будет показано, что уравнение движения (1.2), (1.3) или (1.4) является квантовомеханически правильным, и будут подробно обсуждены классический и квантовый подходы. Численное значение резонансной частоты легко найти. Для электронного диполя в системе СГСМ  $\gamma = -g(e/2m)$ , поэтому, используя значение  $e/m = 1,758796(17) \cdot 10^7$  ед. СГСМ/г, получаем

$$\nu = \nu_L = \frac{g(e/2m)H}{2\pi} = 1,3996 \cdot 10^6 (gH), \quad (1.35)$$

( $\nu$  — в Гц,  $H$  — в Э). Таким образом, значение  $g$  легко определяется из измерения напряженности поля и частоты

$$g = 0,71557 \cdot 10^{-6} \frac{\nu}{H}. \quad (1.36)$$

Большинство измерений проделано в диапазоне сантиметровых волн, поэтому значение  $g$  можно выразить через волновое число  $\bar{\nu} = 1/\lambda(\text{см}^{-1})$  или длину волны  $\lambda$  (см),  $H$  — в кЭ

$$\begin{aligned} g &= 21,4198 \frac{\bar{\nu}}{H} = \\ &= 21,4198 (\lambda H)^{-1}. \end{aligned} \quad (1.37)$$

В случае  $g = 2$  и  $H = 10,7$  кЭ для резонанса необходимо излучение с длиной волны 1 см. Практически наиболее часто используется излучение с длиной волны около 3 см ( $\nu \approx 10$  ГГц), 0,8 см ( $\nu \approx 40$  ГГц) и гармоники последнего.

Поскольку ядерные магнитные моменты имеют величину порядка  $10^{-3} \beta$ , то их резонансные частоты соответственно меньше



в полях той же напряженности. Резонансная частота протонов равна

$$\nu_p = 4,2577 \cdot 10^3 H, \quad (1.38)$$

( $\nu$  — в Гц,  $H$  — в Э), т. е. в поле  $H = 10$  кЭ  $\nu_p = 42,577$  МГц. В экспериментах по электронному резонансу часто определяют частоту протонного магнитного резонанса, чтобы найти значение напряженности магнитного поля  $H$  в образце, используя формулу (1.38). Значение  $g$  для электронных диполей можно прямо найти из отношения электронной и протонной резонансных частот по формуле

$$g = 3,04208 \cdot 10^{-3} \frac{\nu}{\nu_p}. \quad (1.39)$$

Если образец, содержащий электронные диполи, и образец, содержащий протоны, не находятся в одной и той же точке, то может возникнуть необходимость введения малой поправки на разницу в магнитных полях в двух образцах.

#### § 4. Эффективный спин и анизотропия

Для свободного атома с электронным магнитным дипольным моментом  $\mu_J = -g_J \beta \mathbf{J}$  [формула (1.14)] гамильтониан зеемановского взаимодействия с полем  $\mathbf{H}$  имеет вид

$$\mathcal{H} = -(\mu_J \cdot \mathbf{H}) = g_J \beta (\mathbf{H} \cdot \mathbf{J}). \quad (1.40)$$

Энергия стационарного состояния, характеризуемого магнитным квантовым числом  $M$  и соответствующей компонентой углового момента  $\hbar M$  в направлении поля  $\mathbf{H}$ , равна

$$W_M = g_J \beta H M. \quad (1.41)$$

Поэтому для возбуждения переходов, разрешенных правилом отбора  $\Delta M = \pm 1$ , требуются кванты излучения с энергией

$$h\nu = g_J \beta H. \quad (1.42)$$

Эта простая форма зеемановского взаимодействия справедлива, когда уровень  $J$ ,  $(2J + 1)$ -кратно вырожденный при  $H = 0$ , хорошо отделен от других уровней, т. е. зеемановская энергия  $g_J \beta H \ll \Delta$ , где  $\Delta$  — разность энергий соседних уровней.

В твердом теле мы имеем дело большей частью с ионами, а не с атомами. Многие такие ионы имеют замкнутые электронные оболочки, которые не обладают результирующим угловым моментом и, следовательно, постоянным электронным магнитным дипольным моментом. Частично заполненные оболочки с постоянными дипольными моментами, обусловленными орбитальным движением электронов или их спиновыми моментами или тем и

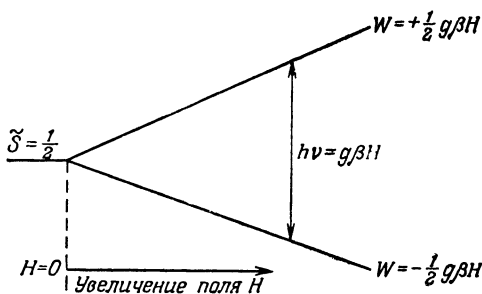
другим вместе, характерны для ионов элементов «переходных групп». К числу переходных групп относятся  $3d$ -группа железа,  $4d$ -группа палладия,  $5d$ -группа платины,  $4f$ -группа лантанидов, или редких земель, и  $5f$ -группа актинидов. Другие парамагнитные ионы связаны с дефектами или могут создаваться излучением. Мы будем рассматривать в основном локализованные состояния ионов элементов переходных групп в непроводящих кристаллах. Более того, мы будем рассматривать главным образом парамагнитные вещества, в которых на каждый постоянный диполь по существу не действуют другие постоянные диполи. Поэтому в теории каждый диполь считается изолированным и его взаимодействие с соседними постоянными магнитными диполями учитывается как второстепенный фактор.

Тем не менее в твердом теле парамагнитный ион никоим образом не является «свободным». Он окружен клеткой из магнитных ионов, ближайšie из которых расположены на расстоянии порядка  $0,2$ — $0,3$  нм. Решетка вещества построена из таких комплексов. Заряженные «лигандные» ионы сильно взаимодействуют с парамагнитным ионом, создавая сильное электростатическое поле («поле лигандов»), в котором движутся электроны, ответственные за парамагнетизм иона. Энергия, связанная с этим взаимодействием, изменяется в пределах  $10^2$ — $10^4$  см<sup>-1</sup>. Она может превышать энергию спин-орбитального взаимодействия и в некоторых случаях даже энергию электростатического взаимодействия с другими электронами центрального иона, ответственного за  $LS$ -связь. Это взаимодействие с лигандами вносит дополнительное усложнение в уже сложную задачу о многоэлектронном атоме. В методе кристаллического поля считают, что лигандные ионы создают добавочное электростатическое поле, потенциал которого («кристаллический потенциал») отражает симметрию комплекса и его непосредственного окружения. Взаимодействие локализованных на центральном ионе магнитных электронов с этим кристаллическим полем приводит к «штарковскому расщеплению» их орбитальных уровней. Наини́зшими из этих уровней являются те, на которых отрицательно заряженные электроны наиболее успешно избегают взаимодействия с отрицательно заряженными лигандными ионами. Поэтому вследствие взаимного электростатического отталкивания их энергия уменьшается. В другом, более сложном подходе считают, что электроны не локализованы на центральном ионе, а распределены по всему комплексу. Они занимают не атомные, а молекулярные орбитали и могут участвовать как в  $\sigma$ -, так и в  $\pi$ -связях. Различные орбитали имеют разные энергии. Этот подход может учитывать ковалентную связь, тогда как метод кристаллического поля является чисто ионным подходом.

При любом теоретическом подходе должно возникать расщепление уровней, причем остаются группы с небольшим вырождением. Вырождение в пределах каждой группы (и в некоторой степени относительные расщепления между разными группами) зависит от симметрии комплекса и может быть предсказано теорией групп. В случае локальной кубической симметрии можно найти группы с 1-, 2-, 3- или 4-кратным вырождением уровней. Однако при более низкой симметрии уровни часто могут быть лишь синглетными или 2-кратно вырожденными. Крамерс установил важную теорему об остаточном вырождении: в системе, содержащей нечетное число электронов, в отсутствие магнитного поля должно оставаться по крайней мере двукратное вырождение. Пары состояний («крамерсовы дублеты») являются сопряженными по отношению к операции обращения времени: одна получается из другой с помощью оператора обращения времени, квадрат которого равен  $-1$ . Они могут быть расщеплены магнитным возмущением (оператор, нечетный относительно обращения времени), но не электростатическим возмущением, которое является четным относительно обращения времени.

При электронном парамагнитном резонансе имеют дело с переходами между уровнями, расстояние между которыми составляет максимум несколько обратных сантиметров. Следовательно, интерес представляют лишь те группы уровней, которые вырождены (или почти вырождены) в нулевом магнитном поле. Поэтому необходим удобный метод описания такой группы уровней, когда к системе приложено магнитное поле. Такой метод хорошо разработан. В нем используется понятие «эффективного спина»  $\tilde{S}$ , представляющего собой фиктивный угловой момент, такой, что вырождение рассматриваемой группы уровней равно  $(2\tilde{S} + 1)$ . Например, изолированный крамерсов дублет только с двумя уровнями определяется эффективным спином  $\tilde{S} = 1/2$ . Понятие «эффективного спина» весьма полезно, поскольку оказывается возможным установить «эффективный спиновый гамильтониан», который позволяет правильно описать поведение группы уровней таким же четким образом, как для случая свободного атома или иона. В некоторых случаях, если известна локальная симметрия комплекса, может быть дано теоретическое подтверждение эффективного спинового гамильтониана. Предполагают, что гамильтониан должен отражать эту симметрию, и таким образом накладывают ограничения на его форму. Если наблюдаемый спектр не подтверждает предполагаемого спинового гамильтониана, то можно эмпирически подбирать форму гамильтониана, пока не получится соответствие.

Очевидно, что в эффективный спиновый гамильтониан должен входить член, представляющий электронное зеемановское



Фиг. 1.4. Энергетические уровни системы с  $\tilde{S} = 1/2$ . Эффект Зеемана в магнитном поле  $H$ .

Указан разрешенный переход на частоте  $\nu = g\beta H/h$ .

взаимодействие. По аналогии с выражением (1.40) можно ожидать, что этот член будет иметь форму

$$\mathcal{H} = g\beta(\mathbf{H} \cdot \tilde{\mathbf{S}}). \quad (1.43)$$

Он описывает  $(2\tilde{S} + 1)$  состояний, которые нумеруются с помощью магнитного квантового числа  $M$ , выражающего значения  $\tilde{S}_z$ . Если поле  $\mathbf{H}$  направлено по оси  $z$ , то зеемановская энергия

$$W_M = g\beta H M. \quad (1.44)$$

Для разрешенного перехода с правилом отбора  $\Delta M = \pm 1$  необходим квант энергии

$$h\nu = g\beta H. \quad (1.45)$$

Условие резонанса (1.45) полностью аналогично условию (1.42). На фиг. 1.4 показаны энергетические уровни дублетного состояния, которое описывается эффективным спином  $\tilde{S} = 1/2$ ; два уровня линейно расходятся при увеличении напряженности поля  $\mathbf{H}$  с углами наклона  $\pm 1/2 g\beta H$ .

Форма выражения (1.43) предполагает, что зеемановское взаимодействие зависит лишь от угла между вектором эффективного спина  $\tilde{\mathbf{S}}$  и магнитным полем. Практически это не всегда так; зеемановское взаимодействие зависит также от угла между  $\mathbf{H}$  и определенными осями локальной симметрии магнитного комплекса. Более общая форма, учитывающая эту анизотропию, имеет вид

$$\mathcal{H} = \beta(\mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \tilde{\mathbf{S}}). \quad (1.46)$$

Это краткая запись следующего выражения:

$$\mathcal{H} = \beta\{g_{xx}H_x\tilde{S}_x + g_{yy}H_y\tilde{S}_y + g_{zz}H_z\tilde{S}_z + g_{xy}H_x\tilde{S}_y + g_{yx}H_y\tilde{S}_x + g_{yz}H_y\tilde{S}_z + g_{zy}H_z\tilde{S}_y + g_{zx}H_z\tilde{S}_x + g_{xz}H_x\tilde{S}_z\}. \quad (1.47)$$

В большинстве случаев (за исключением комплексов с довольно низкой симметрией) величины  $g_{xy} = g_{yx}$  и т. д. и перекрестные члены могут быть исключены подходящим выбором осей  $x, y, z$  (известных как главные оси). В этих осях выражение (1.47) принимает более простую форму

$$\mathcal{H} = \beta(g_{xx}H_x\tilde{S}_x + g_{yy}H_y\tilde{S}_y + g_{zz}H_z\tilde{S}_z). \quad (1.48)$$

Если магнитное поле  $\mathbf{H}$  приложено в направлении, задаваемом косинусами  $l, m, n$  относительно этих главных осей, то энергетические уровни определяются выражением вида (1.44) со следующим значением величины  $g$ :

$$g^2 = l^2g_{xx}^2 + m^2g_{yy}^2 + n^2g_{zz}^2. \quad (1.49)$$

Условие резонанса с этой величиной  $g$  снова дается формулой (1.45). Справедливость формул (1.44), (1.45) и (1.49) можно непосредственно проверить диагонализацией гамильтониана (1.48) или с помощью эквивалентного метода (см. § 2, гл. 3), переходя к системе координат  $x_e, y_e, z_e$  для эффективного спина  $\tilde{\mathbf{S}}$ , в которой направляющие косинусы оси  $z_e$  относительно главных осей равны  $lg_{xx}/g, mg_{yy}/g, ng_{zz}/g$ . Направление оси  $z_e$  не совпадает с направлением поля  $\mathbf{H}$ , за исключением случая совпадения направления поля  $\mathbf{H}$  с направлением одной из главных осей, или отсутствия анизотропии. Например, если комплекс имеет кубическую симметрию, то с необходимостью следует равенство  $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$ , так что гамильтониан зеemanовского взаимодействия совпадает с гамильтонианом для свободного магнитного диполя. В случае аксиальной симметрии

$$g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}, \quad g_{zz} = g_{\parallel},$$

и формула (1.49) сводится к

$$g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta, \quad (1.49a)$$

где  $\theta$  — угол между направлением  $\mathbf{H}$  и осью  $z$ .

В § 1 было показано, что направление прецессии магнитного дипольного момента относительно внешнего поля  $\mathbf{H}$  определяется правым винтом, если гиромангнитное отношение  $\gamma$  отрицательно. Отрицательному значению  $\gamma$  для электронного магнитного момента соответствует, согласно (1.8), положительное значение  $g$ . Поляризованное по кругу переменное магнитное поле будет эффективно взаимодействовать с прецессирующим магнитным моментом, если только его вращение синхронно с прецессией. Таким образом, выяснив, какое из двух поляризованных по кругу магнитных полей возбуждает магнитные резонансные переходы, можно экспериментально определить знак  $g$ . Для электронов свободного атома этот знак всегда положителен [так

как мы уже учли в (1.8), что заряд электрона отрицателен]. Однако для магнитных ионов в твердом теле это не всегда так. Простой пример, где эффективное значение  $g$  отрицательно, приведен в § 4 гл. 3. Это случай эффекта Зеемана в слабом поле на дублете  $G_7$ , принадлежащем системе с  $S=5/2$  в кубическом поле.

Если существует анизотропия, ситуация еще больше усложняется, поскольку величины  $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$ ,  $g_{zz}$  могут иметь разные знаки. [Опыт показывает, что в этом случае необходимо брать  $g$  в формуле (1.49) всегда положительным; см. § 2 гл. 3.] В § 2 гл. 3 показано, что в зависимости от направления вращения магнитного поля в излучении с круговой поляризацией интенсивность магнитных резонансных переходов получается различной и что, выяснив, какое из направлений дает переходы большей интенсивности, можно определить знак произведения ( $g_{xx}g_{yy}g_{zz}$ ). В случае аксиальной симметрии ( $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$ ) это означает, что можно определить экспериментально знак  $g_z = g_{\parallel}$ , однако знак  $g_{\perp}$  не определяется.

В 1960 г. Хатчисон и Вейнсток [1] экспериментально определили знак  $g$  для изотропного крамерсова дублета (основное состояние комплекса  $NrF_6$ ). Общие вопросы, касающиеся знака и других свойств  $g$ -«тензора», рассмотрены далее в § 6—8 гл. 15 (т. 2). Здесь также следует отметить, что для значений  $S = 3/2$  и более могут встречаться другие формы зеемановского члена, линейного по  $H$  (общее обсуждение дано в § 3 гл. 18 (т. 2), простой пример — в § 4 гл. 3).

Не рассматривая вопрос об интенсивности резонансных переходов (гл. 2 и § 2 гл. 3), заметим, однако, что при аксиальной симметрии, когда  $g_{\perp} = 0$ , интенсивность перехода равна нулю (т. е. переход запрещен). Для крамерсовых дублетов это правило выполняется строго, если не учитывать малые зеемановские поправки более высоких порядков, пропорциональные  $H^2$  или  $H^3$ , связанные с введением в спиновый гамильтониан добавочных членов [§ 3 гл. 18 (т. 2)]. Искажения аксиальной симметрии вследствие дефектов кристаллической структуры или напряжений могут в случае некрамерсовых дублетов привести к ситуации, при которой переходы под действием переменного магнитного поля вдоль предполагаемой единственной оси симметрии оказываются разрешенными (§ 5).

Важно отметить, что, поскольку  $S$  — не истинный угловой момент системы, величина  $g$  не является истинным гиромагнитным отношением, которое можно было бы измерить в классическом эксперименте типа Барнета или Эйнштейна — де Гааза. По этой причине величину  $g$  правильнее называть «фактором спектроскопического расщепления». Как уже отмечалось, отдельные величины  $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$ ,  $g_{zz}$  и т. д. не обязательно все являются положительными, тем не менее в гл. 3 мы увидим, что удобно счи-

тать  $g$  положительной величиной, так как тогда энергия электронных зеемановских уровней будет всегда возрастать с увеличением значения  $M$ . Отсюда не следует потери общности. Это лишь означает, что вдоль главной оси  $\rho$ , для которой  $g_{\rho\rho}$  отрицательно, положительное направление  $z_e$  противоположно направлению приложенного поля  $\mathbf{H}$ . Фактически это необходимо для того, чтобы сохранить непрерывность вращения оси  $z_e$ , когда  $\mathbf{H}$  проходит через главную ось, для которой  $g_{\rho\rho}$  отрицательно (фиг. 3.1).

В этой вводной главе делается попытка представить основные особенности спинового гамильтониана удобным способом как обобщение спинового гамильтониана для свободного атома. Простой пример, иллюстрирующий этот эмпирический подход, приведен в § 8. В гл. 3 подробно обсуждается связь спинового гамильтониана с экспериментальным спектром. Полное теоретическое обсуждение спинового гамильтониана и его связи с фундаментальной теорией парамагнитного комплекса дано в гл. 14—21 (т. 2).

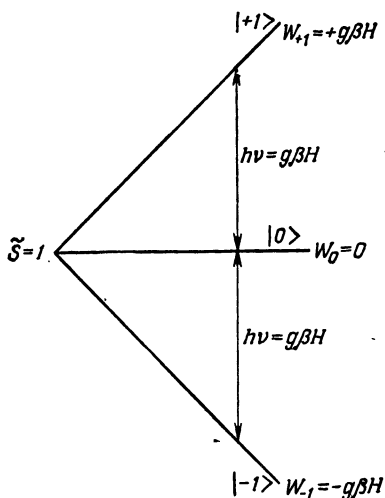
### § 5. «Начальное расщепление», или «тонкая структура»

В нулевом магнитном поле уровень  $J$  свободного атома или иона без сверхтонкого взаимодействия является  $(2J+1)$ -кратно вырожденным. Состояния преобразуются одно в другое при всех пространственных вращениях, так как система имеет полную вращательную симметрию. Для иона в твердом теле преобразования симметрии могут быть более ограниченными. Понятие эффективного спина  $\tilde{S}$  справедливо (в его самом строгом смысле) тогда, когда мы имеем дело с системой  $2\tilde{S}+1$  состояний, которые преобразуются одно в другое при операциях симметрии, соответствующих кристаллической решетке, в которую помещен ион. Тогда в нулевом магнитном поле имеет место  $(2\tilde{S}+1)$ -кратное вырождение уровня, и эффект Зеемана во внешнем поле описывается гамильтонианом (1.46)

$$\mathcal{H} = \beta(\mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \tilde{\mathbf{S}}),$$

за исключением отдельных случаев, которые упомянуты в конце последнего параграфа. Согласно выражению (1.46), имеем систему эквидистантных уровней, различающихся по энергии на величину  $g\beta H$ . Переходы разрешены между соседними уровнями ( $\Delta M = \pm 1$ ), поэтому все  $2\tilde{S}$  переходов совпадают по частоте

$$h\nu = g\beta H, \tag{1.45}$$



Фиг. 1.5. Эффект Зеемана триплетного состояния  $\tilde{S}=1$  в отсутствие начального расщепления в нулевом поле.

Два разрешенных магнитных резонансных перехода совпадают по частоте  $\nu=g\beta H/h$ .

Это справедливо при любом направлении поля  $\mathbf{H}$ , которое влияет лишь на значение  $g$ . Описываемая ситуация проиллюстрирована на фиг. 1.5 для случая  $\tilde{S}=1$  и соответствует иону  $\text{Ni}^{2+}$  с конфигурацией  $3d^8$

в лигандном поле точно октаэдрической симметрии (при этом  $g$ -фактор изотропен, так как  $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$ ).

Если симметрия не точно октаэдрическая (кубическая), то три уровня могут и не быть вырожденными в нулевом магнитном поле. Это легко понять, обращаясь к частному случаю  $\tilde{S}=1$ , на примере вымышленного иона с одним электроном без спина в  $p$ -состоянии. Орбитальный уровень  $l=1$  включает три состояния, которые можно записать в форме

$$\left| \frac{x}{r} \right\rangle, \quad \left| \frac{y}{r} \right\rangle, \quad \left| \frac{z}{r} \right\rangle,$$

поскольку речь идет об угловых вариациях волновых функций. В лигандном поле кубической симметрии направления  $x$ ,  $y$ ,  $z$  эквивалентны, и все три состояния имеют одну и ту же энергию в отсутствие внешнего поля. Однако если лигандное поле обладает лишь аксиальной симметрией относительно оси  $z$  (или симметрией с осью третьего или четвертого порядка), то эквивалентны только оси  $x$  и  $y$ . Отсюда следует, что состояния  $|(x/r)\rangle$  и  $|(y/r)\rangle$  имеют одинаковую энергию, но она может отличаться от энергии состояния  $|(z/r)\rangle$ . В лигандном поле еще более низкой симметрии все три оси неэквивалентны и все состояния имеют различные энергии.

Для истинного, или эффективного, спина  $\tilde{S}=1$  разница энергий между состояниями  $\tilde{S}_z = \pm 1$  и состоянием  $\tilde{S}_z = 0$  в случае аксиальной симметрии (или симметрии с осью третьего или четвертого порядка; ось  $z$ ) может быть представлена добавлением к эффективному спиновому гамильтониану члена  $D\tilde{S}_z^2$ . Удобнее



записать этот член в форме, которая включает аддитивную постоянную, чтобы оставить неизменным центр тяжести системы уровней. С учетом зеемановского взаимодействия гамильтониан принимает вид

$$\mathcal{H} = \beta(\mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \tilde{\mathbf{S}}) + D \left\{ \tilde{S}_z^2 - \frac{1}{3} \tilde{S}(\tilde{S} + 1) \right\}. \quad (1.50)$$

Энергия уровней спина  $\tilde{S} = 1$  в магнитном поле, приложенном вдоль оси  $z$ , согласно выражению (1.50), равна

$$W_{\pm 1} = + \frac{1}{3} D \pm g_z \beta H_z, \quad W_0 = - \frac{2}{3} D. \quad (1.51)$$

Уровни и разрешенные между ними переходы ( $\Delta M = \pm 1$ ) с частотами  $h\nu = |(D \pm g_z \beta H_z)|$  показаны на фиг. 1.6.

Если поле  $\mathbf{H}$  направлено не вдоль оси  $z$ , то энергетические уровни не расходятся линейно с ростом  $H$  и картина усложняется. Причина заключается в том, что в нулевом поле магнитный момент прецессирует вокруг единственной оси (ось  $z$ ), а в очень сильном магнитном поле ( $g\beta H \gg D$ ) происходит переход к прецессии вокруг поля  $\mathbf{H}$ . Тогда в первом приближении энергия уровней изменяется линейно с  $H$  и состояния могут быть приближенно выражены следующим образом:  $|+1\rangle$ ,  $|0\rangle$ ,  $|-1\rangle$  в соответствии с их компонентами углового момента относительно оси, совпадающей с полем  $\mathbf{H}$  в отсутствие анизотропии  $g$ -фактора. В этом приближении энергия уровней равна (если  $g$ -фактор изотропен и угол между  $\mathbf{H}$  и осью  $z$  равен  $\theta$ )

$$W_{\pm 1} = \frac{1}{6} D (3 \cos^2 \theta - 1) \pm g\beta H + \dots, \quad (1.52)$$

$$W_0 = - \frac{1}{3} D (3 \cos^2 \theta - 1) + \dots,$$

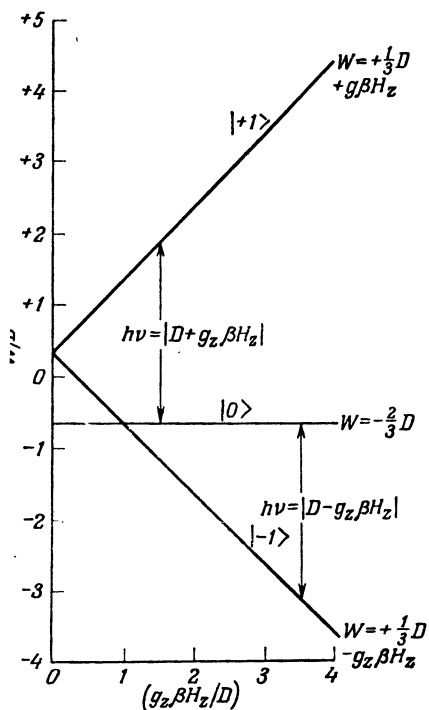
где последующие члены имеют порядок величины  $D^2/(g\beta H)$ . Частоты разрешенных переходов  $| \pm 1 \rangle \leftrightarrow | 0 \rangle$  (в первом приближении) равны

$$\nu = \frac{|1/2 D (3 \cos^2 \theta - 1) \pm g\beta H|}{h}. \quad (1.53)$$

С меньшей вероятностью разрешены также переходы  $|+1\rangle \leftrightarrow \leftrightarrow |-1\rangle$  с частотами

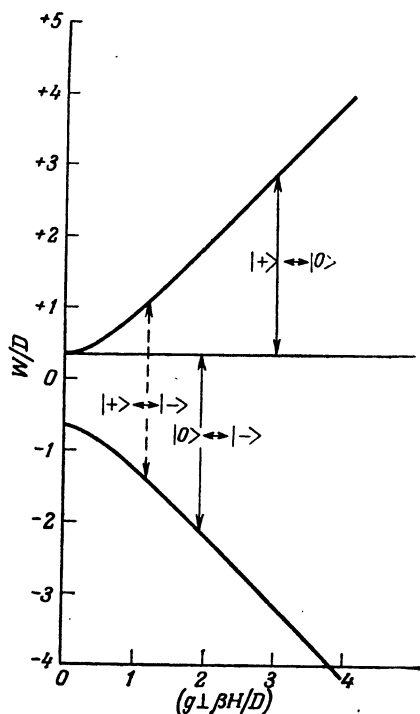
$$\nu = \frac{2g\beta H}{h}. \quad (1.54)$$

Их интенсивность по порядку величины меньше в  $(D/g\beta H)^2$  раз. По очевидным причинам этот переход часто относят к переходу с правилом отбора  $\Delta M = 2$ . Однако эта характеристика вводит в заблуждение, так как фактически уровни соответствуют состояниям, которые являются линейными комбинациями трех базисных состояний  $|+1\rangle$ ,  $|0\rangle$ ,  $|-1\rangle$ . В полях промежуточной



Фиг. 1.6. Диаграмма энергетических уровней и разрешенных переходов в приведенных энергетических координатах для системы с  $\tilde{S}=1$ , описываемой гамильтонианом (1.50).

Поле  $\mathbf{H}$  направлено вдоль оси  $z$ . Переходы показаны для случая фиксированной частоты, равной  $\nu = \frac{1}{2}D/h$ , и изменяющегося поля  $\mathbf{H}$ .

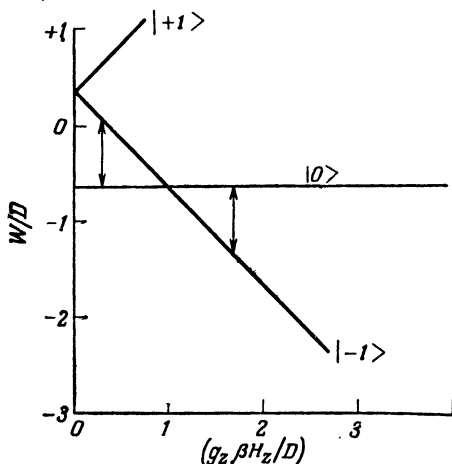


Фиг. 1.7. То же, что и на фиг. 1.6, но поле  $\mathbf{H}$  направлено перпендикулярно оси  $z$ .

Имеются три состояния  $|+\rangle$ ,  $|0\rangle$ ,  $|-\rangle$ . В сильных магнитных полях ( $g_{\perp} \beta H \gg D$ ) они приблизительно являются чистыми  $|+\rangle$ ,  $|0\rangle$ ,  $|-\rangle$  состояниями. Вероятность перехода  $|+\rangle \leftrightarrow |-\rangle$  в этом случае меньше вероятности двух других переходов примерно в  $(D/g_{\perp} \beta H)^2$  раз.

напряженности  $g\beta H \sim D$  смешение состояний значительно больше, и энергия уровней  $W$  изменяется нелинейно с  $H$ . Это соответствует более сложному движению магнитного момента в результате конкурирующего влияния двух членов в спиновом гамильтониане (1.50). Картина уровней для случая поля  $H$ , перпендикулярного оси  $z$ , показана на фиг. 1.7.

На фиг. 1.6 и 1.7 изображены разрешенные переходы, которые наблюдаются при условии  $h\nu > D$ . Эти же переходы для случая  $h\nu < D$ , когда поле  $\mathbf{H}$  направлено вдоль оси  $z$ , показаны на фиг. 1.8. Из фиг. 1.7 видно, что если направление поля  $\mathbf{H}$  перпендикулярно оси  $z$ , то при  $h\nu < D$  будет наблюдаться лишь один переход  $|+\rangle \leftrightarrow |0\rangle$ .



Фиг. 1.8. То же, что и на фиг. 1.6, но переходы показаны для случая фиксированной частоты, равной  $\nu = 0,7D/h$ .

Оба перехода соответствуют резонансному условию  $h\nu = |D - g_z \beta H_z|$ . Энергия  $g_z \beta H_z$  соответственно меньше и больше  $D$  в двух случаях. Оба перехода происходят между состояниями  $|0\rangle$  и  $|-1\rangle$ . Переход  $|+1\rangle \leftrightarrow |0\rangle$  энергетически невозможен, когда  $h\nu < D$  и поле  $H$  направлено вдоль оси  $z$ .

Если величина  $D$  отрицательна, то состояния  $|+1\rangle$  и  $|-1\rangle$  необходимо поменять местами. В остальном фигура не изменяется.

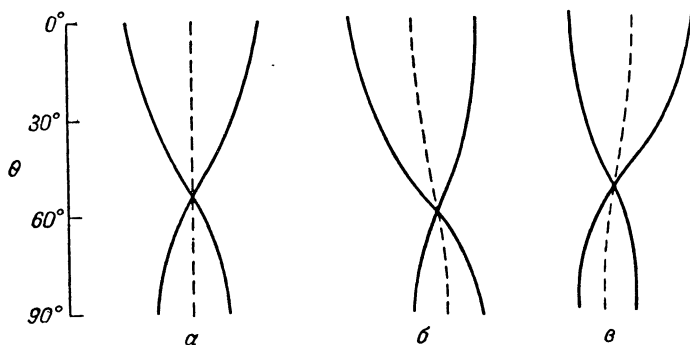
Диаграммы, изображенные на фиг. 1.6—1.8, соответствуют работе с постоянной частотой и изменяющимся магнитным полем, что обычно наиболее удобно в эксперименте. Поэтому, приняв  $H$  за независимую переменную, уместно переписать выражение (1.53), справедливое для сильного поля  $H$  и изотропного  $g$ -фактора, в виде

$$g\beta H = h\nu \pm \frac{1}{2} D (3 \cos^2 \theta - 1) + \dots, \quad (1.55)$$

или

$$H = H_0 \pm \frac{1}{2} \frac{D}{g\beta} (3 \cos^2 \theta - 1) + \dots, \quad (1.56)$$

где опущены члены порядка  $D^2/h\nu$  или  $(D/g\beta)^2/H_0$  и  $H_0 = h\nu/g\beta$ . Величина  $D/g\beta$  определяет  $D$  в единицах напряженности поля. Очевидно, что значение  $H_0$  определяет значение  $g$ , а расстояние между двумя переходами (фиг. 1.9, а) — значение  $D/g\beta$ . Проверка угловой зависимости  $3 \cos^2 \theta - 1$  может быть использована для подтверждения правильности выбора формы гамильтониана. Независимость  $H_0$  от угла  $\theta$  указывает на изотропность  $g$ -фактора. Два разрешенных перехода совпадают при  $\theta = 54^\circ 44'$ . Конечно, эти выводы абсолютно точны лишь в пределе  $(h\nu/D) \rightarrow \infty$ , однако смещения уровней порядка  $D^2/h\nu$  малы, пока  $h\nu \gg D$ .



Фиг. 1.9. Угловая зависимость резонансного значения поля  $\mathbf{H}$  при фиксированной частоте двух сильных разрешенных переходов для системы с  $\tilde{S} = 1$ , описываемой гамильтонианом

$$\mathcal{H} = \beta (\mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \tilde{\mathbf{S}}) + D \left\{ \tilde{S}_z^2 - \frac{1}{3} \tilde{S} (\tilde{S} + 1) \right\}.$$

Магнитное поле  $\mathbf{H}$  направлено под углом  $\theta$  к оси  $z$ .

$a$  — изотропный  $g$ -фактор; расщепление в первом приближении ( $D \ll g\beta H$ ) изменяется пропорционально  $(3 \cos^2 \theta - 1)$ ;

$b$  — аксиально анизотропный  $g$ -фактор ( $|g_{\parallel}| > g_{\perp}$ );

$v$  — аксиально анизотропный  $g$ -фактор ( $|g_{\parallel}| < g_{\perp}$ ).

Напряженность поля увеличивается слева направо. Штриховые линии показывают вариации величины резонансных полей (совпадающих) переходов, когда  $D=0$ .

Если  $g$ -фактор анизотропен ( $g_{zz} = g_{\parallel}$ ,  $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$ ), то его значение зависит от угла  $\theta$  между полем  $\mathbf{H}$  и осью  $z$

$$g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta \quad (1.49a)$$

и переходы происходят при следующих значениях поля (в приближении сильного поля):

$$H = H_0 \pm \frac{1}{2} \frac{D}{g\beta} \left( 3 \frac{g_{\parallel}^2}{g^2} \cos^2 \theta - 1 \right) + \dots \quad (1.56a)$$

Точка «пересечения» переходов смещается к другому значению угла  $\theta$ . Средняя точка двух переходов ( $H_0$  в этом приближении) теперь также является функцией угла  $\theta$ . Два случая  $g_{\parallel} > g_{\perp}$  и  $g_{\parallel} < g_{\perp}$  изображены на фиг. 1.9,  $b$  и  $v$ .

Обычно экспериментально удобнее работать при постоянной частоте; кроме того, измерения в сильном поле дают больше информации, чем измерения в нулевом магнитном поле с переменной частотой. Система с частотной разверткой позволила бы для рассмотренного примера найти значение  $|D|$  прямо по частоте, при которой наблюдается максимум поглощения (хотя сравнение интенсивностей при различных частотах требует тщательной ка-

либровки аппаратуры). Измерения в сильных полях позволяют также:

- а) определить ориентацию единственной оси симметрии ( $z$ -ось), если она неизвестна;
- б) определить главные значения  $g$ -тензора;
- в) проверить предположение об аксиальной симметрии.

Как будет показано ниже, подобные преимущества имеет работа в сильных полях и в более сложных случаях. Из измерения относительной интенсивности переходов при температурах таких, что  $kT \sim h\nu$ , можно также найти знак величины  $D$ , как это описано в § 3 и 6 гл. 3.

Если  $D \gg g\beta H$ , то синглет и дублет настолько хорошо разделены, что резонансные переходы между ними возможны лишь при  $h\nu \sim D$ . При  $h\nu \ll D$  возможен лишь эффект Зеемана в слабом магнитном поле, который дает расщепление первого порядка уровней дублета, когда поле  $\mathbf{H}$  направлено вдоль оси  $z$ , и лишь расщепление второго порядка, когда  $\mathbf{H}$  перпендикулярно оси  $z$ . Изолированный дублет может быть назван «некрамерсовым» дублетом с  $S = 1/2$ . Для него эффект Зеемана первого порядка можно представить новым спиновым гамильтонианом ( $S = 1/2$ )

$$\mathcal{H} = g_{\parallel} \beta H_z \tilde{S}_z. \quad (1.57)$$

Эффективное значение  $g_{\parallel}$  в (1.57) соответствует удвоенному значению  $g_{\parallel}$  в спиновом гамильтониане с  $S = 1$ , тогда как  $g_{\perp} = 0$ . Этот спиновый гамильтониан не разрешает переходы между уровнями дублета.

Если имеется малое ромбическое искажение, то два состояния в (1.57) могут смешиваться и это вызывает небольшое начальное расщепление двух уровней (§ 5 гл. 3). Матричные элементы оператора  $\tilde{S}_z$  между состояниями  $|+\rangle$ ,  $|-\rangle$ , определяемые выражением (3.27а), имеют конечное значение, поэтому осциллирующее вдоль оси  $z$  магнитное поле может индуцировать разрешенные резонансные переходы. Таким образом, малое искажение аксиальной симметрии приведет к небольшому расщеплению дублета. Появятся разрешенные переходы с этой необычной ориентацией осциллирующего поля. Спиновый гамильтониан (с  $S = 1/2$ ), учитывающий эти эффекты, имеет вид

$$\mathcal{H} = g_{\parallel} \beta H_z \tilde{S}_z + \Delta_x \tilde{S}_x + \Delta_y \tilde{S}_y. \quad (1.57a)$$

Если искажения аксиальной симметрии обусловлены локальными дефектами или напряжениями, параметры  $\Delta_x$ ,  $\Delta_y$  будут иметь случайное распределение значений, которое часто принимается гауссовым [полное обсуждение дано в § 5 гл. 18 (т. 2)].

В этой главе не обсуждаются подробно многие типы «начальных расщеплений», которые могут встречаться практически.

Их наличие можно обнаружить, наблюдая переходы, встречающиеся при различных значениях магнитного поля, а не только при значении  $h\nu = g\beta H$ , когда все переходы совпадают. Приняв достаточные меры предосторожности, чтобы не потерять переходы при детектировании, число резонансных линий (равное  $2\tilde{S}$  в сильных полях) можно использовать для проверки значения  $\tilde{S}$  или для его определения, если оно было неизвестно. Для значений  $\tilde{S} \geq 3/2$  переходы даже в сильных полях имеют неодинаковую интенсивность, которая для перехода  $M \leftrightarrow M - 1$  пропорциональна

$$S(S + 1) - M(M - 1). \quad (1.58)$$

Это соответствует тому, что проекция магнитного момента на направление осциллирующего магнитного поля больше для малых значений  $|M|$ , чем для больших (§ 3 гл. 3). Вариация интенсивности позволяет легко отличить «тонкую структуру», обусловленную начальными расщеплениями, от сверхтонкой структуры (см. ниже), где линии, соответствующие различным ядерным ориентациям, имеют одинаковую интенсивность при температурах таких, что  $kT$  значительно больше энергии сверхтонкого взаимодействия.

В заключение отметим, что ответственные за тонкую структуру члены в эффективном спиновом гамильтониане должны отражать симметрию той точки решетки, в которую помещен парамагнитный ион. Например, в случае кубической симметрии для  $\tilde{S} \geq 2$  гамильтониан может содержать члены вида

$$\frac{1}{6} a \left\{ \tilde{S}_x^4 + \tilde{S}_y^4 + \tilde{S}_z^4 - \frac{1}{5} \tilde{S}(\tilde{S} + 1)(3\tilde{S}^2 + 3\tilde{S} - 1) \right\}. \quad (1.59)$$

Этот член приведет к тонкой структуре в спектре типа изображенного на фиг. 3.3, *a* для  $\tilde{S} = 5/2$  в сильных магнитных полях. При всех ориентациях магнитного поля структура будет аналогичной, но расстояния между линиями изменяются как типичная для кубической симметрии функция  $l^4 + m^4 + n^4 - 3/5$ , где  $l, m, n$  — направляющие косинусы поля  $\mathbf{H}$  относительно кубических осей четвертого порядка. Изменения соответствуют кубическим гармоникам

$$x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 = r^4 \left( l^4 + m^4 + n^4 - \frac{3}{5} \right).$$

Более сложная константа в спиновом гамильтониане (1.59) обусловлена тем, что учитывается некоммутативность компонент спина  $\tilde{S}$ . Этого усложнения не возникает с компонентами радиуса-вектора  $\mathbf{r}$ .

Аналогичным образом рассмотренный ранее в этом параграфе член тонкой структуры возникает из сферической гармоники

$$r^2(3 \cos^2 \theta - 1) = 3z^2 - r^2 = 3z^2 - (x^2 + y^2 + z^2),$$

которой в спиновом гамильтониане соответствует выражение

$$3\tilde{S}_z^2 - (\tilde{S}_x^2 + \tilde{S}_y^2 + \tilde{S}_z^2) = 3\tilde{S}_z^2 - \tilde{S}(\tilde{S} + 1).$$

Оно соответствует квадрупольному искажению плотности намагниченности иона, тогда как члены четвертой степени (например, рассмотренный выше кубический член) соответствуют гексадекапольным искажениям.

## § 6. Магнитная сверхтонкая структура

Для свободного атома или иона с  $LS$ -связью гамильтониан магнитной сверхтонкой структуры имеет простую форму (1.21)

$$\mathcal{H} = a(\mathbf{J} \cdot \mathbf{I}).$$

Он описывает взаимодействие, которое можно рассматривать либо как взаимодействие ядерного дипольного магнитного момента с магнитным полем на ядре, созданным электронной намагниченностью, либо, наоборот, как взаимодействие электронной намагниченности с магнитным полем, обусловленным ядерным магнитным моментом. Мы видели, что в твердом теле взаимодействие электронной намагниченности с внешним магнитным полем  $\mathbf{H}$  может изменяться при изменении ориентации  $\mathbf{H}$  относительно главных осей лигандного поля. Поэтому следует ожидать такой же зависимости для ее взаимодействия с ядерным магнитным полем. Таким образом, вместо выражения

$$\mathcal{H} = A(\tilde{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{I}), \quad (1.60)$$

являющегося простой прямой аналогией выражения (1.21), можно предвидеть более сложную форму взаимодействия, аналогичную форме зеемановского взаимодействия (1.46), (1.47). Из эксперимента и из теории следует, что в подавляющем большинстве случаев правильным является следующий вид гамильтониана:

$$\mathcal{H} = (\tilde{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}), \quad (1.61)$$

или в подробной записи

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & A_{xx}\tilde{S}_xI_x + A_{yy}\tilde{S}_yI_y + A_{zz}\tilde{S}_zI_z + A_{xy}\tilde{S}_xI_y + A_{yx}\tilde{S}_yI_x + \\ & + A_{yz}\tilde{S}_yI_z + A_{zy}\tilde{S}_zI_y + A_{zx}\tilde{S}_zI_x + A_{xz}\tilde{S}_xI_z. \end{aligned} \quad (1.62)$$

Подходящим выбором осей, которые почти всегда являются главными осями  $g$ -тензора, если сверхтонкая структура обусловлена ядром самого парамагнитного иона, а не ядром лиганда, выражение (1.62) можно упростить

$$\mathcal{H} = A_{xx}\tilde{S}_x I_x + A_{yy}\tilde{S}_y I_y + A_{zz}\tilde{S}_z I_z. \quad (1.63)$$

В первом приближении в сильном внешнем магнитном поле ( $A \ll g\beta H$ ) энергия сверхтонкого магнитного взаимодействия равна

$$W = AMm, \quad (1.64)$$

где  $M$  и  $m$  — соответственно электронное и ядерное магнитные квантовые числа. Величина  $A$  определяется выражением

$$g^2 A^2 = l^2 g_{xx}^2 A_{xx}^2 + m^2 g_{yy}^2 A_{yy}^2 + n^2 g_{zz}^2 A_{zz}^2, \quad (1.65)$$

где  $l, m, n$  — направляющие косинусы поля  $H$  относительно главных осей  $x, y, z$ . В случае аксиальной симметрии  $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$ ,  $g_{zz} = g_{\parallel}$ ,  $A_{xx} = A_{yy} = A_{\perp}$ ,  $A_{zz} = A_{\parallel}$  формула (1.65) принимает вид

$$g^2 A^2 = g_{\parallel}^2 A_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 A_{\perp}^2 \sin^2 \theta, \quad (1.66)$$

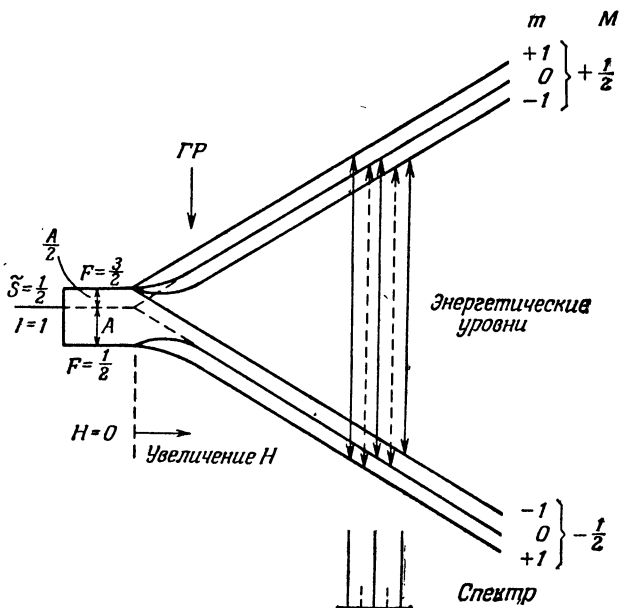
где  $\theta$  — угол между  $H$  и единственной осью ( $z$ -ось). Эти формулы можно проверить с помощью теории возмущений или эквивалентным методом (см. § 8 гл. 3), в котором осуществляется переход к системе «электронных» осей  $x_e, y_e, z_e$ , как упоминалось в § 4, а также к системе «ядерных» осей  $x_n, y_n, z_n$ . Для последней системы направляющие косинусы оси  $z_n$

$$\frac{l g_{xx} A_{xx}}{gA}, \quad \frac{m g_{yy} A_{yy}}{gA}, \quad \frac{n g_{zz} A_{zz}}{gA},$$

соответствуют направлению стационарных компонент электронного магнитного поля на ядре. Ось  $z_n$  не совпадает ни с  $z_e$ , ни с  $\mathbf{H}$ , если только  $\mathbf{H}$  не совпадает с одной из главных осей  $g$ -тензора и, следовательно (согласно нашему предположению),  $A$ -тензора, или анизотропия отсутствует вообще. Как и ранее, в случае кубической симметрии комплекса  $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$  и  $A_{xx} = A_{yy} = A_{zz}$ , и нет необходимости придавать взаимодействию тензорный характер. Тогда магнитное сверхтонкое взаимодействие описывается гамильтонианом (исключая непринципиальные добавочные члены), который следует из простой аналогии со свободным ионом [формула (1.60)].

В этом параграфе мы будем обсуждать главным образом простой случай сильного внешнего магнитного поля ( $g\beta H \gg A$ ). Однако здесь полезно изобразить диаграмму энергетических уровней без этого ограничения. Возьмем для простоты изотроп-





Фиг. 1.10. Схема энергетических уровней и разрешенных переходов для системы с  $\tilde{S} = 1/2$ ,  $I = 1$ , описываемой гамильтонианом (анизотропия отсутствует).

$$\mathcal{H} = g\beta(\mathbf{H} \cdot \tilde{\mathbf{S}}) + A(\tilde{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{I}).$$

Сильные переходы  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = 0$  отмечены вертикальными сплошными линиями; слабые переходы  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = \mp 1$  — вертикальными пунктирными линиями. Схема изображена для случая постоянной частоты и изменяющегося магнитного поля. Стрелка, обозначенная буквами ГР, отмечает рабочую область для метода Гортера — Розе поляризации ядер (§ 12).

ную систему с  $\tilde{S} = 1/2$ ,  $I = 1$ , спиновый гамильтониан которой аналогичен гамильтониану свободного иона

$$\mathcal{H} = g\beta(\mathbf{H} \cdot \tilde{\mathbf{S}}) + A(\tilde{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{I}) - g_I\beta(\mathbf{H} \cdot \mathbf{I}). \quad (1.67)$$

Последний член в формуле (1.67) описывает ядерное зеемановское взаимодействие. Оно обычно мало и им пока можно пренебречь. Поведение энергетических уровней в зависимости от напряженности поля  $H$  показано на фиг. 1.10. В нулевом магнитном поле шесть уровней расщепятся на квадруплет, соответствующий полному угловому моменту  $F = 3/2$ , и дублет  $F = 1/2$ . В сильных магнитных полях уровни расходятся линейно и в первом приближении их энергия определяется формулой

$$W = g\beta HM + AMm - g_I\beta Hm, \quad (1.68)$$

где электронное магнитное квантовое число  $M$  принимает значения  $\pm 1/2$  или  $\pm 1$ , а ядерное магнитное квантовое число  $m$

равно  $+1$ ,  $0$  или  $-1$ . В промежуточных полях ( $g\beta H \sim A$ ) поведение уровней более сложно. Если система анизотропна, то  $F$  не является больше хорошим квантовым числом, и уровни в нулевом магнитном поле расщепляются на большее число групп (в рассматриваемом случае они расщепляются на три дублета). В специальном случае аксиальной симметрии, когда поле  $H$  совпадает с осью симметрии, хорошим квантовым числом является величина  $(M + m)$ , которая эквивалентна квантовому числу  $m_F$  для свободного иона в слабом поле  $H$  (§ 9 гл. 3). При наличии анизотропии (включая анизотропию  $g$ -фактора) следует ожидать еще более сложного поведения уровней. Однако в сильных магнитных полях ( $g\beta H \gg A$ ) формула (1.68) в первом приближении еще остается справедливой, причем  $g$  определяется формулой (1.49) или (1.49а),  $A$  — формулами (1.65) или (1.66). Энергетические уровни расходятся линейно с ростом  $H$ , но теперь расстояние между ними зависит от ориентации магнитного поля.

Рассмотрим три возможных типа переходов.

а) *Переходы*  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = 0$ .

В сильном внешнем поле  $H$  ( $g\beta H \gg A$ ) эти переходы являются главными разрешенными переходами, соответствующими простому магнитному резонансу электронной намагниченности без изменения ориентации ядерной намагниченности. Они показаны на фиг. 1.10 непрерывными вертикальными линиями для случая, когда изменяется поле  $H$ , а частота постоянна. В приближении формулы (1.68) это равноотстоящие переходы<sup>1)</sup>

$$h\nu = g\beta H + Am. \quad (1.69)$$

Три перехода соответствуют значениям  $m$ , равным  $+1$ ,  $0$  и  $-1$ , и имеют одинаковую интенсивность при всех нормальных температурах ( $kT \gg A$ ), так как три (или в общем случае  $2I + 1$ ) ориентации ядерного магнитного момента равновероятны. Как отмечено в § 2 этой главы, это приближение эквивалентно тому, что электронный магнитный резонанс происходит в поле  $(H + H_n)$ , где  $H_n = Am/g\beta$  — стационарная компонента ядерного магнитного поля в направлении  $H$ . Если имеется анизотропия, то величина  $H_n$  зависит от ориентации  $H$ , как показано, например, на фиг. 1.11.

Во втором приближении формула (1.69) будет содержать члены, пропорциональные  $m^2$ , порядка  $A^2/h\nu$ , которые соответствуют небольшой кривизне энергетических уровней, более заметной в промежуточных полях. Это приводит к небольшому

<sup>1)</sup> Если пренебречь последним членом в формуле (1.68), соответствующим ядерной зеемановской энергии. — *Прим. ред.*

изменению интервалов между разными линиями сверхтонкой структуры (фиг. 1.12). Почти во всех случаях наблюдения спектра при постоянной частоте (§ 8 гл. 3 и фиг. 3.9, 3.11) интервалы между линиями увеличиваются с ростом внешнего магнитного поля. Для спина  $S \geq 1$  вследствие аналогичных эффектов второго порядка средний интервал между линиями сверхтонкой структуры оказывается различным для разных электронных переходов (фиг. 3.9). Это может дать некоторую информацию о знаке сверхтонкого взаимодействия, если известен знак члена, ответственного за начальное расщепление (§ 8 гл. 3). Хотя не все величины  $A_{xx}$ ,  $A_{yy}$ ,  $A_{zz}$  могут иметь один и тот же знак, проще всего предположить, что величина  $A$  в формуле (1.65) всегда положительна, подобно тому как это было принято для величины  $g$ . Тогда порядок уровней известен. Уровни с положительными значениями  $M$  расположены выше уровней с отрицательными значениями  $M$ . При условии  $|A| > |g_I \beta H|$  уровни с положительными значениями  $m$  лежат выше уровней с отрицательными значениями  $m$  для положительных значений  $M$  и наоборот — для отрицательных значений  $M$  (как на фиг. 1.10).

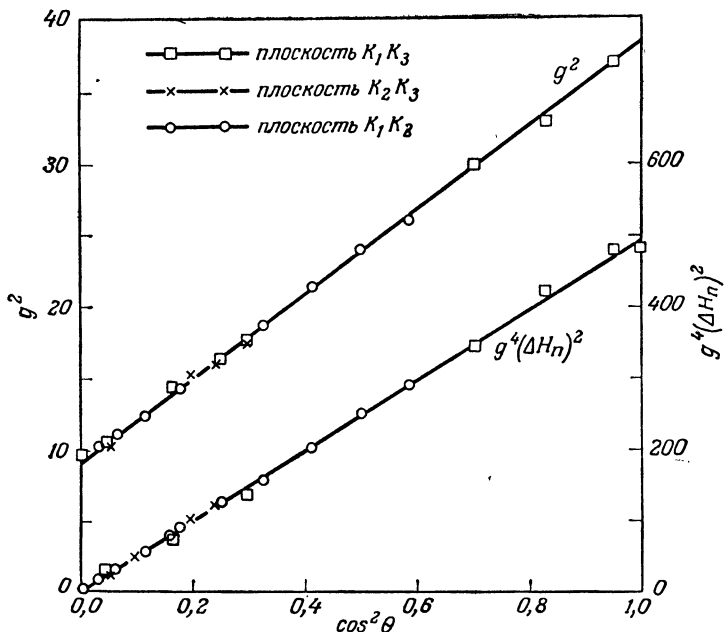
б) *Переходы*  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = \pm 1$ .

Эти переходы, сопровождающиеся одновременным изменением ориентации как ядерного, так и электронного магнитных моментов, слабо разрешены. Их интенсивность в  $(A/h\nu)^2$  раз меньше интенсивности рассмотренных выше переходов с правилом отбора  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = 0$ . Если обе величины  $g$  и  $A$  изотропны или аксиально симметричны и направление поля  $H$  совпадает с осью симметрии, то такие переходы разрешены лишь при условии  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = \mp 1$  [т. е. когда  $\Delta(M \mp m) = 0$ ]. Переходы этого типа показаны на фиг. 1.10 пунктирными вертикальными линиями. Для  $S = 1/2$  все переходы с  $\Delta m = \pm 1$  расположены почти посередине между переходами с  $\Delta m = 0$  и лишь немного смещены за счет эффектов второго порядка на величину  $\sim (A^2/h\nu)$ , а также за счет ядерного зеемановского взаимодействия на величину  $\sim g_I \beta H$ .

Для возбуждения слабых переходов с правилом отбора  $\Delta(M + m) = 0$  необходимо, чтобы осциллирующее магнитное поле было параллельно постоянному полю, тогда как переходы с правилами отбора  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = 0$  и  $\Delta M = 0$ ,  $\Delta m = \pm 1$  возбуждаются при ортогональной ориентации полей. За исключением специальных случаев (§ 9 гл. 3), эти правила поляризации не являются точными, если имеется анизотропия.

в) *Переходы с правилом отбора*  $\Delta M = 0$ ,  $\Delta m = \pm 1$ .

Эти переходы в очень сильных полях ( $A \ll g\beta H$ ) являются чисто ядерными, но в промежуточных полях их интенсивность



Фиг. 1.11. График зависимости величин  $g^2$  и  $g^4(\Delta H_n)^2$  от  $\cos^2 \theta$  для сильно анизотропного иона  $\text{Co}^{2+}$  с почти аксиальной симметрией, подтверждающей предполагаемую линейную зависимость.

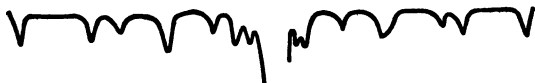
Для величины  $g^2$  эта зависимость следует из уравнений (1.49а). Величина  $\Delta H_n$  — интервал в единицах поля между последовательными сверхтонкими линиями. Из формулы (1.69)  $A = g\beta \Delta H_n$ , и поэтому из (1.66) имеем

$$\beta^2 g^4 (\Delta H_n)^2 = g_{\parallel}^2 A_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 A_{\perp}^2 \sin^2 \theta.$$

Nd четные изотопы

$^{143}\text{Nd}$

$^{145}\text{Nd}$



Фиг. 1.12. Магнитная сверхтонкая структура спектра ЭПР иона  $\text{Nd}^{3+} (4f^3)$  в этилсульфате лантана.

Две группы из  $8 (=2I + 1)$  линий указывают, что ядерные спины нечетных изотопов  $^{143}\text{Nd}$  и  $^{145}\text{Nd}$  равны  $I = 7/2$ . Относительные распространенности двух этих изотопов составляют соответственно 12 и 8%, поэтому более сильные линии сверхтонкой структуры (их интенсивность составляет  $\sim (1/8) \cdot 12 = 1,5\%$  от интенсивности главной линии, обусловленной четными изотопами) принадлежат  $^{143}\text{Nd}$ . Небольшая асимметрия и неодинаковые расщепления обусловлены эффектами второго порядка [2].

соответствует интенсивности слабых электронных переходов порядка  $(A/g\beta H)^2$ . Энергия кванта излучения, необходимого для возбуждения этих переходов в приближении сильных полей [когда справедливо уравнение (1.68)], определяется формулой

$$h\nu = |AM - g_I\beta H|. \quad (1.70)$$

Эффекты более высоких порядков приводят к изменению энергии кванта на величину порядка  $A^2/g\beta H$ . Обычно частоты этих переходов намного меньше частот переходов с  $\Delta M = \pm 1$ , поэтому их интенсивность настолько мала, что они ненаблюдаемы непосредственно. Однако их можно наблюдать косвенно с помощью техники двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР), которая обсуждается ниже в § 13 и более полно в гл. 4. Переходы с  $\Delta m = \pm 1$ ,  $\Delta M = 0$  дают значительно более полную и точную информацию о сверхтонкой структуре, чем переходы, рассмотренные в п. «а» и «б».

Приведенное в этом параграфе обсуждение магнитной сверхтонкой структуры ограничивалось анализом простейших членов в спиновом гамильтониане. Как и в случае электронного зеемановского взаимодействия, если  $S \geq 3/2$ , иногда требуются добавочные члены, линейные по  $I$  [см. § 3 гл. 18 (т. 2)]. Предел, до которого величина  $A$  может рассматриваться как простой тензор, обсуждается в § 6—8 гл. 15. Следует также заметить, что может встречаться псевдоядерное зеемановское взаимодействие, сравнимое по величине или превышающее истинное ядерное зеемановское взаимодействие (см. ниже § 8 настоящей главы и § 7 гл. 3), а последний член в (1.70) не точно равен  $g_I\beta H$ , когда имеется анизотропия.

## § 7. Сверхтонкая структура, включающая ядерное электрическое квадрупольное взаимодействие

В § 2 была кратко рассмотрена форма ядерного электрического квадрупольного взаимодействия для свободного атома или иона с  $J = 1$ ,  $I = 1$ . Используем теперь этот пример, чтобы ввести квадрупольное взаимодействие для иона в твердом теле.

Допустим, что на ион действует лигандное поле аксиальной симметрии, которое приводит к «начальному расщеплению» вида  $D\{J_z^2 - 1/3 J(J+1)\}$  с отрицательным значением  $D$ . Тогда состояние  $J_z = 0$  (где ось  $z$  теперь связана с  $D$ ) расположено выше состояний  $J_z = \pm 1$  на величину  $|D|$ , которая по предположению значительно больше электронного зеемановского или ядерного сверхтонкого взаимодействия. Последние два состояния образуют изолированный основной дублет (не

крамерсов) такого же типа, какой встречается в ЭПР. Для каждого состояния этого основного дублета величина  $3J_z^2 - J(J+1)$  имеет значение  $+1$ , так что в первом приближении ядерное электрическое квадрупольное взаимодействие (1.32) будет иметь форму

$$W = P_{\parallel} \left\{ I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right\}, \quad (1.71)$$

где

$$P_{\parallel} = \frac{3b}{4J(2J-1)I(2I-1)}. \quad (1.72)$$

Для синглетного состояния  $J_z = 0$ ,  $3J_z^2 - J(J+1) = -2$  и ядерное электрическое квадрупольное взаимодействие имеет форму (1.71), но значение  $P_{\parallel}$  имеет другой знак и в два раза больше по сравнению со значением (1.72). Если бы  $D$  было положительной величиной, то состояние  $J_z = 0$  было бы основным. Поскольку электронное синглетное состояние не дает сигнала электронного магнитного резонанса, то оно не рассматривается в дальнейшем. Однако следует заметить, что в этом случае величину  $P_{\parallel}$  можно найти с помощью ядерного магнитного резонанса (ЯМР) или ядерного электрического квадрупольного резонанса (ЯКР).

Мы рассмотрели природу ядерного электрического квадрупольного взаимодействия на примере некрамерсова дублета. Аналогичный пример для крамерсова дублета дан в § 8. В каждом случае взаимодействие имеет форму  $P_{\parallel} \{ I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \}$ , которая соответствует аксиальной симметрии электрического поля. Спиновый гамильтониан с добавлением этого члена принимает вид

$$\mathcal{H} = \beta(\mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \tilde{\mathbf{S}}) + (\tilde{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}) + P_{\parallel} \left\{ I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right\} - g\beta(\mathbf{H} \cdot \mathbf{I}). \quad (1.73)$$

Если  $g\beta H$  значительно больше любого другого члена в (1.73), то энергия уровней в первом приближении определяется уравнением

$$W = g\beta H M + A M m + P \left\{ m^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right\} - g\beta H m, \quad (1.74)$$

где величины  $g$ ,  $A$  и  $P$  определяются формулами (1.49а), (1.66) и

$$P = P_{\parallel} \left( \frac{g_{\parallel}^2 A_{\parallel}^2}{g^2 A^2} \cos^2 \theta - 1 \right), \quad (1.74а)$$

где  $\theta$  — угол между направлением поля  $\mathbf{H}$  и осью  $z$ . Нормально разрешенные переходы определяются правилом отбора  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = 0$  и имеют частоты

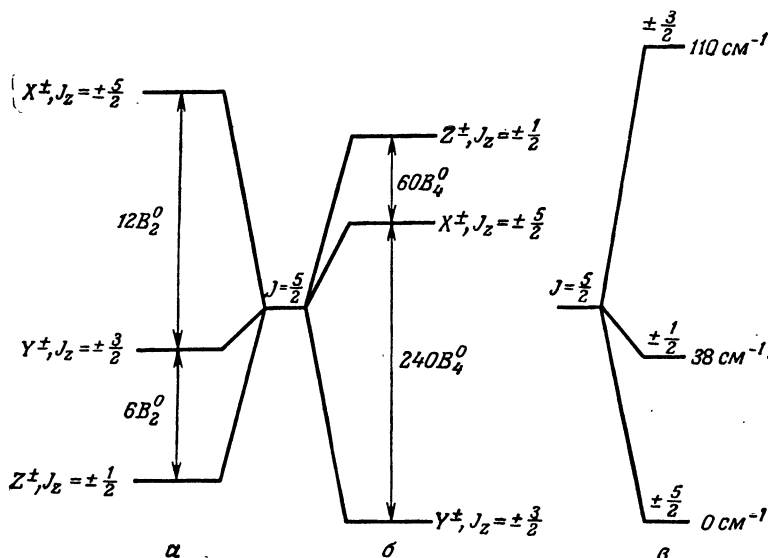
$$\nu = \frac{|g\beta H + Am|}{h},$$

такие же, как и в случае отсутствия квадрупольного взаимодействия [формула (1.69)]. Таким образом, в первом приближении нормально разрешенные переходы не изменяются присутствием члена вида (1.71). Однако если  $\mathbf{H}$  не совпадает по направлению с осью симметрии, то ядерное электрическое квадрупольное взаимодействие приводит к появлению членов, недиагональных по  $I$ , влиянием которых пренебречь нельзя, кроме случаев, когда выполняется неравенство  $(P/A) \ll 1$ . Эти члены ответственны за слабо разрешенные переходы с правилом отбора  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = \pm 1$ ,  $\Delta m = \pm 2$ . Их относительная интенсивность пропорциональна  $(P/A)^2$ , если  $P < A$ , и сравнима с интенсивностью переходов  $\Delta m = 0$ , если  $P \sim A$  (§ 9 гл. 3). Эти переходы позволяют определить как  $P_{\parallel}$ , так и  $g_I$  из спектра ЭПР. Однако значительно большую точность определения этих величин позволяет получить метод ДЭЯР (§ 13 настоящей главы и гл. 4).

Ради краткости здесь не обсуждается ряд малых, но важных эффектов второго порядка в сверхтонкой структуре. Они вместе с другими, уже рассмотренными особенностями спинового гамильтониана иллюстрируются на простом примере в следующем параграфе. Для простоты изложения мы снова предположим в этом примере наличие аксиальной симметрии, поэтому выведенные формулы не будут иметь наиболее общей формы. Пренебрежем также любыми взаимодействиями, включающими более высокие, чем квадрупольные, моменты ядер, независимо от того, возникают ли они вследствие истинных ядерных моментов такого порядка или вследствие остаточных эффектов взаимодействий более низкого порядка.

## § 8. Простой пример

Рассмотрим основные особенности эффективного спинового гамильтониана и проиллюстрируем их некоторыми простыми примерами. Полезнее всего рассмотреть один-единственный пример и с его помощью показать эти особенности таким образом, чтобы резюмировать уже отмеченные эффекты, а также ввести некоторые эффекты второго порядка, упомянутые в конце предыдущего параграфа.



Фиг. 1.13. Диаграмма энергетических уровней системы с  $J = 5/2$  в поле лигандов аксиальной симметрии.

Диаграммы а и б соответствуют операторам поля лигандов.

$$a) B_2^0 \{3J_z^2 - J(J+1)\},$$

$$b) B_4^0 \{35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2\},$$

которые аналогичны членам аксиального потенциала второй  $r^2Y_2^0$  и четвертой  $r^4Y_4^0$  степени соответственно. Любая линейная комбинация операторов а и б независимо от знаков и величин коэффициентов  $B_2^0$  и  $B_4^0$  должна привести к результатам, описанным в § 8, при условии, что расщепления между тремя дублетами велики по сравнению с расщеплениями, вызванными зеемановским и сверхтонким взаимодействиями.

в) Диаграмма наблюдаемых расщеплений для основного состояния  ${}^2F_{5/2}$  электронной конфигурации  $4f^1$ , ион  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{CeCl}_3$ .

Рассмотрим ион с электронной конфигурацией  $4f^1$ , такой, как  $\text{Ce}^{3+}$ , основное состояние которого  ${}^2F_{5/2}$ . Предположим, что основное состояние расщепляется лигандным полем аксиальной симметрии, но расщепление мало по сравнению с энергией первого возбужденного состояния  ${}^2F_{7/2}$ , которое для иона  $\text{Ce}^{3+}$  расположено выше основного на  $2200 \text{ см}^{-1}$ . Это означает, что мы имеем дело только с основным мультиплетом ( $J = 5/2$ ) и полностью пренебрегаем примесью первого ( $J = 7/2$ ) и более высоких возбужденных состояний. Лигандное поле аксиальной симметрии можно представить спиновым гамильтонианом (фиг. 1.13)

$$\mathcal{H} = B_2^0 \{3J_z^2 - J(J+1)\} + \text{члены более высоких степеней по } J_z. \quad (1.75)$$



Так как гамильтониан (1.75) содержит только оператор  $J_z$  и его степени [лишь четные, см. гл. 16 (т. 2)] и не содержит членов вида  $J_{\pm}$ , то шестикратно вырожденное состояние  $J = 5/2$  расщепляется на три дублета, характеризуемых величинами

$$X^{\pm}, J_z = \pm \frac{5}{2}; \quad Y^{\pm}, J_z = \pm \frac{3}{2}; \quad Z^{\pm}, J_z = \pm \frac{1}{2}. \quad (1.76)$$

Не будем предполагать, что какой-либо дублет является основным состоянием, и возьмем их энергии равными соответственно  $W_X, W_Y, W_Z$ . Их разности малы по сравнению с энергией состояния  $J = 7/2$ , но велики по сравнению с любым из рассмотренных ниже взаимодействий.

а) *Электронное зеемановское взаимодействие*

Зеемановская энергия во внешнем поле  $\mathbf{H}$  определяется матричными элементами оператора

$$\mathcal{H} = g_J \beta (\mathbf{H} \cdot \mathbf{J}). \quad (1.40)$$

Для каждого из дублетов они равны

$$\begin{array}{ccc} \langle \pm | g_J \beta H J_z | \pm \rangle & \langle \pm | \frac{1}{2} g_J \beta H J_{\pm} | \mp \rangle \\ X & \pm \frac{5}{2} g_J \beta H & 0 \\ Y & \pm \frac{3}{2} g_J \beta H & 0 \\ Z & \pm \frac{1}{2} g_J \beta H & \frac{3}{2} g_J \beta H \end{array} \quad (1.77)$$

Сравнивая эти матричные элементы с матричными элементами

$$\begin{array}{ccc} \langle \pm | g_{\parallel} \beta H \tilde{S}_z | \pm \rangle & \langle \pm | \frac{1}{2} g_{\perp} \beta H \tilde{S}_{\pm} | \mp \rangle \\ \pm \frac{1}{2} g_{\parallel} \beta H & \frac{1}{2} g_{\perp} \beta H \end{array} \quad (1.78)$$

эффективного спинового гамильтониана для  $\tilde{S} = 1/2$

$$\mathcal{H} = \beta \{ g_{\parallel} H_z \tilde{S}_z + g_{\perp} (H_x \tilde{S}_x + H_y \tilde{S}_y) \}, \quad (1.79)$$

получаем значения величин  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  для каждого из дублетов

$$\begin{array}{ccc} & g_{\parallel} & g_{\perp} \\ X & 5g_J & 0 \\ Y & 3g_J & 0 \\ Z & g_J & 3g_J \end{array} \quad (1.80)$$

Последний дублет дает резонанс с сильно анизотропным  $g$ -фактором. Между уровнями первых двух дублетов нет

разрешенных переходов, если только не включены эффекты Зеемана высших порядков. Например, если поле  $\mathbf{H}$  параллельно оси  $x$ , оператор (1.40) будет иметь недиагональные члены

$$g_J \beta H_x J_x = \frac{1}{2} g_J \beta H_x (J_+ + J_-), \quad (1.81)$$

которые к состояниям  $J_z = \pm 3/2$  примешивают некоторые из состояний  $J_z = \pm 1/2$ . Тогда состояния дублета  $Y$  приближенно принимают вид

$$\begin{aligned} |Y^+\rangle &= \left| +\frac{3}{2} \right\rangle + \frac{\sqrt{2} g_J \beta H_x}{W_Y - W_Z} \left| +\frac{1}{2} \right\rangle, \\ |Y^-\rangle &= \left| -\frac{3}{2} \right\rangle + \frac{\sqrt{2} g_J \beta H_x}{W_Y - W_Z} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle. \end{aligned} \quad (1.82)$$

Матричный элемент оператора (1.81) между этими состояниями равен

$$\frac{3 (g_J \beta H_x)^3}{(W_Y - W_Z)^2}. \quad (1.82a)$$

Таким образом, существует эффект Зеемана третьего порядка, когда поле  $\mathbf{H}$  ортогонально оси  $z$ . В пределах дублета  $Y$  возможен слабо разрешенный переход с эффективным значением  $g_{\perp}$

$$(g_{\perp})_Y = 6g_J \left( \frac{g_J \beta H_x}{W_Y - W_Z} \right)^2. \quad (1.83a)$$

Аналогичным образом изменяется значение  $g_{\perp}$  для дублета  $Z$

$$(g_{\perp})_Z = 3g_J \left\{ 1 - 2 \left( \frac{g_J \beta H_x}{W_Y - W_Z} \right)^2 \right\}. \quad (1.83b)$$

Мы здесь пренебрегли матричными элементами между состояниями  $X$  и  $Y$ . Эти элементы вместе с только что рассмотренными приводят для дублета  $X$  к зеемановскому расщеплению пятого порядка.

### б) Магнитное сверхтонкое взаимодействие

В том же самом приближении, когда пренебрегают матричными элементами между состояниями  $J = 5/2$  и  $J = 7/2$ , можно связать матричные элементы оператора магнитного сверхтонкого взаимодействия

$$\mathcal{H} = A_J (\mathbf{J} \cdot \mathbf{I}) \quad (1.84)$$

для каждого дублета с матричными элементами члена сверхтонкого взаимодействия

$$\mathcal{H} = A_{\parallel} \tilde{S}_z I_z + A_{\perp} (\tilde{S}_x I_x + \tilde{S}_y I_y) \quad (1.85)$$

эффективного спинового гамильтониана для  $\tilde{S} = 1/2$ . Очевидно, что имеется полная аналогия с зеемановским взаимодействием и можно составить следующую таблицу:

$$\begin{array}{ccc}
 & A_{\parallel} & A_{\perp} \\
 X & 5A_J & 0 \\
 Y & 3A_J & 0 \\
 Z & A_J & 3A_J
 \end{array} \quad (1.86)$$

Соотношение

$$\frac{A_{\parallel}}{g_{\parallel}} = \frac{A_{\perp}}{g_{\perp}} = \frac{A_J}{g_J},$$

или в случае ромбической симметрии

$$\frac{A_x}{g_x} = \frac{A_y}{g_y} = \frac{A_z}{g_z} = \frac{A_J}{g_J}, \quad (1.87)$$

имеет силу для систем, в которых можно пренебречь матричными элементами между мультиплетными с различными значениями  $J$ .

#### в) Ядерное электрическое квадрупольное взаимодействие

Мы еще не обсуждали общий вид оператора электрического квадрупольного взаимодействия [выражение (1.108a)], но для рассматриваемого примера системы с аксиальной симметрией необходима в первом приближении лишь часть оператора, определяемая формулой (1.32). Это обусловлено тем, что все матричные элементы полного оператора обращаются в нуль в пределах каждого дублета  $X, Y, Z$ , за исключением матричных элементов оператора  $3J_z^2 - J(J+1)$ . Они равны

$$\begin{aligned}
 & \langle \pm \| 3J_z^2 - J(J+1) \| \pm \rangle \\
 X & \quad 3\left(\frac{5}{2}\right)^2 - \left(\frac{35}{4}\right) = +10 \\
 Y & \quad 3\left(\frac{3}{2}\right)^2 - \left(\frac{35}{4}\right) = -2 \\
 Z & \quad 3\left(\frac{1}{2}\right)^2 - \left(\frac{35}{4}\right) = -8
 \end{aligned} \quad (1.88)$$

Следовательно, для каждого дублета гамильтониан ядерного электрического квадрупольного взаимодействия имеет вид

$$\mathcal{H} = P_{\parallel} \left\{ I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right\}, \quad (1.89)$$

где

$$P_{\parallel} = \frac{3b}{4J(2J-1)I(2I-1)} \langle \pm \| 3J_z^2 - J(J+1) \| \pm \rangle. \quad (1.90)$$

г) Псевдоядерное электрическое квадрупольное взаимодействие

В некоторых случаях недиагональные элементы оператора сверхтонкого взаимодействия могут дать дополнительные члены, которыми нельзя пренебречь. Например, оператор магнитного сверхтонкого взаимодействия дает член

$$\frac{\langle z | A_J(\mathbf{J} \cdot \mathbf{I}) | y \rangle \langle y | A_J(\mathbf{J} \cdot \mathbf{I}) | z \rangle}{W_Z - W_Y}, \quad (1.91)$$

где  $y, z$  — состояния, принадлежащие различным электронным дублетам. Найдем этот член для дублета  $Z^\pm (J_z = \pm 1/2)$ , для которого, очевидно, отличны от нуля только матричные элементы перехода на уровни дублета  $Y^\pm (J_z = 3/2)$ . В результате получим

$$\frac{\langle \pm \frac{1}{2} | \frac{1}{2} A_J J_\mp I_\pm | \pm \frac{3}{2} \rangle \langle \pm \frac{3}{2} | \frac{1}{2} A_J J_\pm I_\mp | \pm \frac{1}{2} \rangle}{W_Z - W_Y}. \quad (1.92)$$

Отсюда имеем

$$\frac{2A_J^2}{W_Z - W_Y} I_+ I_- \quad \text{для состояния } Z^+ \\ \text{и} \\ \frac{2A_J^2}{W_Z - W_Y} I_- I_+ \quad \text{для состояния } Z^-. \quad (1.93)$$

Поскольку

$$I_+ I_- = I_x^2 + I_y^2 - i(I_x I_y - I_y I_x) = I_x^2 + I_y^2 + \hbar I_z, \\ I_- I_+ = I_x^2 + I_y^2 - \hbar I_z,$$

мы получаем вклады двух типов, один из которых имеет один и тот же знак для обеих компонент дублета, а другой имеет противоположные знаки. Вклад первого типа можно записать в виде

$$I_x^2 + I_y^2 = I(I+1) - I_z^2 = \frac{2}{3} I(I+1) - \left\{ I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right\}. \quad (1.94)$$

Это выражение с точностью до величины, пропорциональной  $I(I+1)$ , которая дает одинаковый сдвиг вверх или вниз всех уровней, представляет собой дополнительный член взаимодействия такого же вида, как ядерное электрическое квадрупольное взаимодействие, причем поправка к величине  $P_{\parallel}$  равна

$$\Delta P_{\parallel} = - \frac{2A_J^2}{W_Z - W_Y}. \quad (1.95)$$

Другой вклад, линейный по оператору  $I_z$  и имеющий противоположный знак для двух компонент электронного дублета,

имеет вид гамильтониана магнитного сверхтонкого взаимодействия. Поэтому поправка к величине  $A_{\parallel}$  равна

$$\Delta A_{\parallel} = \frac{4A_J^2}{W_Z - W_Y}. \quad (1.96)$$

Дополнительный множитель 2 появляется здесь потому, что мы связываем это выражение с оператором  $\Delta A_{\parallel} \tilde{S}_z I_z$ , значения которого равны  $\pm 1/2 \Delta A_{\parallel} I_z$  для двух компонент электронного дублета.

Величину этих дополнительных членов необходимо оценивать при интерпретации точных измерений сверхтонкой структуры для определения ядерных моментов. Заметим также, что такие члены усложняют анализ результатов, относящихся к двум изотопам одного элемента, так как отношение их магнитных сверхтонких взаимодействий оказывается не равным отношению ядерных магнитных моментов (без учета любой действительной аномалии сверхтонкой структуры). Аналогично, поскольку добавочные члены пропорциональны  $A_J^2$ , отношение ядерных электрических квадрупольных взаимодействий не равно отношению ядерных электрических квадрупольных моментов.

#### д) Псевдоядерный эффект Зеемана

Кроме членов гамильтониана, квадратичных по константе сверхтонкого взаимодействия, которые обычно малы по сравнению со сверхтонкими взаимодействиями первого порядка, возникают смешанные члены, содержащие произведения матричных элементов электронного и сверхтонких взаимодействий. Один из таких членов включает электронное зеемановское и магнитное сверхтонкое взаимодействия. В общем случае он имеет следующий вид:

$$\frac{\langle z | A_J (\mathbf{J} \cdot \mathbf{I}) | y \rangle \langle y | g_J \beta (\mathbf{H} \cdot \mathbf{J}) | z \rangle}{W_Z - W_Y} + \frac{\langle z | g_J \beta (\mathbf{H} \cdot \mathbf{J}) | y \rangle \langle y | A_J (\mathbf{J} \cdot \mathbf{I}) | z \rangle}{W_Z - W_Y}. \quad (1.97)$$

Для дублета  $Z^{\pm}$  ( $J_z = \pm 1/2$ ) снова отличны от нуля только матричные элементы переходов на уровни дублета  $Y^{\pm}$ . Они могут быть вычислены так, как указано ранее [формула (1.92)]. Мы получаем

$$\begin{aligned} \frac{2g_J \beta A_J}{W_Z - W_Y} \{ I_{\mp} (H_x \pm iH_y) + (H_x \mp iH_y) I_{\pm} \} = \\ = \frac{4g_J \beta A_J}{W_Z - W_Y} (H_x I_x + H_y I_y). \quad (1.98) \end{aligned}$$

Это выражение имеет форму гамильтониана анизотропного ядерного зеемановского взаимодействия

$$-\beta(\Delta g_x^{(I)} H_x I_x + \Delta g_y^{(I)} H_y I_y), \quad (1.99)$$

существующего наряду с истинным ядерным зеемановским взаимодействием  $-g_I \beta (\mathbf{H} \cdot \mathbf{I})$ . Если его включить в более общее выражение  $-\beta (\mathbf{H} \cdot \mathbf{g}^{(I)} \cdot \mathbf{I})$ , то для компонент тензора  $\mathbf{g}^{(I)}$  получим

$$\begin{aligned} g_x^{(I)} = g_y^{(I)} &= g_I - \frac{4g_J A_J}{W_Z - W_Y}, \\ g_z^{(I)} &= g_I. \end{aligned} \quad (1.100)$$

Так как  $g_J$  примерно в 1000 раз больше  $g_I$ , то «псевдоядерный эффект Зеемана» вполне может оказаться больше истинного эффекта Зеемана, если расстояние между электронными дублетами  $Z$  и  $Y$  не слишком велико.

### § 9. Ионы переходной группы и поля лигандов

До сих пор электронный парамагнитный резонанс в непродводящих твердых телах рассматривался почти чисто феноменологически. В последних параграфах этого вводного обзора мы попытаемся «одеть кости нашего скелета», описывая те разделы науки, в которые метод электронного парамагнитного резонанса внес существенный вклад.

Магнитный резонанс может наблюдаться лишь в веществах, которые содержат достаточное количество постоянных магнитных диполей. Если эти диполи имеют электронную природу, то для наблюдения резонанса необходимо по крайней мере  $10^{11}$  диполей. В особых случаях это число может быть даже меньше (§ 10 гл. 2). Помимо ионов переходной группы в парамагнитных солях, электронные диполи в таких малых концентрациях существуют в других веществах или могут создаваться различными способами. Отметим несколько примеров.

а) Точечные дефекты в естественных кристаллах (например, атомы азота в алмазе) или синтетических кристаллах (алюминий в кварце,  $\text{SiO}_2$ ).

б) Локализованные донорные или акцепторные состояния, возникающие в примесных полупроводниках (например, кремний с примесью фосфора).

в) Точечные дефекты, создаваемые электромагнитным или корпускулярным излучением, химической обработкой (например, примесное окрашивание). Это могут быть нейтральные

атомы (H в  $\text{CaF}_2$ , Ag в  $\text{KCl}$ ), электрон на вакансии отрицательного иона ( $F$ -центры), дырка на вакансии положительного иона за счет недостающего электрона на смежном ионе ( $V_1$ -центры) и аналогичные дефекты более сложной природы.

г) Стабильные свободные радикалы, такие, как ДФПГ (« $g$ -маркер»), несколько газообразных стабильных молекул, например  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ , и многие нестабильные свободные радикалы, от короткоживущих промежуточных продуктов в химических реакциях до различных долгоживущих образований, таких, как возбужденное спиновое триплетное состояние в нафталине [3].

д) Электроны проводимости в металлах и полупроводниках. Важной особенностью почти всех этих случаев является то, что мы имеем дело с одиночными электронами. Угловой момент системы обусловлен только одним неспаренным спином почти без вклада орбитального момента. Наблюдаемый  $g$ -фактор очень близок к значению  $g$ -фактора для свободного электрона, равному 2,0023. Однако в прецизионных измерениях можно получить некоторую информацию из малого, иногда обнаруживающего анизотропию отклонения от значения  $g$ -фактора для свободных электронов. Полезные сведения о молекулярной системе можно извлечь в некоторых случаях из спин-спинового расщепления триплетного состояния,  $S=1$ , например в молекулярном кислороде  $\text{O}_2$  или антраcene. Обычно значительно более ценную информацию получают из сверхтонкой структуры, если она наблюдается. Для атомов в состояниях  $^2S_{1/2}$  (H в  $\text{CaF}_2$ , Ag в  $\text{KCl}$ ) константы магнитного сверхтонкого взаимодействия могут быть очень близки к их значениям в свободных атомах [4]. Взаимодействие с ядерными магнитными моментами соседних ядер приводит к появлению более мелкой сверхтонкой структуры [5, 6]. С другой стороны, обнаружение взаимодействия с ядерными моментами сравнительно удаленных атомов позволяет установить значительное размазывание волновой функции магнитного электрона, как для фосфора в кремнии [7]. В некоторых случаях сверхтонкая структура дает ценные сведения о природе примесного состояния (N в алмазе, Al в кварце; см. [8]) или о локализации магнитного электрона.

Для ионов элементов «переходных групп», которые образуют главные классы нормальных парамагнитных веществ, ситуация существенно иная. Вместо одиночных электронных спинов мы теперь имеем дело с частично заполненными электронными оболочками, которые содержат в большинстве случаев несколько электронов, имеющих как орбитальные, так и спиновые угловые моменты. Большие постоянные дипольные магнитные моменты, связанные с этими результирующими угловыми

моментами, делают вещества сильно магнитными. При высоких температурах такие соединения парамагнитны. Однако с понижением температуры они могут переходить к состоянию магнитного упорядочения ферро-, ферри- или антиферромагнитного типа с простой или сложной конфигурацией упорядочения. Эти соединения интенсивно исследовались путем классических измерений объемных магнитных и тепловых свойств и позднее (особенно в упорядоченном состоянии) методом нейтронной дифракции. Правильный выбор соединений для метода магнитного охлаждения позволил достичь абсолютных температур в несколько миллиградусов. В этой области их ядерные свойства и свойства, связанные со сверхтонкими взаимодействиями, анализировались с помощью техники ядерного выстраивания и ориентации.

Возникший вслед за теоретическим выводом закона Кюри (и модифицированного закона Кюри — Вейсса) и квантовомеханическим объяснением происхождения атомных магнитных дипольных моментов интерес к парамагнетизму поддерживается чарующим разнообразием наблюдаемых свойств солей элементов переходных групп. Главной причиной этого является взаимодействие между магнитными электронами и окружающими (диамагнитными) ионами лигандов, которое приводит к сложным расщеплениям энергетических уровней свободного иона. В некоторых солях вследствие существования низколежащих возбужденных состояний наблюдается отклонение от закона Кюри, которое обычно сопровождается сильной анизотропией магнитной восприимчивости и очень малыми временами спин-решеточной релаксации. В других солях (особенно тех, ионы которых имеют наполовину заполненные электронные оболочки) все возбужденные состояния расположены высоко над основным (температура, соответствующая возбужденному состоянию, значительно выше комнатной). В этом случае восприимчивость может точно следовать закону Кюри вплоть до температур ниже 1 К; анизотропия мала, а времена спин-решеточной релаксации сравнительно велики.

Дальнейшее усложнение обусловлено спин-спиновым взаимодействием. Его происхождение может быть чисто магнитным. Каждый магнитный диполь взаимодействует с локальным магнитным полем, создаваемым соседними диполями. В парамагнитном состоянии это локальное поле изменяется от узла к узлу и случайным образом сдвигает резонансную частоту. В результате резонансная линия уширяется, причем уширение больше, если взаимодействуют тождественные ионы, так как прецессирующие компоненты их дипольных моментов находятся в резонансе. Чисто магнитное уширение этого типа может привести к ширине линии от  $10^2$  до  $10^3$  Э. В некоторых



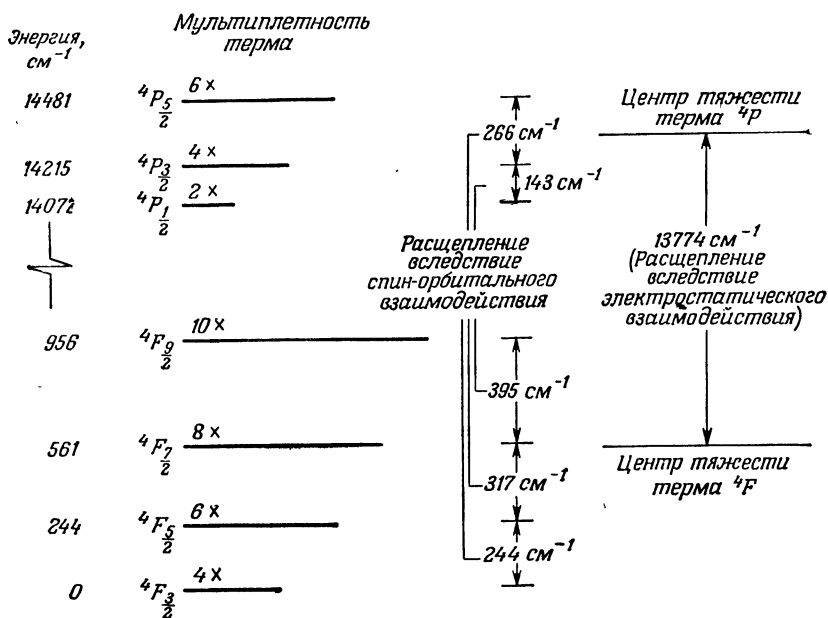
солях линия может быть еще шире вследствие взаимодействия электрических моментов, связанных с сильно анизотропным распределением электрических зарядов магнитных электронов. В сильно концентрированных солях обменные взаимодействия могут преобладать над другими формами спин-спинового взаимодействия. Эти усложнения (сами являющиеся предметом изучения) маскируют поведение одиночного магнитного иона в его лигандном поле. Чтобы их исключить, выращивают «разбавленные» соли, в которых исследуемые магнитные ионы с малой концентрацией размещаются в изоморфном диамагнитном веществе. Такие разбавленные соли (например, MgO, содержащая ионы  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и т. д., этилсульфат лантана или иттрия, содержащий следы других ионов группы лантана) широко изучаются методом магнитного резонанса, и результаты сравниваются с теорией поля лигандов. Ниже дано краткое схематичное описание поведения иона в лигандном поле. Более детальное обсуждение вопросов будет приведено в следующих главах.

Учет взаимодействия иона с полем лигандов усложняет и без того сложную задачу о многоэлектронном свободном ионе. Неизбежно применение теорий возмущений, поэтому необходимо рассмотреть различные члены гамильтониана в порядке уменьшения их величины и выяснить, какое место занимает взаимодействие иона с полем лигандов в ряду внутренних взаимодействий парамагнитного иона. Рассмотрим кратко эти взаимодействия в указанном порядке.

а) Взаимодействие электрона с кулоновским полем ядра, измененным полем отталкивания других электронов

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i>k} \frac{e^2}{r_{ik}}. \quad (1.101)$$

Это взаимодействие, в котором учитывается только среднее центральносимметричное поле других электронов, приводит к объединению электронных уровней в существующие конфигурации. Например, конфигурация  $3d^3$ , соответствующая основному состоянию, располагается по порядку величины на  $10^5 \text{ см}^{-1}$  ниже конфигурации  $3d^2 4s$ , соответствующей первому возбужденному состоянию. Остаточное взаимное электростатическое отталкивание электронов, которое нельзя представить центральным полем, приводит к  $LS$ -связи. Эта связь расщепляет уровни энергии термов с различными значениями  $L$  и  $S$ , принадлежащие одной и той же конфигурации. Расщепления по порядку величины, равны  $10^4 \text{ см}^{-1}$ . Например, основной терм  ${}^4F$  с  $S = 3/2$  и  $L = 3$  (по правилам Хунда) конфигурации  $3d^3$  расположен



Фиг. 1.14. Квартет энергетических уровней свободного трехзарядного иона хрома  $\text{Cr}^{3+}$  ( $3d^3$ ).

Уровни соответствуют системе трех электронов в  $3d$ -оболочке. Расщепление между термами  $4F$  и  $4P$  связано с электростатическим отталкиванием между электронами. Расщепления между уровнями с различными значениями  $J$  в пределах каждого терма вызваны спин-орбитальным взаимодействием.

Энергетический диапазон между термами электронной конфигурации  $3d^3$  составляет  $14\,000\text{--}37\,000\text{ см}^{-1}$ . Следующие уровни, принадлежащие электронной конфигурации  $3d^24s$ , расположены выше на  $100\,000\text{ см}^{-1}$ .

на  $10^4\text{ см}^{-1}$  ниже терма  $4P$  с  $S = 3/2$ ,  $L = 1$ , принадлежащего той же самой конфигурации  $3d^3$  (фиг. 1.14).

б) Спин-орбитальное взаимодействие, гамильтониан которого

$$\mathcal{H} = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \right) (\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}) = \zeta (\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}), \quad (1.102)$$

в приближении  $LS$ -связи записывают в виде

$$\mathcal{H} = \lambda (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}). \quad (1.103)$$

Для основных термов, подчиняющихся правилам Хунда (т. е. термов с максимальным спином  $S$ ),  $\lambda = \pm (\zeta/2S)$ . Знаки плюс и минус соответствуют электронным оболочкам, заполненным соответственно менее или более чем наполовину. Спин-орбитальное взаимодействие расщепляет данный терм на мультиплет уровней с различными значениями полного углового момента  $J$ . Компоненты мультиплета отстоят друг от друга при-

мерно на  $10^2 \text{ см}^{-1}$  для  $3d$ -электронов (фиг. 1.14) и на большие величины для ионов с большими атомными номерами.

в) Спин-спиновое магнитное взаимодействие

$$\mathcal{H} = \sum_{i>j} 4\beta^2 \left\{ \frac{\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{s}_i)(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{s}_j)}{r_{ij}^5} \right\} \quad (1.104)$$

играет малую, но вместе с тем в некоторых задачах важную роль. Величина энергии взаимодействия обычно меньше  $1 \text{ см}^{-1}$ . В приближении  $LS$ -связи оно может быть записано в виде

$$\mathcal{H} = -\rho \left\{ (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})^2 + \frac{1}{2} (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) - \frac{1}{3} L(L+1)S(S+1) \right\}, \quad (1.105)$$

где  $\rho$  — постоянная [§ 5 гл. 16 (т. 2)]. Спин-спиновое взаимодействие отражает изменение энергии взаимного магнитного дипольного взаимодействия при изменении направления намагниченности, которое происходит в том случае, когда распределение намагниченности не является сферически симметричным.

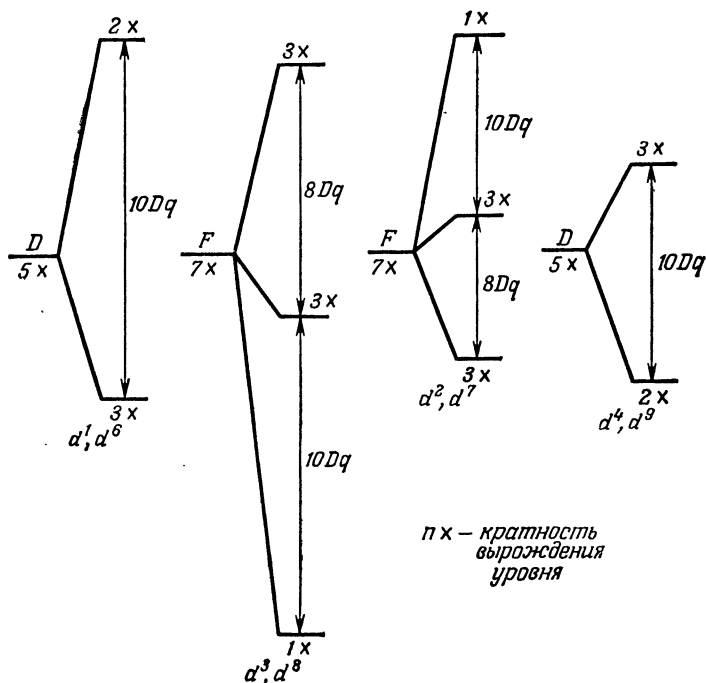
Рассмотрим теперь взаимодействие иона с полем лигандов. Его важность по сравнению с перечисленными выше взаимодействиями различна для ионов разных переходных групп.

Удобно провести следующую классификацию ионов переходных групп по электронным конфигурациям:

1)  $4f$ - и в меньшей степени  $5f$ -электроны являются «внутренними», не валентными, и их взаимодействие с полем лигандов ( $\sim 10^2 \text{ см}^{-1}$ ) меньше спин-орбитального. В первом приближении это «слабое поле лигандов» частично снимает  $(2J+1)$ -кратное вырождение каждого уровня спин-орбитального мультиплетта с данным  $J$  (ср. фиг. 1.13). Возможны исключения для сложных ионов группы  $5f$ , например  $[\text{UO}_2]^{2+}$  и т. д., в которых  $5f$ -электроны участвуют в образовании связи с атомами кислорода в линейном комплексе  $\text{O—U—O}$  и оставшиеся (магнитные) электроны необходимо рассматривать индивидуально.

2)  $3d$ -электроны являются валентными, и их взаимодействие с полем лигандов приводит к расщеплению уровней порядка  $10^4 \text{ см}^{-1}$ , сравнимому по величине с энергией  $LS$ -связи. В приближении «промежуточного поля лигандов» считают, что это поле действует только на орбитальный момент, снимая частично  $(2L+1)$ -кратное вырождение наименьшего  $L, S$ -состояния (фиг. 1.15). Поскольку энергия взаимодействия сравнима с энергией  $LS$ -связи, то для получения лучшего приближения может оказаться необходимым учесть пригесь возбужденных  $L, S$ -состояний к основному. На спиновые состояния поле лигандов действует через механизм спин-орбитальной связи.

3)  $4d$ -,  $5d$ -электроны (а в некоторых соединениях типа сложных цианидов и  $3d$ -электроны) являются валентными. Их



Фиг. 1.15. Расщепления орбитальных основных состояний частично заполненных  $d$ -оболочек в приближении  $LS$ -связи в кубическом кристаллическом поле.

Предполагается октаэдрическая координация. Для тетраэдрической или восьмерной координации уровни следует обратить. Типичные значения параметра кубического поля  $Dq$  даны в табл. 7.3. Ниже приведены значения полных расщеплений некоторых ионов  $3d$ -группы (в водных растворах):

$$d^1, \text{Ti}^{3+} \ 20\,000 \text{ см}^{-1}, \ d^9, \text{Cu}^{2+} \ 12\,000 \text{ см}^{-1}, \\ d^3, \text{Cr}^{3+} \ 32\,000 \text{ см}^{-1}, \ d^7, \text{Co}^{2+} \ 18\,000 \text{ см}^{-1}.$$

Диаграммы изображены примерно в этом масштабе. По мере увеличения ядерного заряда  $d$ -электроны притягиваются ближе к ядру центрального иона и влияние ионов лигандов уменьшается.

взаимодействие с полем лигандов значительно сильнее  $LS$ -связи. В этом пределе «сильного поля лигандов» необходимо использовать одноэлектронные состояния, которые сильно расщеплены. Электростатическое и спин-орбитальное взаимодействия внутри атома включаются последовательно или одновременно.

В обоих случаях 2 и 3 лигандные комплексы имеют преимущественно кубическую симметрию. Взаимодействие электронов с полем лигандов можно разбить на части. Основная часть — это сильное взаимодействие ( $\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$  или более) с полем лигандов, имеющим кубическую симметрию. Осталь-

ные обусловлены отклонениями симметрии поля лигандов от точной кубической и меньше по величине (от  $\sim 10^2$  до  $10^3 \text{ см}^{-1}$ ). Их влияние часто необходимо рассматривать одновременно со спин-орбитальным взаимодействием. Многие соли, относящиеся к группе 1, имеют преимущественно аксиальную симметрию (ось симметрии третьего, четвертого или шестого порядка). Простой пример, приведенный в § 8, можно отнести к нулевому приближению этой группы.

Простейший подход к описанию взаимодействия с лигандами состоит в том, что это взаимодействие считается чисто электростатическим. Лиганды рассматриваются как заряженные ионы, расположенные в определенных точках кристаллической решетки. Ионы создают кристаллический потенциал  $V$ , отражающий локальную симметрию ионного окружения. Электростатическое кристаллическое поле расщепляет уровни магнитных электронов. Это соответствует эффекту Штарка в электрическом поле с довольно сложным потенциалом. На таком пути возникают три приближения (п. 1—3), отвечающие разным электронным конфигурациям. Более хитроумный подход рассмотрен в п. 4.

1) *Слабое поле лигандов (взаимодействие с кристаллическим полем меньше спин-орбитального)*

Если расщепления в кристаллическом поле малы по сравнению с энергией спин-орбитального взаимодействия, то можно работать в представлении полного углового момента  $J$ , вводя при необходимости поправки на связь состояний с различными  $J$  (обычно достаточно учесть первое возбужденное состояние  $J \pm 1$ ). Тогда во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H}$  операторы диагонального электронного зеемановского взаимодействия и магнитного сверхтонкого взаимодействия имеют вид

$$\mathcal{H} = g_J \beta (\mathbf{H} \cdot \mathbf{J}), \quad (1.40)$$

$$\mathcal{H} = A_J (\mathbf{J} \cdot \mathbf{I}). \quad (1.84)$$

Эти приближения были использованы при описании «простого примера» в § 8.

Выражение для  $g_J$  уже было дано [формула (1.12)], но до сих пор мы не связали константу магнитного сверхтонкого взаимодействия  $A_J$  с основными свойствами электронно-ядерной системы

$$A_J = 2\beta \left( \frac{\mu_I}{I} \right) \langle r^{-3} \rangle \langle J \parallel N \parallel J \rangle. \quad (1.106)$$

Здесь ядерный момент может быть выражен либо через ядерный магнетон (1.19), либо через магнетон Бора (1.20). Величины  $\langle J \parallel N \parallel J \rangle$  для основных состояний ионов с электронными

конфигурациями 4f и 5f приведены в табл. 20 (т. 2). Величина  $\langle r^{-3} \rangle$  — средний куб обратного значения расстояния электрона от ядра.

Во многих случаях к гамильтониану сверхтонкого взаимодействия (1.106) необходимо добавить «контактный» член или член «поляризации остова» [формула (1.114)], который в представлении  $\mathbf{J}$  можно записать в виде

$$\mathcal{H} = 2\beta \left( \frac{\mu_I}{I} \right) \langle r_c^{-3} \rangle (g_J - 1) (\mathbf{J} \cdot \mathbf{I}), \quad (1.107)$$

где коэффициент  $(g_J - 1)$  учитывает проекцию спина  $\mathbf{S}$  на  $\mathbf{J}$  (см. § 4 гл. 5).

Для удобства приведем здесь также полную форму оператора ядерного электрического квадрупольного взаимодействия

$$\mathcal{H} = \frac{b}{2J(2J-1)I(2I-1)} \left\{ 3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{J})^2 + \frac{3}{2}(\mathbf{I} \cdot \mathbf{J}) - I(I+1)J(J+1) \right\}. \quad (1.108)$$

Эта форма (обычно используемая при описании свободных атомов) часто менее удобна для наших целей, чем следующая, ей эквивалентная:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \frac{b}{4J(2J-1)I(2I-1)} \left[ \{3J_z^2 - J(J+1)\} \{3I_z^2 - I(I+1)\} + \right. \\ & + \frac{3}{2} \{ (J_z J_+ + J_+ J_z) (I_z I_- + I_- I_z) + (J_z J_- + J_- J_z) (I_z I_+ + I_+ I_z) \} + \\ & \left. + \frac{3}{2} \{ (I_+^2 I_-^2 + I_-^2 I_+^2) \} \right]. \quad (1.108a) \end{aligned}$$

Первый член в квадратных скобках является просто диагональной частью, уже использованной в формуле (1.32). Эмпирическая константа  $b$  определяется формулой

$$b = -J(2J-1)e^2Q \langle r_q^{-3} \rangle \langle J \| \alpha \| J \rangle, \quad (1.109)$$

где  $Q$  — электрический квадрупольный момент ядра,  $\langle r_g^{-3} \rangle$  — средняя электронная величина, аналогичная  $\langle r^{-3} \rangle$  [см. обсуждение в § 7 гл. 17 (т. 2)]  $\langle J \| \alpha \| J \rangle$  — числа, приведенные в табл. 20 (т. 2).

## 2) Промежуточное поле лигандов

Энергия спин-орбитального взаимодействия меньше расщепления в кристаллическом поле, которое в свою очередь меньше энергии  $LS$ -связи. В этом случае можно использовать  $L$ ,  $S$ -представление, вводя, если требуется, поправки, учитывающие вклад возбужденных состояний с различными  $L$ ,  $S$ .

Для состояния с данными  $L$  и  $S$  диагональное зеемановское взаимодействие можно представить в виде

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + g_s \mathbf{S}). \quad (1.110)$$

Оператор магнитного сверхтонкого взаимодействия имеет более сложную форму и должен быть разбит на составляющие. Орбитальное движение электронов приводит к магнитному взаимодействию с ядерным дипольным моментом

$$\mathcal{H} = 2\beta \left( \frac{\mu_I}{I} \right) \langle r_I^{-3} \rangle (\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}). \quad (1.111)$$

Взаимодействие между ядерным дипольным моментом и электронным спином делится на две части. Для электронной спиновой намагниченности «вне» ядра имеем

$$\mathcal{H} = 2\beta \left( \frac{\mu_I}{I} \right) \langle r_{sc}^{-3} \rangle \xi \left\{ L(L+1)(\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}) - \frac{3}{2}(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I})(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) - \frac{3}{2}(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}) \right\}, \quad (1.112)$$

где величина  $\xi$  для орбитального момента электронов  $l$  определяется из выражения (§ 4 гл. 17 (т. 2))

$$\xi = \frac{2l+1-4S}{S(2l-1)(2l+3)(2L-1)}. \quad (1.113)$$

Гамильтониан (1.112) равен нулю, если электронная спиновая плотность вне ядра имеет сферически симметричное распределение (это также относится и к гамильтониану (1.111), так как такая симметрия существует лишь для  $L=0$ ). Если существует конечная сферически симметричная электронная спиновая плотность в точке ядра, то необходимо включить также следующий член:

$$\mathcal{H} = 2\beta \left( \frac{\mu_I}{I} \right) \langle r_c^{-3} \rangle (\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}), \quad (1.114)$$

где величина  $\langle r_c^{-3} \rangle$  определяет спиновую плотность (контактную) в точке ядра. Это «контактное» взаимодействие обусловлено неспаренной  $s$ -электронной спиновой плотностью, которая возникает вследствие поляризации заполненных электронных оболочек обменным взаимодействием их с незаполненными оболочками (так называемый эффект «поляризации остова»). Могут существовать также релятивистские вклады [дальнейшее рассмотрение см. в § 5—7 гл. 17 (т. 2)].

Для состояния с определенными  $L$  и  $S$  оператор ядерного электрического квадрупольного взаимодействия определяется

выражением, аналогичным (1.108, (1.108a)), если только везде заменить  $\mathbf{J}$  на  $\mathbf{L}$ . Параметр  $b$  в этом случае равен

$$b = -L(2L - 1)e^2Q \langle r_q^{-3} \rangle \langle L \| \alpha \| L \rangle, \quad (1.115)$$

где  $\langle L \| \alpha \| L \rangle$  — приведенное в табл. 19 приложения Б число, которое простым соотношением связано с  $\xi$  [§ 7 гл. 17 (т. 2)].

Величины  $\langle r_l^{-3} \rangle$ ,  $\langle r_{sc}^{-3} \rangle$  идентичны с волновыми функциями атома водорода, но в реальных атомах могут немного отличаться от них [§ 7 гл. 17 (т. 2)]. В экспериментах по ЭПР в твердом теле этими различиями обычно пренебрегают, если только нет экспериментальных доказательств существования такого различия. То же самое справедливо и для величины  $\langle r_q^{-3} \rangle$ , хотя она может значительно отличаться от первых двух вследствие эффектов электрического экранирования [§ 7 гл. 17 (т. 2)]. В ядерное электрическое квадрупольное взаимодействие может также давать вклад градиент электрического поля, создаваемого лигандами. В большинстве случаев этот вклад полностью можно выразить следующим оператором:

$$\mathcal{H} = P_{xx}I_x^2 + P_{yy}I_y^2 + P_{zz}I_z^2, \quad (1.116)$$

частный вид (1.89) которого является специальной формой, соответствующей аксиальной симметрии.

При кубически симметричном расположении лигандов этот вклад равен нулю. Для электронного дублета ( $S = 1/2$ ) выражение (1.116) сводится к постоянной (или к нулю, если  $P_{xx} + P_{yy} + P_{zz} = 0$ ), так как  $P_{xx} = P_{yy} = P_{zz}$ . Если  $S \geq 1$ , может существовать ядерное электрическое квадрупольное взаимодействие, аналогичное (но не обязательно идентичное) квадрупольному взаимодействию в свободном ионе [§ 1, гл. 17, § 4 и 6 гл. 18 (т. 2)].

### 3) Сильное поле лигандов

В пределе очень сильного поля лигандов, когда расщепления уровней в кристаллическом поле велики по сравнению с расщеплениями за счет  $LS$ -связи, необходимо полученные формулы выразить в представлении одноэлектронных состояний. Например, зеемановское взаимодействие примет вид

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{H} \cdot \sum_i (\mathbf{l}_i + g_s \mathbf{s}_i), \quad (1.117)$$

где суммирование производится по всем электронам в частично заполненных оболочках.

Мы не будем повторять формулы для операторов сверхтонкого взаимодействия, так как они аналогичны уже рассмотренным. В этих формулах необходимо, так же как и для зеемановского взаимодействия, заменить суммарные моменты  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$



на моменты отдельных электронов  $\mathbf{l}_i$  и  $\mathbf{s}_i$  и просуммировать по всем электронам. Значение величины  $\xi$  в формуле, соответствующей (1.112), просто равно

$$\xi = \frac{2}{(2l-1)(2l+3)}, \quad (1.118)$$

что следует из (1.113), если положить  $L = l$ ,  $S = 1/2$ . Аналогичная замена  $\mathbf{J}$  на  $\mathbf{l}$  в формуле (1.108a) и суммирование по всем электронам даст оператор ядерного электрического квадрупольного взаимодействия, в котором величина  $b$  равна

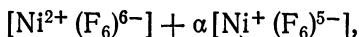
$$b = -l(2l-1)e^2Q \langle r_q^{-3} \rangle \langle l \| \alpha \| l \rangle, \quad (1.119)$$

где значение  $\langle l \| \alpha \| l \rangle$  дано в табл. 18 (т. 2).

#### 4) Парамагнитный комплекс как единая система

Приближение кристаллического поля лигандов, рассмотренное в последних трех пунктах, довольно успешно объясняет наблюдаемые расщепления уровней. Однако эти расщепления часто определяются локальной симметрией окружения парамагнитного иона, и эмпирические значения параметров выводятся так, чтобы получить совпадение с расщеплениями. Попытки вычислить параметры кристаллического поля из электростатических моделей имеют малый успех. Кроме того, казалось бы, что в таких моделях следует использовать значения параметров, например константы спин-орбитальной связи  $\langle r^{-3} \rangle$  и т. д., характерные для свободных ионов. Однако уже давно показано [9], что требуется уменьшать эти значения, чтобы получить совпадение с экспериментальными результатами.

Вместо приближения, в котором магнитные электроны считаются локализованными на центральном ионе и движутся в электростатическом потенциальном поле, созданном лигандами, необходимо допустить возможность электронного переноса между центральным ионом и лигандами. Другими словами, чисто ионный подход заменяют приближением, в котором комплекс, состоящий из центрального иона и ионов лигандов, рассматривается как единое целое. В приближении «конфигурационного взаимодействия» электронный перенос учитывается путем добавления к исходной ионной конфигурации примеси другой конфигурации с отличающимися зарядовыми состояниями. Например, в октаэдрическом комплексе  $[\text{NiF}_6]^{4-}$  суть дела можно символически выразить линейной комбинацией



где  $\alpha$  — малый параметр смешивания. В альтернативном приближении метода «молекулярных орбиталей» волновая

функция каждого электрона берется в виде линейной комбинации атомных орбиталей, принадлежащих центральному иону и ионам лигандов. Например,  $2p$ -электрон, принадлежащий первоначально иону фтора в комплексе  $[\text{NiF}_6]^{4-}$ , можно описать волновой функцией вида

$$\psi_{2p}(\text{F}^-) + \alpha' \psi_{3d}(\text{Ni}^{2+}),$$

где  $\alpha'$  — другой параметр смешивания. Величина  $\alpha'^2$  примерно определяет вероятность нахождения  $2p$ -электрона фтора на  $3d$ -орбитали иона никеля вследствие переноса.

Методы «конфигурационного взаимодействия» и «молекулярных орбиталей» эквивалентны, если при вычислениях по обоим методам не делаются приближения (что является редким случаем). Наиболее часто используется метод молекулярных орбиталей (см. обзор Оуэна и Торнли [10]). Вычисления проводятся на основе одноэлектронных состояний и поэтому являются довольно сложными для ионов с несколькими магнитными электронами. Зеемановское и другие взаимодействия следует вычислять на основе молекулярных орбиталей. Основные результаты такого подхода сводятся к следующему:

а) Эффективный орбитальный магнитный момент уменьшается.

Поэтому зеемановское взаимодействие принимает вид

$$\mathcal{H} = \beta H \cdot \sum_i (k l_i + g_s s_i), \quad (1.120)$$

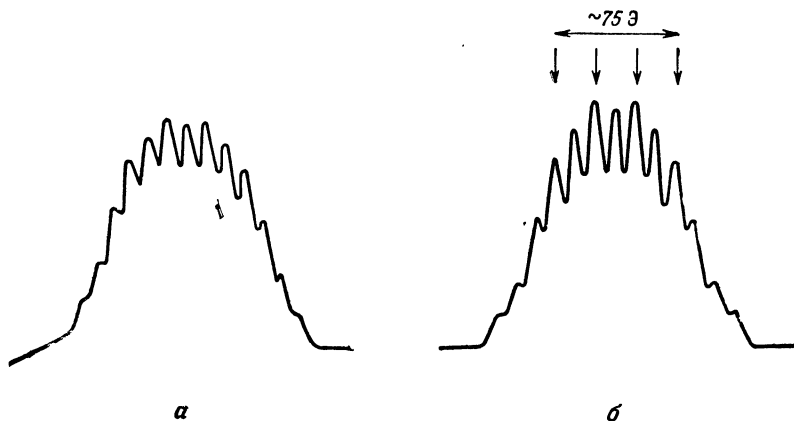
где величина  $k$  меньше 1 и может быть анизотропной (исключение составляют комплексы с кубической симметрией).

б) Эффективная константа спин-орбитальной связи  $\zeta$  существенно уменьшается.

в) Эффективные значения параметров  $\langle r^{-3} \rangle$  для сверхтонкого взаимодействия с ядром центрального иона существенно уменьшаются.

г) В дополнение к сверхтонкой структуре центрального иона часто появляется довольно сложная «лигандная сверхтонкая структура», если лиганды имеют несколько магнитных ядер. Сверхтонкие расщепления в лигандной сверхтонкой структуре можно сравнить с аналогичными расщеплениями для свободных лигандных ионов (измеренными или вычисленными теоретически), чтобы найти величину примеси лигандных волновых функций.

Эффекты «а»—«в» обычно удается обнаружить лишь из сравнения теории и эксперимента. Они часто содержат сведения о положениях возбужденных состояний, которые получают



Фиг. 1.16. Сверхтонкая структура спектра ЭПР в  $\text{Na}_2(\text{Ir}, \text{Pt})\text{Cl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Поле  $H$  параллельно оси  $x$ . Стрелки показывают предполагаемые местоположения четырех линий сверхтонкой структуры, обусловленной ядрами центральных ионов  $\text{Ir}$  ( $I=3/2$ ). Каждая из этих четырех линий в свою очередь расщепляется вследствие взаимодействия электронов с ядрами шести лигандных ионов хлора (спин ядра хлора также равен  $3/2$ ). Для комплекса  $(\text{IrCl}_6)$  следует ожидать максимум  $7 \times 4 = 28$  сверхтонких линий, но многие из них совпадают, упрощая наблюдаемую структуру.  
 а — экспериментальный спектр; б — рассчитанный спектр для наилучшего совпадения с экспериментальным (из работы [13]).

из оптической спектроскопии [9, 11, 12]. Тем не менее такие эффекты не всегда можно приписать только ковалентной связи, так как могут существовать вклады от эффекта Яна — Теллера [гл. 21 (т. 2)] и в значительно меньшей степени от общего спектра колебаний кристаллической решетки, обусловленные взаимодействием между магнитным ионом и фононами (этот эффект, например, обнаружен для иона  $\text{Ce}^{3+}$ , см. § 6 гл. 5). С другой стороны, дополнительная лигандная сверхтонкая структура непосредственно видна в спектре ЭПР, как показано на фиг. 1.16.

### Заключение

Все сказанное выше относительно ионов переходных групп можно резюмировать следующим образом. В ионах с  $d$ -электронами сильное кубическое поле лигандов очень эффективно «гасит» орбитальный момент, если основным состоянием оказывается орбитальный синглет. Тогда магнитные свойства почти полностью определяются оставшимся в этом состоянии спиновым вырождением. Если низшим состоянием является орбитальный триплет, то орбитальный момент гасится лишь частично и играет значительную (хотя и уменьшенную) роль в определении магнитных свойств. Для электронных конфигураций

$d^4$  и  $d^9$  основными состояниями являются орбитальные дублеты (фиг. 1.15), имеющие довольно необычные «немагнитные» свойства. В  $4f$ -,  $5f$ -группах орбитальный момент гасится очень слабо и результирующие основные состояния часто имеют большие вклады как орбитального, так и спинового момента. Это приводит к большим эффективным значениям  $g$ -фактора и большим константам сверхтонкого взаимодействия. В соединениях с очень сильным полем лигандов октаэдрической симметрии (главным образом  $4d$ -,  $5d$ -группы и некоторые соединения  $3d$ -группы) одноэлектронные  $d$ -состояния расщепляются по схеме электронной конфигурации  $3d^1$  на фиг. 1.15. Однако расщепление настолько велико, что в большинстве химически стабильных соединений магнитные электроны заполняют только нижние трехкратно вырожденные орбитальные состояния, которые вмещают до 6 электронов. Эти электроны образуют магнитную подоболочку, замкнутую для конфигурации  $d^6$ , как в случае соединения  $K_3Co(CN)_6$ , которое проявляет лишь слабый температурно независимый парамагнетизм (в альтернативном приближении оставшиеся два орбитальных состояния используются для образования  $\sigma$ -связей с лигандами и таким образом недоступны для магнитных электронов).

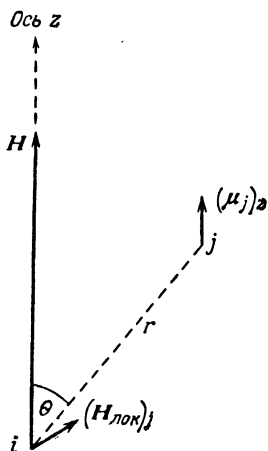
На этом этапе мы не будем глубже развивать сложный вопрос о парамагнитных ионах в поле лигандов. Более полное обсуждение теории будет приведено в гл. 16—21 (т. 2). В гл. 5—8 дан обзор различных переходных групп, показан характер расщепления уровней для каждого иона и рассмотрены особенности наблюдаемых спектров ЭПР. В то же время будет показано, насколько успешно эффективный спиновый гамильтониан описывает магнитный резонанс в сантиметровом и миллиметровом диапазонах волн каждой группы уровней, изолированной от других групп полем лигандов и спин-орбитальным взаимодействием. Если возникает необходимость одновременно рассматривать несколько таких изолированных групп уровней, как в случае инфракрасной или оптической спектроскопии твердых парамагнитных соединений, то эффективный спиновый гамильтониан может быть использован лишь в довольно ограниченных рамках, например для описания спектра спинового резонанса небольшой группы возбужденных состояний, полученного оптическими методами.

## § 10. Спин-спиновое взаимодействие

До сих пор мы обсуждали особенности магнитного резонанса парамагнитного иона либо изолированного, либо находящегося в матрице из (диамагнитных) ионов в кристаллической ре-

Фиг. 1.17. Постоянная составляющая локального поля  $(H_{\text{лок}})_j$ , созданная в узле  $i$  постоянной проекцией  $(\mu_j)_z$  магнитного дипольного момента  $\mu_j$ , находящегося в узле  $j$ .

Проекция на ось  $z$  поля  $(H_{\text{лок}})_j$  в узле  $i$  пропорциональна  $(3 \cos^2 \theta - 1)$ , если парамагнитные свойства иона  $j$  изотропны. Предполагается присутствие сильного внешнего поля  $H$ , направленного вдоль оси  $z$ .



шетке, где на него действует поле лигандов. Взаимодействия между соседними парамагнитными ионами не рассматривались. Эти так называемые «спин-спиновые» взаимодействия обуславливаются различными причинами.

Общеизвестно, что простейшим из этих взаимодействий (и единственным, легко поддающимся расчету) является магнитное дипольное взаимодействие, возникающее от влияния магнитного поля одного парамагнитного иона на дипольные моменты соседних парамагнитных ионов. Среднее расстояние между такими ионами в обычных парамагнитных солях, например в двойных сульфатах группы железа (квасцах или туттоновых солях), составляет около 0,6—0,7 нм. Если каждый ион имеет магнитный момент, равный одному магнетону Бора (что соответствует случаю  $S = 1/2$ ,  $g = 2$ ), то магнитное поле, создаваемое одним ионом в месте нахождения соседнего, приблизительно равно  $\beta/r^3 \approx 50$  Э. Несколько соседних парамагнитных ионов, которые могут иметь магнитные моменты до 5—7  $\beta$  и поля которых в определенном узле решетки складываются случайным образом, создают полное локальное поле порядка  $10^2$ — $10^3$  Э. Фактическое локальное поле в любом данном узле будет зависеть от расположения соседей и от направлений их дипольных моментов (фиг. 1.17). В парамагнитном состоянии вследствие случайной ориентации моментов ионов локальное поле является случайным как по величине, так и по направлению. Эта случайность исчезает при переходе системы к состоянию магнитного упорядочения.

Локальное магнитное поле на каждом ионе необходимо векторно сложить с внешним полем, действующим на парамагнитное вещество. Если локальное поле меньше внешнего (которое

может быть порядка нескольких килоэрстед), то важна лишь компонента локального поля, параллельная внешнему магнитному полю. Величина этой компоненты изменяется от узла к узлу, приводя к случайному смещению резонансной частоты каждого иона, которое аналогично смещению вследствие неоднородности внешнего магнитного поля. По этой причине рассмотренный эффект известен как «неоднородное уширение линии»; резонансная частота каждого иона смещается, но время жизни данного квантового состояния иона не уменьшается (ср. эффект Доплера для молекул газа). Если парамагнитные ионы тождественны и их моменты прецессируют с одной и той же частотой во внешнем магнитном поле, то между ними существует добавочное резонансное взаимодействие. Прецессирующие компоненты одного магнитного момента создают осциллирующее поле в месте нахождения другого, которое имеет как раз необходимую частоту, чтобы вызвать магнитные резонансные переходы, и наоборот. При этом взаимодействие индуцирует резонансные переходы, которые эквивалентны обмену квантами между соседними ионами (в сильном внешнем поле этот обмен сохраняет энергию системы постоянной). Это добавочное взаимодействие тождественных спинов приводит к дополнительному уширению линии (которое по величине может составлять около 50%); оно также укорачивает время жизни отдельного иона в определенном квантовом состоянии, и уширение уже больше не является полностью «неоднородным».

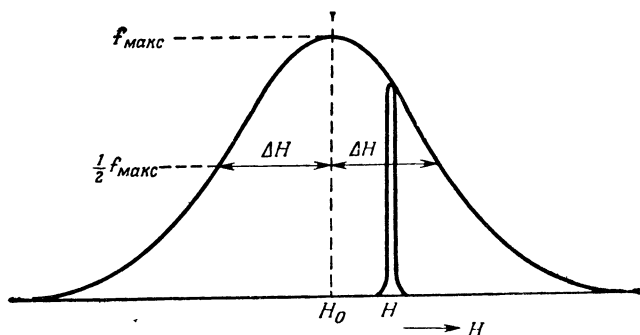
Это конечное время жизни в данном квантовом состоянии часто связывают с «временем спин-спиновой релаксации»  $\tau_2$ . В классическом смысле  $\tau_2$  является мерой средней длительности волнового цуга, излученного или поглощенного ионом в процессе парамагнитного резонанса. Очевидно, что в случае чисто неоднородного уширения величина  $\tau_2$  не определена и не связана простым соотношением с наблюдаемой шириной линии. Если через  $2\Delta H$  обозначить ширину линии на половине максимальной интенсивности (фиг. 1.18), то из формулы (1.45) следует выражение

$$h \Delta\nu = g\beta (\Delta H), \quad (1.121)$$

которое можно связать с параметром

$$\tau'_2 = \frac{1}{2\pi \Delta\nu}. \quad (1.122)$$

Определим однородно уширенную линию как, линию, ширина которой полностью обусловлена процессами, укорачивающими и контролирующими время жизни квантовых состояний, между которыми происходят переходы. Тогда для такой линии  $\tau'_2 = \tau_2$ . Если ширина линии определяется спин-спиновым взаимодейст-



Фиг. 1.18. „Спиновый пакет“ в неоднородно уширенной линии.

Результирующая форма линии представляет собой просто огибающую множества спиновых пакетов с параметром ширины линии  $\Delta H$  (ширина на половине максимальной интенсивности равна  $2\Delta H$ ), который никак не связан с каким-либо временем релаксации. Индивидуальный „спиновый пакет“ с резонансной частотой  $\nu = g\beta H/h$  ( $H$  — результирующее поле, действующее на все спины пакета) имеет ширину линии  $\delta H$  такую, что  $g\beta \delta H \sim \hbar/\tau_2$ , где  $\tau_2$  — истинное время релаксации, связанное со спин-спиновым взаимодействием, которое предполагается меньше времени спин-решеточной релаксации  $\tau_1$ .

вием, то это соотношение теряет силу и во многих случаях  $\tau_2$  может быть значительно больше  $\tau_2'$ . Для неоднородно уширенной линии часто используется концепция «спиновых пакетов» (фиг. 1.18). Ширина спинового пакета количественно не определена, но приближенно дается формулами (1.121), (1.122) при условии, что вместо  $\tau_2'$  используется истинное значение  $\tau_2$  или какая-нибудь другая постоянная времени, связанная с подлинным релаксационным процессом, так что «спиновый пакет» является однородно уширенным.

Ширина линии электронного магнитного резонанса  $10^2$ — $10^3$  Э является серьезной помехой разрешению, так как тонкие и сверхтонкие расщепления много меньше этой величины. Если существуют изоморфные диамагнитные соли, то они могут использоваться для «разбавления» парамагнитной соли. Для этого выращивают монокристалл диамагнитной соли с включением парамагнитных ионов при малой концентрации. При достаточно низкой концентрации уширение линии вследствие спин-спиновых взаимодействий с соседними парамагнитными ионами может уменьшаться до такой величины, что станет меньше уширения за счет взаимодействий с ядерными магнитными дипольными моментами, которое не изменится в процессе разбавления. Например, в гидратированных солях  $3d$ - или  $4f$ -групп, где парамагнитный ион окружен 6 или 9 молекулами кристаллизационной воды, находящимися на расстоянии около 0,2 нм, остаточная ширина линии, обусловленная ядерными моментами 12 или 18 протонов, оказывается равной 10—15 Э. Она может быть еще уменьшена путем дейтерирования (выращивания кристал-

лов из раствора тяжелой воды) примерно в 3 раза в соответствии с меньшей величиной ядерного магнитного момента дейтрона. В кристаллах с малым или нулевым содержанием ядерных моментов, таких, как MgO или алмаз, ширина линии составляет доли эрстеда.

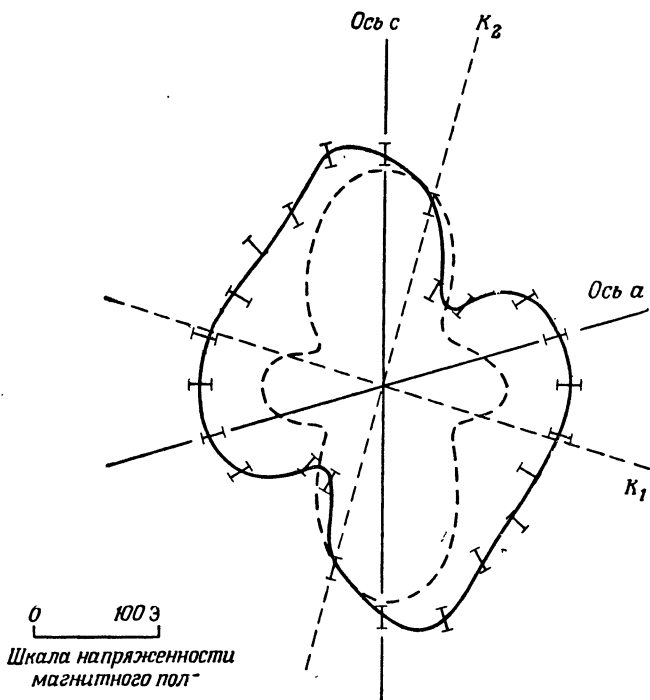
Кроме магнитного дипольного взаимодействия, между парамагнитными ионами могут существовать взаимодействия, связанные с электрическими моментами. В ионах, которые имеют орбитальный момент, распределение электрического заряда, отвечающего магнитным подстояниям, будет анизотропным и иногда очень анизотропным. Распределение заряда может иметь электрический квадрупольный момент или момент более высокого порядка. В редких случаях нарушения полной инверсионной симметрии ион может обладать электрическим дипольным моментом. Такие моменты будут взаимодействовать с электростатическим полем, которое создается подобными моментами на смежных ионах. Величину энергии взаимодействия трудно оценить вследствие неопределенности размера электрических моментов, который зависит от радиальных волновых функций магнитных электронов и от эффектов экранирования (или антиэкранирования), обусловленных другими промежуточными ионами. Если основным состоянием иона является крамерсов дублет и возбужденные состояния не заселены, то электростатическое взаимодействие в первом приближении не дает вклада в спин-спиновое взаимодействие. Это обусловлено тем, что состояния дублета связаны операцией обращения времени и обладают одинаковым распределением заряда, поэтому не возникает изменения энергии электростатического взаимодействия при переорачивании магнитного дипольного момента. В других случаях вклад электростатического взаимодействия может превышать вклад магнитного взаимодействия (§ 4 гл. 9).

Форму линии, уширенной спин-спиновым взаимодействием, нелегко вычислить. Часто делают предположения о том, что линия имеет гауссову форму

$$f(H) = \frac{1}{(2\pi \langle H_i^2 \rangle)^{1/2}} \exp \left\{ -\frac{(H - H_0)^2}{2 \langle H_i^2 \rangle} \right\}, \quad (1.123)$$

где  $f(H)$  — интенсивность линии при напряженности поля  $H$ ;  $H_0$  — напряженность поля в центре резонансной линии;  $\langle H_i^2 \rangle$  — средний «второй момент» линии (§ 7 гл. 9). В некоторых случаях предположение о гауссовой форме линии хорошо оправдывается (фиг. 9.8). В других случаях, когда число ближайших соседних ионов мало (например, два соседних иона расположены эквидистантно на одной общей с рассматриваемым ионом прямой, как в туттоновых солях элементов группы железа или в редко-

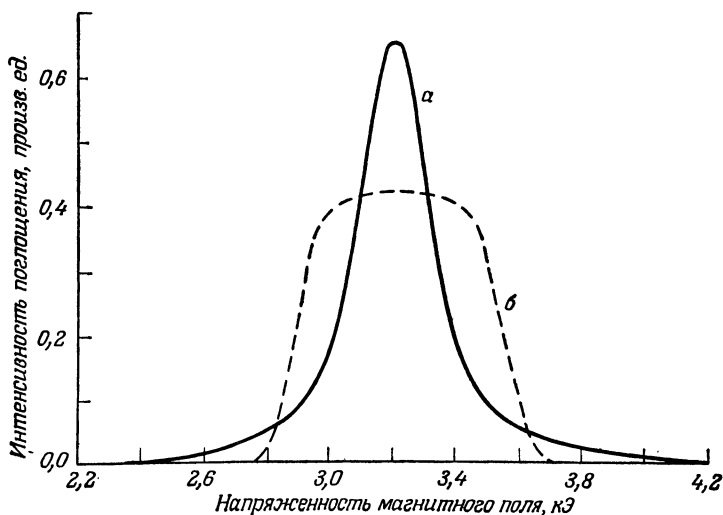




Фиг. 1.19. Полярная диаграмма значений  $\langle H_i^2 \rangle^{1/2}$  в плоскости  $ac$  для тунтовой соли меди (медно-аммониевый селенит).

Каждый ион  $\text{Cu}^{2+}$  окружен двумя ближайшими соседними ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , расположенными вдоль оси  $c$  на одинаковом расстоянии 0,61 нм от центрального. Штриховая кривая (теоретическая) показывает изменение ширины линии, пропорциональное главным образом функции  $|(3 \cos^2 \theta - 1)|$ , где  $\theta$  — угол между направлением внешнего поля и осью  $c$ ; это ожидаемое изменение для случая магнитного дипольного взаимодействия каждого иона в основном с двумя ближайшими ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , расположенными вдоль оси  $c$ . Сплошная кривая (экспериментальная) проведена через экспериментальные точки. Наблюдаемое значение  $\langle H_i^2 \rangle^{1/2}$  больше вблизи оси  $K_1$  (главная ось восприимчивости) частично вследствие неразрешенной сверхтонкой структуры, расщепления в которой больше вблизи оси  $K_1$ , чем вблизи оси  $K_2$ , и в меньшей степени — потому, что значения электронного  $g$ -фактора изменяются аналогичным образом [14].

земельных этилсульфатах), ширина линии может сильно зависеть от ориентации кристалла в поле, а форма значительно отличаться от гауссовой (фиг. 1.19, 1.20). Иногда может даже возникнуть разрешенная структура (фиг. 9.9). Это является указанием на то, что линия, неоднородно уширенная за счет спин-спинового взаимодействия, фактически состоит из многих перекрывающихся сравнительно узких линий (или «спиновых пакетов»), смещенных от центральной частоты вследствие взаимодействия. Если используются полуразбавленные кристаллы,



Фиг. 1.20. Наблюдаемая форма линии при ориентации поля вдоль кристаллографической оси *c*. *a* — для медно-аммониевого сульфата, *б* — для медно-цезиевого сульфата.

Обе эти туттоновые соли имеют аналогичную структуру. Форма линии с плоской вершиной *б*, вероятно, обусловлена в основном магнитным дипольным взаимодействием. В случае *a* существует значительный эффект сужения, связанный с обменным взаимодействием. Измерения удельной теплоемкости подтверждают, что обменное взаимодействие мало в медно-цезиевом сульфате и значительно больше в медно-аммониевом сульфате [14, 15].

в которых концентрация парамагнитных ионов достаточна, чтобы имела заметная вероятность (скажем, несколько процентов) нахождения пар ионов в смежных узлах решетки, то спектры таких пар (и троек) можно проанализировать и извлечь информацию относительно величины и природы спин-спинового взаимодействия (§ 5 и 6 гл. 9).

Во многих парамагнитных соединениях, в которых расстояние между магнитными ионами менее 0,5 нм, обменное взаимодействие между соседями превышает чисто дипольное взаимодействие. Влияние обменного взаимодействия является сложным, однако можно кратко перечислить его главные особенности.

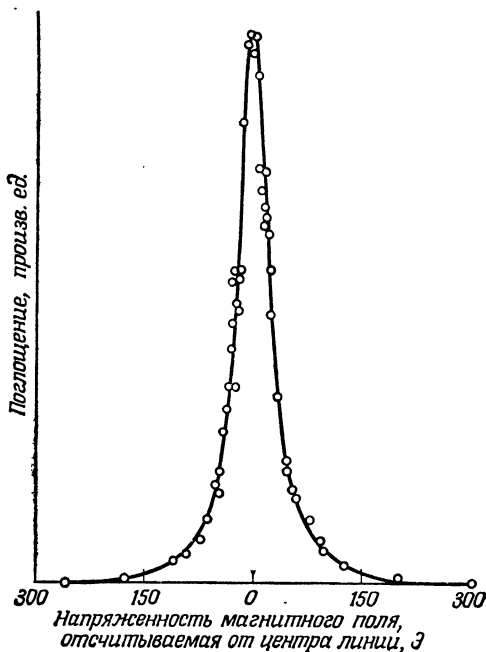
а) Изотропное обменное взаимодействие, учитываемое в спиновом гамильтониане членом

$$\mathcal{H} = J_{ij} (\tilde{S}_i \cdot \tilde{S}_j), \quad (1.124)$$

изменяет форму линии следующим образом. Если спины тождественны, то значение второго момента  $\langle H_i^2 \rangle$  не изменяется, но линия сужается в центре и расширяется на крыльях (фиг. 1.21). Ширина на половине максимума интенсивности уменьшается (поэтому данное явление известно как «обменное сужение»), и

Фиг. 1.21. Кривая поглощения для  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  на частоте 24 000 МГц (длина волны 1,23 см).

Магнитное поле ориентировано в направлении оси, вдоль которой расположены магнитно-эквивалентные ионы  $\text{Cu}^{2+}$ . Параметр ширины линии  $\Delta H$  на половине интенсивности составляет около 25 Э, т. е. примерно 0,1 значения, ожидаемого в случае магнитного дипольного спин-спинового взаимодействия. Это «обменное сужение» также придает линии лоренцеву форму [уравнение (1.125)]. Если магнитное поле ориентировано в других направлениях, в которых два соседних иона  $\text{Cu}^{2+}$  не являются магнитно-эквивалентными, ширина линии получается намного больше и даже оказывается возможным разрешить два отдельных резонанса в миллиметровом диапазоне [16].



форма линии аппроксимируется вместо гауссовой формы лоренцевой

$$f(H) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta H}{(\Delta H)^2 + (H - H_0)^2}, \quad (1.125)$$

где  $\Delta H$  — величина, определяемая, как показано на фиг. 1.18. Этот процесс сужения линии напоминает сужение линии ядерного магнитного резонанса в жидкости. Под влиянием обменного взаимодействия с соседями любой данный диполь изменяет свою ориентацию со скоростью порядка  $\mathcal{J}/h$ , и поэтому локальное поле флуктуирует с той же скоростью. Это локальное поле меньше влияет на уширение резонансной линии потому, что (вследствие гироскопических свойств спинов) только те локальные поля приводят к сдвигу резонансной частоты любого данного спина, которые остаются существенно постоянными в течение периода времени, большого по сравнению с длительностью  $\tau_2$  волнового цуга, но не по сравнению с периодом ларморовской прецессии.

Если спектр изолированного иона обнаруживает структуру вследствие «начального расщепления» или сверхтонкого взаимодействия, то этот ион нельзя рассматривать как полностью тождественный даже такому же соседнему иону, и тогда обменное

взаимодействие, сравнимое по величине с расщеплением, ответственным за структуру, может привести к уширению, а не к сужению. Обменное взаимодействие, преобладающее над ответвленными за расщепления взаимодействиями, имеет тенденцию давать одиночную линию со средней зеемановской частотой без разрешенной структуры. В пределе очень сильного обменного взаимодействия может наблюдаться заметное сужение линии в центре (и расширение на крыльях). Аналогично, если обменное взаимодействие связывает два иона с различными значениями  $g$ -фактора  $g_i$  и  $g_j$ , то может наблюдаться лишь одиночная резонансная линия со средним значением  $g$ -фактора  $\frac{1}{2}(g_i + g_j)$  при условии  $\mathcal{J} \gg |(g_i - g_j)\beta H|$ , т. е. если энергия обменного взаимодействия значительно превышает разность зеемановских энергий. В этой ситуации две линии еще могут быть разрешены, если увеличить напряженность поля  $H$  (работая при более высоких частотах), чтобы обратить данное неравенство.

б) Между магнитными ионами, которые имеют анизотропные  $g$ -тензоры, обычно возникает анизотропное обменное взаимодействие, даже если между истинными (не эффективными) спинами ионов оно является изотропным (§ 3 гл. 9) Гамильтониан этого взаимодействия имеет форму

$$\mathcal{H} = (\tilde{S}_i \cdot \mathcal{J}_{ij} \cdot \tilde{S}_j), \quad (1.126)$$

которая является сокращенной записью гамильтониана взаимодействия тензорного типа, аналогичной выражениям (1.47) или (1.62). Поскольку в этом случае форма взаимодействия по существу аналогична магнитному дипольному взаимодействию, то мы можем ожидать, что анизотропное обменное взаимодействие также приведет к уширению резонансной линии.

В заключение этого параграфа сделаем два замечания о спин-спиновом взаимодействии:

1) Рассмотренное взаимодействие не зависит от температуры и приводит к уширению линии, которое также не зависит от температуры, если  $(g\beta H/kT) \ll 1$ . Существует небольшой сдвиг центра линии, который возрастает по мере увеличения отношения  $(g\beta H/kT)$ , так как параллельная ориентация соседних диполей внешнему полю статистически более вероятна, чем антипараллельная ориентация. Когда  $(g\beta H/kT) \gg 1$ , все диполи ориентируются параллельно внешнему полю и резонансные линии становятся узкими и значительно сдвигаются (§ 11 гл. 9). Уширение вследствие спин-спинового взаимодействия может быть заметно уменьшено также при высоких температурах, если оно обусловлено главным образом взаимодействием с другим сортом парамагнитных спинов, для которого характерно очень короткое время спин-решеточной релаксации (ср. § 11 гл. 9).

2) Электромагнитные взаимодействия между спинами могут рассматриваться как обмен «виртуальными фотонами». Спины также связаны с фононным резервуаром (см. следующий параграф), и могут возникать формы спин-спинового взаимодействия через обмен «виртуальными фононами».

### § 11. Спин-решеточное взаимодействие

Осциллирующее магнитное поле резонансной частоты индуцирует переходы между уровнями, изображенными на фиг. 1.4, как снизу вверх, так и сверху вниз. Переход снизу вверх соответствует поглощению кванта энергии из поля излучения, а переход сверху вниз — излучению кванта энергии обратно в поле излучения. Поскольку спонтанное излучение пренебрежимо мало на радиочастотах, то мы имеем дело почти полностью с индуцированными эмиссией и поглощением, которые когерентны по фазе с полем излучения. Чистое поглощение энергии из поля излучения обусловлено превышением числа переходов снизу вверх над числом обратных переходов. Вероятности обоих процессов равны, поэтому отмеченное превышение пропорционально разности между числами ионов в нижнем и верхнем состояниях. Обозначим скорость электронных переходов на один ион, индуцируемых осциллирующим полем, через  $\omega_e$ , тогда мощность, поглощенная спин-системой, будет равна

$$\frac{dW}{dt} = \omega_e (h\nu) (n_a - n_b), \quad (1.127)$$

где  $h\nu$  — энергия кванта, соответствующего переходу,  $n_a$  и  $n_b$  — мгновенные заселенности нижнего и верхнего состояний. Поскольку полное число индуцированных переходов в единицу времени снизу вверх равно  $\omega_e n_a$ , а сверху вниз  $\omega_e n_b$ , то первое будет превышать второе, если  $n_a > n_b$ . Разность заселенностей  $n_a - n_b$  будет непрерывно уменьшаться. Аналогичный процесс происходит также, если в начальный момент времени  $n_a < n_b$ . Разница заключается лишь в том, что вместо поглощения энергии спин-система будет ее излучать. В любом случае заселенности постепенно становятся одинаковыми, и спиновая температура  $T_s$ , определяемая формулой

$$\frac{n_b}{n_a} = \exp \left\{ - \frac{h\nu}{kT_s} \right\}, \quad (1.128)$$

становится бесконечной. Определение спиновой температуры для двухуровневой системы естественным образом следует из статистики Больцмана, так как  $h\nu$  — разность энергий двух состояний.

Следует предположить, что при термодинамическом равновесии два состояния будут иметь населенности  $N_a$  и  $N_b$ , отношение которых равно

$$\frac{N_b}{N_a} = \exp\left\{-\frac{h\nu}{kT_0}\right\}, \quad (1.129)$$

где  $T_0$  — температура окружающей среды. Таким образом, условием равновесия является равенство  $T_s = T_0$ . Чтобы возможно было достижение теплового равновесия, необходимо существование некоторого взаимодействия между спин-системой и тепловыми флуктуациями, определяющими температуру матрицы, в которую погружена спин-система. Так как населенности  $n_a$ ,  $n_b$  могут измениться лишь в результате переходов между двумя уровнями, то такие переходы должны индуцироваться тепловыми флуктуациями, т. е. молекулярным движением внутри матрицы: газа, жидкости или твердого тела. В последнем случае молекулярное движение представляет собой колебания решетки, которые могут быть локализованными или нелокализованными, а также (в проводящих твердых телах) кинематические эффекты, связанные с движением электронов проводимости (или, гораздо реже, заряженных ионов).

Для простой двухуровневой спин-системы соответствующее кинетическое уравнение, описывающее процесс установления теплового равновесия, имеет вид

$$\frac{d(n_a - n_b)}{dt} = \frac{1}{\tau_1} \{(N_a - N_b) - (n_a - n_b)\}, \quad (1.130)$$

где  $\tau_1$  — параметр, известный как время «спин-решеточной релаксации». Из этого уравнения следует, что при равновесии  $(n_a - n_b) = (N_a - N_b)$ , а скорость приближения к равновесию пропорциональна отклонению мгновенной разности населенностей от равновесного значения. Из решения уравнения (1.130)

$$(n_a - n_b) = \{(n_a - n_b)_0 - (N_a - N_b)\} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + (N_a - N_b), \quad (1.131)$$

следует, что установление равновесной разности населенностей происходит по экспоненциальному закону с постоянной времени  $\tau_1$  от начального значения  $(n_a - n_b)_0$  при  $t = 0$ .

Внешнее осциллирующее магнитное поле индуцирует резонансные переходы с вероятностью  $\omega_e$  и изменяет населенности уровней —  $(dn_a/dt) = (dn_b/dt) = \omega_e(n_a - n_b)$  так, что

$$\frac{d(n_a - n_b)}{dt} = -2\omega_e(n_a - n_b), \quad (1.132)$$

Объединяя уравнения (1.132) и (1.130), получаем

$$\frac{d(n_a - n_b)}{dt} = \frac{1}{\tau_1} (N_a - N_b) - \left(\frac{1}{\tau_1} + 2\omega_e\right)(n_a - n_b). \quad (1.133)$$

Стационарное решение этого уравнения

$$\frac{n_a - n_b}{N_a - N_b} = \frac{1}{1 + 2\omega_e \tau_1}, \quad (1.134)$$

которое получается, если положить  $d(n_a - n_b)/dt = 0$ , показывает, что разность населенностей немного или сильно отклоняется от термически равновесного значения в зависимости от того, мала или велика величина  $2\omega_e \tau_1$  по сравнению с единицей. Используя сильное электромагнитное поле, создаваемое мощным электронным генератором, легко получить достаточно большую величину  $2\omega_e \tau_1$ . В этом случае  $n_a - n_b$  становится значительно меньше  $N_a - N_b$ . Результирующая намагниченность, пропорциональная  $n_a - n_b$ , уменьшается. Это явление известно как «эффект насыщения» сигнала магнитного резонанса. При условиях  $h\nu \ll kT_0$  и  $h\nu \ll kT_s$  экспоненты в (1.128), (1.129) можно заменить первыми двумя членами их разложения в ряд и получить следующие выражения:

$$\frac{n_a - n_b}{n_a + n_b} = \frac{1 - \exp(-h\nu/kT_s)}{1 + \exp(-h\nu/kT_s)} \approx \frac{h\nu}{2kT_s}, \quad (1.135a)$$

$$\frac{N_a - N_b}{N_a + N_b} = \frac{1 - \exp(-h\nu/kT_0)}{1 + \exp(-h\nu/kT_0)} \approx \frac{h\nu}{2kT_0}, \quad (1.135b)$$

откуда (поскольку  $n_a + n_b = N_a + N_b$ )

$$\frac{n_a - n_b}{N_a - N_b} = \frac{\text{th}(h\nu/2kT_s)}{\text{th}(h\nu/2kT_0)} \approx \frac{T_0}{T_s}. \quad (1.136)$$

Явление насыщения соответствует увеличению спиновой температуры до такой величины, когда скорость поглощения энергии спин-системой из поля излучения уравнивается скоростью передачи энергии к тепловому резервуару за счет механизма спин-решеточной релаксации. Из уравнений (1.127), (1.134) действительная поглощаемая мощность равна

$$\frac{dW}{dt} = \frac{(N_a - N_b)(h\nu)\omega_e}{1 + 2\omega_e \tau_1}. \quad (1.137)$$

Величина этой мощности по мере увеличения  $\omega_e$  стремится к максимальному пределу, зависящему лишь от  $\tau_1$ .

Обсудим теперь природу взаимодействия, которое определяет значение  $\tau_1$ . Единственным прямым взаимодействием спин-системы является взаимодействие с осциллирующим магнитным полем, индуцирующим магнитные резонансные переходы. В случае релаксационных эффектов это означает взаимодействие с электромагнитным излучением теплового резервуара. Плотность энергии в этом резервуаре, равная

$$\rho d\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{d\omega}{\exp(\hbar\omega/kT_0) - 1}, \quad (1.138)$$

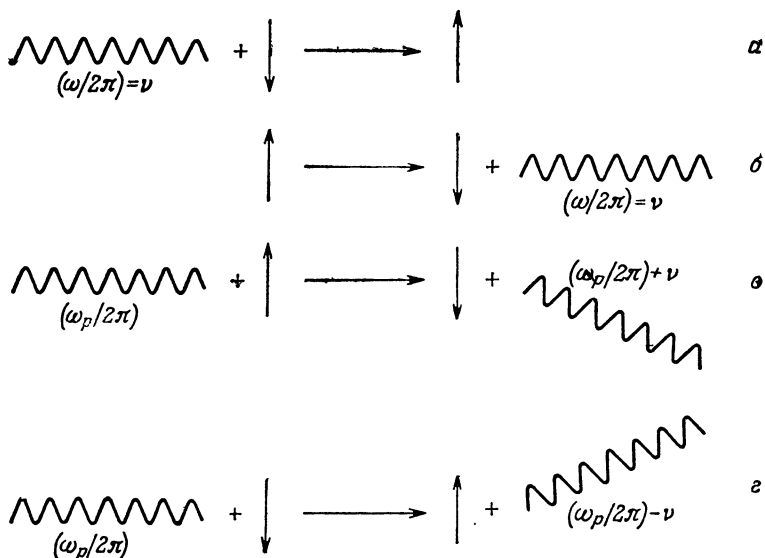
при соответствующих частотах и температурах оказывается слишком малой, чтобы привести к правильным по порядку величины временам релаксации. С другой стороны, плотность энергии колебаний решетки («резервуара фононного излучения») примерно в  $(c/v)^3$  раз больше, и поскольку скорость звука  $v$  в твердом теле порядка  $3 \cdot 10^3$  мс<sup>-1</sup>, плотность фононной энергии оказывается примерно в  $10^{15}$  раз больше плотности энергии теплового электромагнитного излучения. Этот факт может легко перевесить то, что взаимодействие между спинами и фононами происходит посредством механизмов, которые существенно слабее простого магнитного резонансного взаимодействия между спинами и фотонами. Первое обсуждение таких механизмов Валлером [17] основывалось на предположении о модуляции спин-спинового взаимодействия фононами, которые индуцировали осциллирующие компоненты в промежутках между парамагнитными ионами (как и ранее, считаем, что ионы закреплены в решетке). Валлер различает два процесса в таких взаимодействиях.

а) *Прямой процесс.* Фонон с энергией  $\hbar\omega$ , равной энергии кванта, требуемого для резонансного перехода спина, поглощается спиновой системой. В результате происходит переход «вверх» (фиг. 1.4). Или наоборот — спин-система испускает фонон и внутри нее происходит переход «вниз».

б) *Рамановский процесс.* Фонон любой частоты  $\omega_p/2\pi$  может взаимодействовать со спином, вызывая переход (вверх или вниз) внутри спин-системы, сопровождаемый рассеянием фонона с разностной частотой  $(\omega_p/2\pi) \mp \nu$ . Здесь  $\nu$  — частота магнитного резонанса. По аналогии с соответствующим явлением для электромагнитного излучения оно известно как «процесс Рамана».

Прямой и рамановский процессы проиллюстрированы схематически на фиг. 1.22. Если отнести прямой процесс к процессам первого порядка (однофононный процесс), то рамановский процесс является процессом второго порядка (двухфононный процесс) с соответственно меньшей связью фононов со спин-системой. Тем не менее он может играть главную роль в спин-решеточной релаксации, что легко понять из следующего примера. Рассмотрим магнитный резонанс на частоте  $10^{10}$  Гц (длина волны 3 см) при температуре 4 К в образце туттоновой соли меди, для которой ширина линии составляет около  $10^2$  Э. ( $\Delta\omega = 2 \cdot 10^9$  с<sup>-1</sup>). Число фононов этой частоты в указанной полосе частот достигает около  $10^{15}$  на 1 см<sup>3</sup> вещества. Оно приблизительно определяется формулой (1.138), если в знаменателе заменить  $c$  на  $v$ . (Для сравнения заметим, что число спинов равно  $3 \cdot 10^{21}$  см<sup>-3</sup>, тогда как число фотонов меньше 1 см<sup>-3</sup>.) Лишь те фононы, которые имеют частоту, равную резонансной





Фиг. 1.22. Схематическое изображение прямого процесса (а, б) и рамановского процесса (в, г) спин-решеточной релаксации.

а — спин поглощает фоновый квант с частотой  $\omega/2\pi = \nu$  (частота магнитного резонанса) и совершает переход в верхнее энергетическое состояние; б — спин совершает переход в нижнее энергетическое состояние и испускает фоновый квант резонансной частоты; в — фоновый квант с частотой  $\omega_p/2\pi$  рассеивается на спине в виде фоновый квант с частотой  $(\omega_p/2\pi) + \nu$ . Рассеяние сопровождается резонансным опрокидыванием спина „вниз“; г — фоновый квант с частотой  $\omega_p/2\pi$  рассеивается на спине в виде фоновый квант с частотой  $(\omega_p/2\pi) - \nu$ . Рассеяние сопровождается резонансным опрокидыванием спина „вверх“.

частоте, взаимодействуют со спинами и могут участвовать в прямом релаксационном процессе. С другой стороны, пик на кривой плотности энергии фононов (фиг. 10.3) расположен примерно у  $3kT_0$ . Для рассматриваемого примера это почти в 30 раз больше, чем энергия кванта  $h\nu$ , соответствующего магнитному резонансу. Поэтому число фононов, которые могут участвовать в прямом процессе, составляет лишь очень малую часть полного их числа. В рамановском процессе может участвовать любой фоновый квант и, следовательно, весь фононный спектр может давать вклад в релаксацию спин-системы. Таким образом, роль рамановского процесса существенно возрастает. Это справедливо лишь при условии  $(h\nu/kT_0) \ll 1$  (для рассматриваемого примера — около 0,1). При низких температурах, когда полное число фононов сильно уменьшается, более важным становится прямой процесс.

Теория Валлера, основанная на модуляции магнитного дипольного спин-спинового взаимодействия, приводит к временам

релаксации, значительно превышающим экспериментальные. Более сильным механизмом релаксации, который в отличие от механизма Вэллера не зависит от концентрации магнитных ионов, является модуляция поля лигандов колебаниями решетки. Колебания решетки создают флуктуирующее электрическое поле, которое модулирует орбитальное движение магнитных электронов. Не существует прямого взаимодействия флуктуирующего электрического поля с электронными спинами, но они ощущают влияние модуляции орбитального движения через спин-орбитальную связь точно таким же образом, как влияние статического поля лигандов. Результирующие времена спин-решеточной релаксации поэтому сильно зависят от величины орбитального момента свободного иона или от степени его замораживания статическим полем лигандов. В грубом приближении следует ожидать большие времена спин-решеточной релаксации, когда значение  $g$ -фактора близко к значению 2,0023 для свободного спина, и малые времена релаксации, когда значение  $g$  заметно отличается от этой величины. Объектами первого типа являются, например, изолированные спины, связанные с дефектами, а также ионы переходных групп, которые имеют наполовину заполненную электронную оболочку и основным состоянием которых является  $S$ -состояние. С другой стороны, малые времена релаксации обнаруживаются для ионов  $4f$ -,  $5f$ -групп (за исключением ионов, имеющих наполовину заполненную оболочку  $f^7$ ) и для тех ионов  $d$ -групп, основное состояние которых остается орбитально вырожденным (фиг. 1.15).

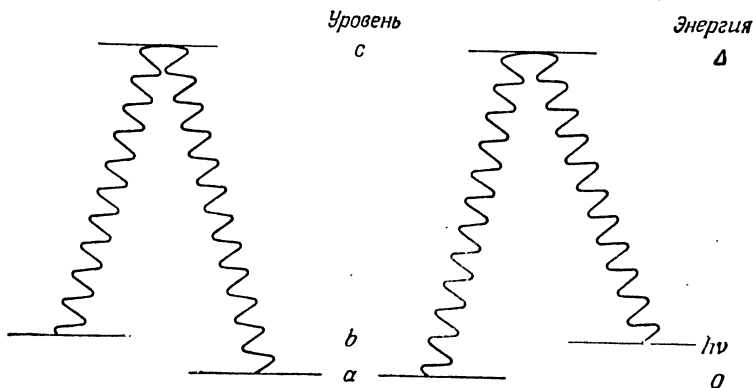
Основы количественной теории спин-решеточной релаксации через модуляцию поля лигандов были заложены Кронигом [18] и Ван Флеком [19] и обобщены многими другими авторами, в особенности Орбахом [20]. Многие детали теории будут рассмотрены ниже. Здесь мы ограничимся обсуждением температурной зависимости. В большинстве случаев ее можно выразить формулой

$$\frac{1}{\tau_1} = a \operatorname{cth} \left( \frac{h\nu}{2kT_0} \right) + bT_0^n + \frac{c}{\exp(\Delta/kT_0) - 1}, \quad (1.139)$$

в которой различные члены обусловлены разными процессами, одновременно (но в различной степени) дающими вклад в скорость релаксации, т. е. в величину  $1/\tau_1$ . Перечислим кратко эти процессы.

а) Первый член в (1.139) обусловлен прямым процессом, включающим фононы с энергией, равной энергии кванта магнитного резонанса  $h\nu$ . Существуют два предельных случая.

1)  $(h\nu/kT_0) \ll 1$ , тогда величина  $\operatorname{cth}(h\nu/2kT_0) \rightarrow kT_0/h\nu$  определяет число квантов на фононную моду в «классическом» высокотемпературном пределе.



Фиг. 1.23. Схематическое изображение процесса Орбаха.

Парамагнитный ион имеет основной дублет — уровни  $a, b$  с энергиями  $0, h\nu$  и возбужденное состояние  $c$  со значительно большей энергией  $\Delta$ . Фононы с частотами  $\Delta/h$  и  $(\Delta/h) - \nu$  поглощаются или испускаются в результате прямых процессов, вызывая переходы  $a \leftrightarrow c$  и  $b \leftrightarrow c$  соответственно. В результате этих переходов устанавливается тепловое равновесие между основными уровнями  $a$  и  $b$ . Скорость установления равновесия определяется числом фононов с частотами вблизи  $\Delta/h$ .

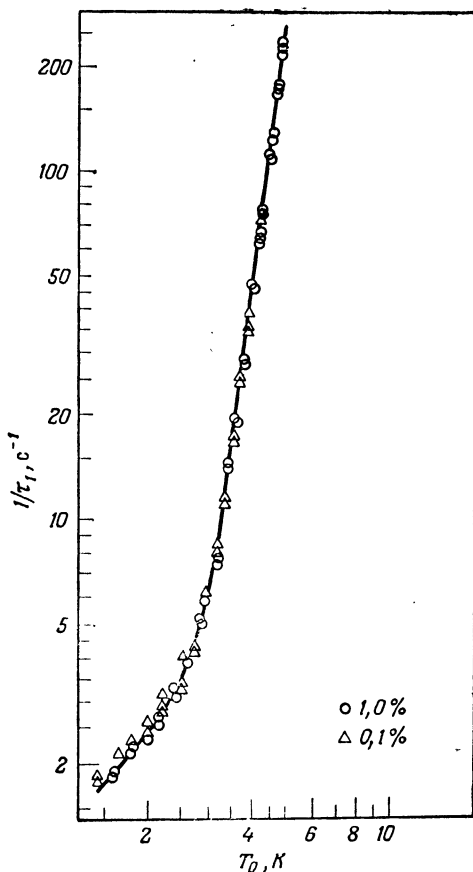
2)  $(h\nu/kT_0) \gg 1, \text{cth}(h\nu/2kT_0) \rightarrow 1$ .

В этом случае время спин-решеточной релаксации не зависит от температуры и определяется скоростью спонтанного испускания фононов из верхнего состояния. Отсутствует термическое возбуждение фононов с энергией  $h\nu$ .

б) Второй, сильно зависящий от температуры член формулы (1.139), обусловлен рамановским двухфононным процессом, в котором могут участвовать все фононы. Известны следующие типичные значения показателя степени  $n$ :

некрамерсов дублет	$n = 7,$
крамерсов дублет	$n = 9,$
мультиплет с малым расщеплением	$n = 5.$

в) Процесс Орбаха дает третий член в формуле (1.139). Этот процесс состоит из двух этапов. Сначала в прямом процессе происходит поглощение фонона и возбуждение спин-системы на значительно более высокий уровень (фиг. 1.23), отстоящий от основного дублета на величину энергии  $\Delta$ . Затем испускается другой фонон с несколько отличающейся энергией, а магнитный ион переходит на другой уровень основного дублета. В результате процесса Орбаха магнитный ион косвенно переносится из одного состояния основного дублета в другое. Этот процесс также сильно зависит от температуры, так как определяется числом фононов с энергией  $\Delta$ . Если  $\Delta \gg kT_0$ , то последний член в формуле (1.139) приблизительно равен  $\exp(-\Delta/kT_0)$ .



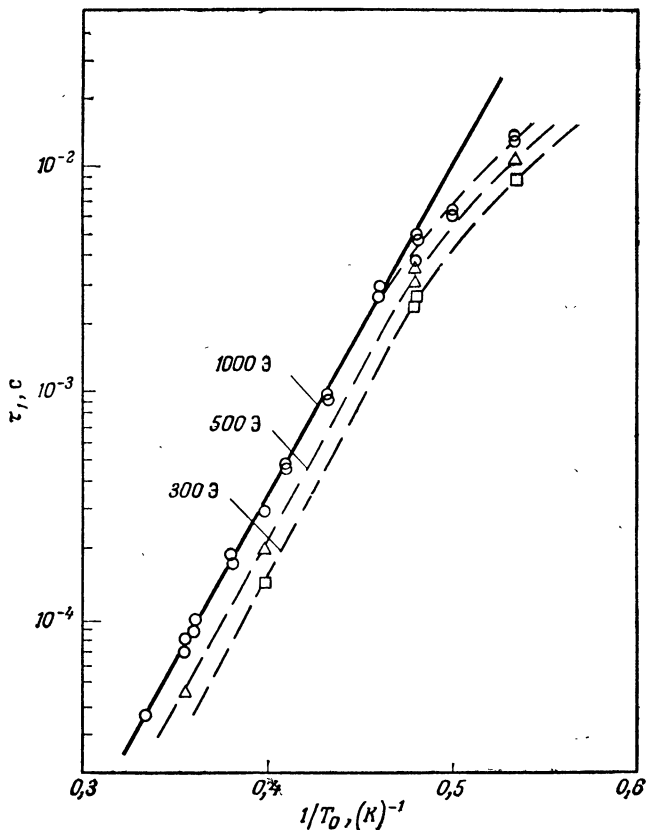
Фиг. 1.24. Экспериментальные значения времени спин-решеточной релаксации иона  $Nd^{3+}$  в этилсульфате иттрия.

Результаты соответствуют формуле, которая включает члены, описывающие прямую и рамановский процессы

$$\frac{1}{\tau_1} = 1,18T_0 + 1,59 \cdot 10^{-4} T_0^3 \text{ (с}^{-1}\text{)},$$

и не проявляют заметной зависимости от концентрации ионов неодима. Измерения проводились методом переходного восстановления интенсивности сигнала магнитного резонанса после насыщения импульсом поля СВЧ высокой мощности. Постоянное магнитное поле ( $H = 3390$  Э) ориентировано перпендикулярно кристаллической оси. Резонансная частота равна 9,40 ГГц (из работы [21]).

Вследствие сильной температурной зависимости значения  $\tau_1$  для одной и той же соли изменяются быстро и в широком диапазоне. Это затрудняет экспериментальную проверку теории. На фиг. 1.24 показаны экспериментальные значения времен спин-решеточной релаксации, измеренные методом переходного восстановления сигнала магнитного резонанса после насыщения импульсом большой мощности. Экспериментальные данные прекрасно укладываются на теоретическую кривую, полученную путем комбинации прямого и рамановского процессов. На фиг. 1.25 представлено первое экспериментальное подтверждение экспоненциального характера зависимости процесса Орбаха от температуры. Время релаксации определялось из измерений классическим методом магнитной восприимчивости на звуко-



Фиг. 1.25. Времена спин-решеточной релаксации основного дублета церий-магниевого нитрата.

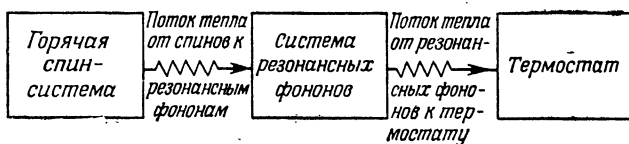
Прямая линия представляет экспоненциальную температурную зависимость

$$\tau_1 = 2 \cdot 10^{-10} \exp\left(\frac{34}{T_0}\right) \text{ (с), или } \frac{1}{\tau_1} = 5 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{34}{T_0}\right) \text{ (с}^{-1}\text{),}$$

типичную для процесса Орбаха, включающего фоновое возбуждение спин-системы на другой уровень кристаллического поля, расположенный на 34 К выше. Времена релаксации были определены из измерения магнитной восприимчивости в диапазоне звуковых частот порядка  $(2\pi\tau_1)^{-1}$  (из работы [22]).

вых частотах. Дальнейшие экспериментальные результаты приведены в гл. 10.

В этом параграфе мы до сих пор обсуждали скорость, с которой спин-система релаксирует к системе фононов, с неявным предположением о том, что фононы всегда находятся в тепловом равновесии с термостатом при температуре  $T_0$ . Однако мы уже видели, что в прямом процессе число фононов, участвующих



Фиг. 1.26. Поток тепловой энергии от спин-системы к системе резонансных фононов и далее к термостату.

Если теплоемкость системы резонансных фононов мала по сравнению с теплоемкостью спин-системы, то начальный процесс быстро нагревает фононы до температуры, близкой к температуре спин-системы. Затем следует гораздо более медленный процесс, в котором объединенная система (спины + фононы) релаксирует к тепловому резервуару с характеристической постоянной времени  $\tau_b$ , которая становится эффективным временем релаксации спин-системы.

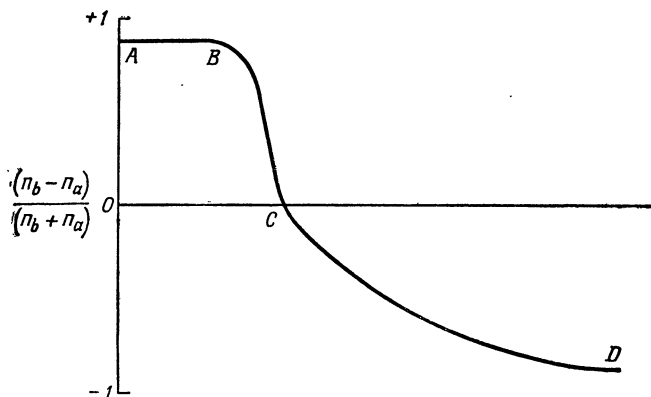
в резонансном обмене энергией со спинами, мало по сравнению с числом спинов. Если эти фононы не могут быстро переносить энергию к другим фононам или к окружающему резервуару с большой теплоемкостью, то энергия, которую они получают от спин-системы посредством прямого процесса, будет быстро нагревать резонансные фононы до температуры, близкой к температуре спин-системы. После этого объединенная (спины + фононы) система релаксирует к резервуару с постоянной времени  $\tau_b$ , которая значительно больше постоянной времени, характерной для одних фононов, вследствие большой теплоемкости спин-системы. Это явление, известное как эффект «фононного узкого горла», было впервые обсуждено Ван Флеком [23, 24]. Оно схематически представлено на фиг. 1.26.

Если отношение теплоемкости спин-системы к теплоемкости системы резонансных фононов обозначить через  $b$ , то эффективная постоянная времени для начального переноса энергии от спинов к резонансным фононам будет порядка  $\tau_{1d}/b$ . Она значительно меньше  $\tau_{1d}$  — обычного времени спин-решеточной релаксации посредством прямого процесса, так как величина  $b$  может быть порядка  $10^4$  (§ 2 гл. 10). С другой стороны, эффективное время релаксации  $\tau_b$  объединенной (спины + фононы) системы к резервуару имеет порядок величины  $b\tau_{ph}$ , где  $\tau_{ph}$  — нормальное время релаксации одних фононов. Вследствие большого значения величины  $b$  скорость изменения спиновой температуры после быстрого начального нагревания фононной системы за время порядка  $\tau_{1d}/b$  определяется величиной  $\tau_b$ . Это приводит к отличающейся температурной зависимости для кажущегося времени релаксации, что было продемонстрировано Скоттом и Джеффрисом [25]. Может также появиться зависимость времени релаксации от размеров образца. Меньшее время релаксации должно наблюдаться для тонкого порошка с меньшим значением  $\tau_{ph}$  вследствие более тесного контакта между системой фононов и окружающим резервуаром.

После насыщения спин-системы резонансным импульсом резонансные фононы будут нагреваться почти до той же самой температуры, что и спины, если величина  $b$  очень велика. Затем температура двух систем будет уменьшаться до температуры резервуара. Вместо насыщения можно инвертировать заселенности спин-системы, т. е. сделать  $n_b > n_a$ , при этом эффективная температура спин-системы  $T_s$  [формула (1.128)] становится отрицательной. Такая ситуация невозможна для фононной системы, так как равно размещенные квантовые уровни простого гармонического осциллятора простираются до бесконечной энергии. Поэтому переходное изменение температуры спин-системы  $T_s$  должно существенно различаться для отрицательных и положительных значений. Это было показано Браем и Вагнером [26]. Сразу после инвертирования заселенностей (например, методом адиабатического быстрого прохождения; см. § 5 гл. 2), если  $h\nu > kT_0$ , будут испускаться фононы главным образом в процессе спонтанной эмиссии. Система резонансных фононов нагревается, что увеличивает их плотность излучения. Это в свою очередь приводит к увеличению скорости эмиссии других фононов в процессе индуцированной эмиссии. Процессы накапливаются, создавая «фононную лавину», которая особенно стремительна, если вначале  $n_b \gg n_a$ . Фононная лавина быстро уменьшает заселенность верхнего спинового уровня до заселенности нижнего уровня и ниже, когда достигается положительная температура  $T_s$ , при которой может установиться переходное тепловое равновесие с резонансными фононами. Последующая релаксация происходит с постоянной времени  $\tau_b$ , как показано на фиг. 1.27.

Горячие фононы, генерируемые в фононной лавине, были непосредственно зарегистрированы Ширеном [27]. Явление фононного узкого горла и лавинные эффекты обсуждаются далее в § 6 гл. 10.

Концепция спиновой температуры, введенной выше для простой двухуровневой системы с помощью формулы (1.128), оправдывается лишь в том случае, если спины находятся в тепловом равновесии. Для спинов с одинаковой резонансной частотой такое равновесие устанавливается посредством взаимного опрокидывания спинов, индуцируемого спин-спиновыми взаимодействиями, которые рассмотрены в § 10. Нарушенное равновесие восстанавливается за время порядка  $\tau_2$ . Таким образом, концепция спиновой температуры справедлива, если  $\tau_2 \ll \tau_1$ , где  $\tau_1$  — время спин-решеточной релаксации. Такой случай часто реализуется. Аналогично, если спиновая температура в одной области кристалла оказалась выше среднего значения, то вследствие спин-спиновых взаимодействий энергия будет постепенно переноситься к спином в других областях кристалла.



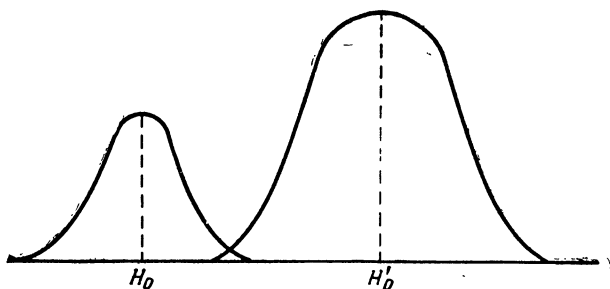
Фиг. 1.27. Эффект „фононной лавины“.

После инвертирования заселенностей уровней спин-системы ( $n_b > n_a$ ) разность заселенностей уменьшается медленно (область *AB*) главным образом благодаря спонтанной эмиссии фононов, если  $h\nu \gg kT_0$ . Система резонансных фононов нагревается, увеличивается плотность излучения фононов и, следовательно, вероятность вынужденной эмиссии еще большего числа фононов, — возникает „фононная лавина“ (область *BC*). После исчезновения инверсии заселенностей уровней спин-системы ее температура вместе с температурой системы резонансных фононов уменьшается до термически равновесного значения со скоростью, определяемой временем релаксации фононов к тепловому резервуару  $\tau_b$  (область *CD*).

Этот процесс, известный как «спиновая диффузия», представляет собой поток тепла через спин-систему, который добавляется (в макроскопическом смысле) к обычной теплопроводности кристалла. Для двух спин-систем с различными резонансными частотами не существует очевидных причин для равенства их спиновых температур  $T_s$  и  $T'_s$ , если только обе эти системы не находятся в тепловом равновесии с термостатом (например, при температуре  $T_0$ ). Дело в том, что в процессе спин-спиновой релаксации должна сохраняться энергия, а это невозможно для двух спинов с различными резонансными частотами. Однако все это справедливо, пока пренебрегают конечной шириной резонансных линий. Если крылья двух линий перекрываются, как на фиг. 1.28, то могут происходить взаимные опрокидывания спинов (с сохранением энергии спин-системы) в области перекрытия. Этот процесс известен как «кросс-релаксация». Поскольку времена спин-спиновой релаксации часто значительно меньше времен спин-решеточной релаксации, то процесс кросс-релаксации может быть более эффективным процессом в отводе энергии от «горячей» спин-системы путем ее переноса к другой, «холодной», спин-системе по сравнению с прямым переносом энергии к решетке.

В случае перекрытия крыльев двух однородно уширенных линий процесс опрокидывания спинов в области перекрытия



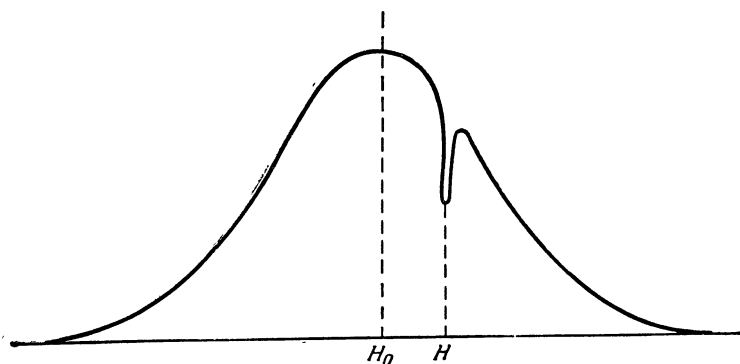


Фиг. 1.28. Две перекрывающиеся линии, центры которых соответствуют напряженностям внешнего поля  $H_0$  и  $H'_0$ .

В сильных магнитных полях взаимные опрокидывания спинов между двумя системами вследствие спин-спинового взаимодействия могут происходить лишь в области перекрывания, где спиновые пакеты, принадлежащие двум спин-системам, совпадают по энергии.

влияет сразу на все спины. Если линии неоднородно уширены, то в кросс-релаксации участвуют лишь те спиновые пакеты, линии которых перекрываются. Однако каждый спиновый пакет имеет конечную ширину, связанную с его реальным значением времени релаксации  $\tau_2$ . Таким образом, процесс опрокидывания спинов в областях перекрывания линий соседних спиновых пакетов может служить для постепенного переноса энергии через неоднородно уширенные линии. Это другой аспект кросс-релаксации, который связывают с процессом, носящим довольно драматическое название «выгорание провала в линии». Процесс выгорания провала (фиг. 1.29) заключается в насыщении сильным полем СВЧ лишь тех спиновых пакетов неоднородно уширенной линии, которые расположены в окрестности постоянной частоты поля СВЧ. Эффект насыщения распространяется затем на всю линию через кросс-релаксацию между смежными спиновыми пакетами. Скорость распространения насыщения определяется конкуренцией между процессами кросс-релаксации и другими процессами, например спин-решеточной релаксацией. С другой стороны, в случае однородно уширенной линии насыщающее поле СВЧ действует сразу на все спины, причем уменьшается интенсивность всей линии в целом, и никакого «провала» в линии не образуется.

В заключение этого параграфа рассмотрим принцип работы мазера на твердом теле. Как было отмечено, из формулы (1.127) следует, что спин-система с инвертированными заселенностями ( $n_b > n_a$ ) в эксперименте по магнитному резонансу будет излучать, а не поглощать энергию. В процессе индуцированной эмиссии происходит макроскопический перенос энергии от спин-системы к электромагнитному полю. Он может быть



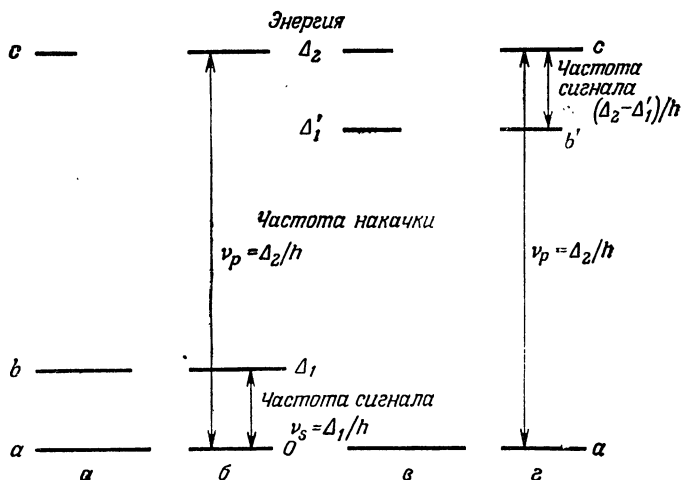
Фиг. 1.29. „Выгорание провала“ в линии.

Если на образец с неоднородно уширенной линией действует сильное СВЧ насыщающее поле с частотой  $\nu = g\beta H/h$ , то насыщаются лишь те спиновые пакеты, которые резонируют на этой частоте. Все другие спиновые пакеты не насыщаются. В результате насыщенные спиновые пакеты дают меньший вклад в интенсивность линии, чем другие. Происходит „выгорание провала“ в линии. Этот эффект невозможен в случае однородно уширенной линии, когда все спины поглощают энергию насыщающего поля.

использован для усиления сигнала резонансной частоты. Шумовая мощность, присущая системе в полосе частот  $df$ , равна

$$P_n = 4k |T_s| df. \quad (1.140)$$

Если рабочее вещество находится при гелиевых температурах, то эквивалентная температура шумов может быть очень низкой при условии, что эффективная спиновая температура мала по модулю, хотя и отрицательна. Отрицательная температура в двухуровневой системе может быть достигнута адиабатическим быстрым прохождением (§ 5 гл. 2), однако это с необходимостью переходный метод. Стационарная работа может быть осуществлена со спин-системой, содержащей по крайней мере три уровня [28], как показано на фиг. 1.30. Энергетические уровни с энергиями 0,  $\Delta_1$  (или  $\Delta'_1$ ) и  $\Delta_2$  имеют относительные заселенности 1,  $\exp(-\Delta_1/kT_0)$  или  $\exp(-\Delta'_1/kT_0)$  и  $\exp(-\Delta_2/kT_0)$  соответственно. Если к системе приложить сильное насыщающее поле СВЧ с частотой  $\nu_p = \Delta_2/h$ , то разность заселенности между уровнями  $a$  и  $c$  будет уменьшена, и в пределе бесконечной мощности накачки заселенности двух уровней станут равными, в пренебрежении возможными релаксационными переходами с уровня  $b$  и на уровень  $b$ . Это насыщение показано на фиг. 1.30, б, откуда видно, что заселенность уровня  $b$  превышает заселенность уровня  $a$ , что является результатом перекачивания спинов с уровня  $a$  на уровень  $c$ . Если приложен сигнал с частотой  $\nu_s = \Delta_1/h$ , то он может быть усилен за счет вынужденной эмиссии фотонов, соответствующих переходам между



Фиг. 1.30. Принцип действия трехуровневого мазера.

На диаграммах *a* и *b* длины трех горизонтальных линий, изображающих энергетические уровни системы, определяют их заселенности в состоянии термического равновесия. Сильное СВЧ поле накачки выравнивает заселенности уровней *a* и *c* (диаграмма *b*), в результате чего заселенность уровня *a* становится меньше заселенности уровня *b*. В этом случае сигнал, индуцирующий переходы между уровнями *a* и *b*, может быть усилен. Аналогичная ситуация возникает, когда уровень *b'* расположен ближе к уровню *c*, чем к *a*, как показано на диаграммах *в* и *г*. В этом случае происходит усиление сигнала, индуцирующего переходы между уровнями *c* и *b'*. Диаграммы изображены в следующем

масштабе:  $(\Delta_2/kT_0)=1$ ,  $(\Delta_1/kT_0)=0,2$ ,  $(\Delta'_1/kT_0)=0,8$ .

уровнями *b* и *a*. На фиг. 1.30, *г* соответствующая ситуация показана для случая, когда промежуточный уровень *c* энергией  $\Delta'_1$  ближе к уровню *c*, чем к *a*. В этом случае накачка между уровнями *a* и *c* создает избыток заселенности на *c* по сравнению с *b'*, и усиление возможно на частоте  $\nu'_s = (\Delta_2 - \Delta'_1)/h$ .

## § 12. Динамическая ориентация ядер

Рассмотрим теперь в общих чертах некоторые интересные ядерные эффекты, которые могут быть осуществлены с помощью ЭПР благодаря сверхтонкому взаимодействию между магнитными электронами и ядерными спинами.

При обычных температурах все ядерные подуровни, отвечающие разным  $I_z$ , по существу имеют одинаковые заселенности, соответствующие случайной ориентации ядерных спинов. При достаточно низких температурах, когда энергия  $kT$  становится равной по порядку величины расщеплению между ядерными уровнями, может наблюдаться заметное отклонение от

равной заселенности и случайной ориентации. Эти отклонения определяются следующими двумя величинами:

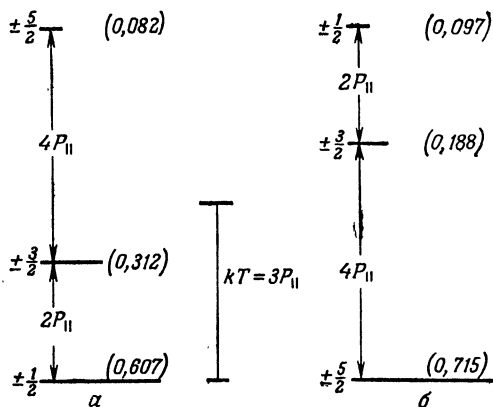
а) Первой величиной является ядерная поляризация, которая определяется формулой

$$P_1 = \frac{\langle I_z \rangle}{I}. \quad (1.141)$$

В идеальном случае все ядерные спины находятся в подсостоянии  $I_z = +I$  (или в  $I_z = -I$ ), т. е. все ориентированы в одном и том же направлении. Тогда  $P_1 = 1$ . При случайной ориентации всех спинов  $P_1 = 0$ . В статическом магнитном поле  $H$  ядерное зеемановское взаимодействие приводит к расщеплению уровней на величину  $g_I \beta H$ . Для протонов в поле 100 кЭ это расщепление составляет около 400 МГц и равно  $kT$ , если  $T \sim 0,02$  К. Таким образом, для получения значительной ядерной поляризации требуются эти до некоторой степени экстремальные условия [29] и не удивительно, что этот метод поляризации ядер получил название метода «грубой силы». Он соответствует достижению насыщения на кривой ядерной парамагнитной восприимчивости. Эффект аналогичен насыщению в электронном парамагнетизме, но так как для электронов  $g \sim 10^3 g_I$ , то насыщение может быть легко достигнуто в поле 10 кЭ при температуре 1 К.

Еще один метод предложили Гортер [30] и Роуз [31]. В этом методе используется сравнительно небольшое магнитное поле для поляризации магнитных электронов в парамагнитном веществе, а ядра поляризуются за счет магнитного сверхтонкого взаимодействия. Из фиг. 1.10 видно, что в области, указанной стрелкой с буквами  $GP$ , все уровни отделены друг от друга на величину  $\sim A$ , где  $A$  — постоянная магнитного сверхтонкого взаимодействия. Эта область существует в полях, где  $g\beta H \sim A$ , поэтому величина  $H$  должна быть сравнима с  $H_n$  в формуле (1.28), т. е. должна составлять  $10^2$ — $10^3$  Э. В этом случае при температурах таких, что  $A \sim kT$  (т. е.  $T \sim 10^{-2}$ — $10^{-1}$  К), будет устанавливаться значительная ядерная поляризация за счет большей заселенности самого низкого сверхтонкого уровня. Такие температуры могут быть достигнуты частичным адиабатическим размагничиванием от температуры 1 К при значениях  $(H/T) \sim 10^4$ — $10^5$  Э·К<sup>-1</sup>. Таким образом, этот ловкий трюк позволяет использовать электронное магнитное поле  $H_e$  на ядре [формула (1.28)] порядка  $10^5$ — $10^6$  Э. Однако очевидно, что этот метод ограничивается ядрами парамагнитных ионов.

б) Второй величиной является ядерное выстраивание, при котором ядра предпочтительнее всего выстраиваются (параллельно или антипараллельно) вдоль оси или в плоскости, перпендикулярной этой оси. В идеальном случае все ядра должны быть в подсостояниях  $|I_z| = 1$ , или  $|I_z| = 0$ , или  $|I_z| = 1/2$  (в со-



Фиг. 1.31. Диаграмма энергетических уровней системы в случае ядерного электрического квадрупольного взаимодействия, описываемого гамильтонианом.

$$P_{\parallel} \left\{ I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right\},$$

где  $I = 5/2$ .

Числа в круглых скобках и длины горизонтальных линий отражают нормированные на единицу заселенности каждого уровня при температуре, когда  $kT = 3P_{\parallel}$  ( $kT$  равно половине полного расщепления).  
 а)  $P_{\parallel} > 0$ , б)  $P_{\parallel} < 0$ .

ответствии с целым или полуцелым значением  $I$ ). Выстраивание определяется формулой

$$P_2 = \frac{\langle 3I_z^2 - I(I+1) \rangle}{3I^2 - I(I+1)} = \frac{\langle 3I_z^2 - I(I+1) \rangle}{I(2I-1)}, \quad (1.142)$$

из которой следует, что  $P_2 = +1$  для  $|I_z| = I$  и  $P_2 < 0$  для  $|I_z| = 0$  или  $|I_z| = 1/2$ . Очевидно, что поляризация сопровождается выстраиванием, но не наоборот. Прямой метод выстраивания был предложен Паундом [32]. Он основывается на охлаждении вещества с сильным ядерным электрическим квадрупольным взаимодействием

$$\mathcal{H} = P_{\parallel} \left\{ I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right\} \quad (1.71)$$

до температуры такой, что  $kT \approx P_{\parallel}$  (фиг. 1.31).

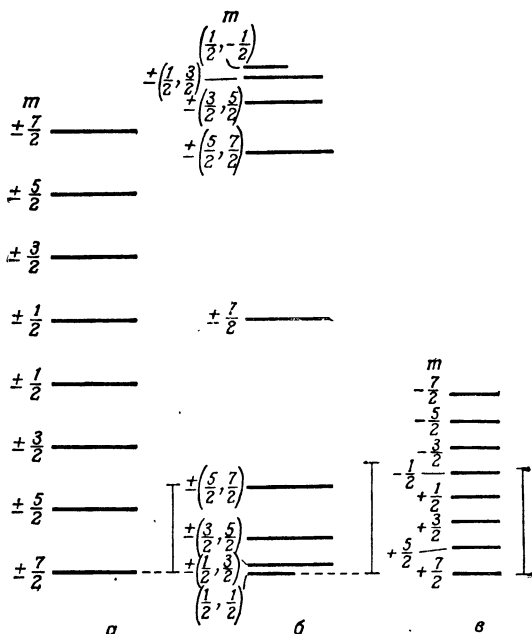
Этот метод использовался для достижения значительного ядерного выстраивания ядер урана в соединении  $Rb(UO_2)(NO_3)_3$  (§ 5 гл. 6), которое имеет синглетное электронное основное состояние. В нормальных парамагнитных веществах с вырожденными электронными основными состояниями ядерное электрическое квадрупольное взаимодействие обычно мало по сравнению

с магнитным сверхтонким взаимодействием. Если последнее анизотропно, что часто случается, оно может быть использовано для создания ядерного выстраивания с помощью адиабатического размагничивания до нулевого магнитного поля [33]. Из фиг. 1.10 видно, что в случае отсутствия анизотропии ядерную поляризацию или ядерное выстраивание невозможно осуществить в нулевом магнитном поле, так как все уровни, соответствующие разным значениям  $F$ , вырождены, т. е. подсостояния  $m_F$  уровня  $F$  имеют одинаковые энергии и заселенности. Этот результат в более общем смысле следует из отсутствия причины, определяющей физически выделенное направление в пространстве. С другой стороны, если магнитное сверхтонкое взаимодействие анизотропно и, например, имеет вид

$$\mathcal{H} = A_{\parallel} \tilde{S}_z I_z + A_{\perp} (\tilde{S}_x I_x + \tilde{S}_y I_y), \quad (1.85)$$

где  $A_{\parallel} \neq A_{\perp}$ , то такое выделенное направление существует. Если магнитные квантовые числа  $M$  и  $m$  относятся к оси  $z$ , то  $m_F = M + m$  является хорошим квантовым числом, хотя  $F$  не является таковым (§ 9 гл. 3). Картина расщепления в нулевом магнитном поле изменяется. Состояния с различными значениями  $m_F$  имеют разные энергии (ср. фиг. 3.12). Поэтому наименее по энергии состояния имеют преимущественную заселенность, и появляется возможность осуществить ядерное выстраивание. Предельные случаи анизотропии, соответствующие  $A_{\perp} = 0$  или  $A_{\parallel} = 0$ , показаны на фиг. 1.32. Очевидно, что в этих двух случаях получается ядерное выстраивание, противоположное по знаку. Этот метод использовался в первых успешных экспериментах с выстроенными ядрами [34]. Наблюдалась предпочтительная эмиссия  $\gamma$ -лучей в направлении, перпендикулярном оси  $z$ , от ядер  $^{60}\text{Co}$ . Так как четность в таком процессе сохраняется, то угловое распределение зависит от ядерного выстраивания и аналогичных величин более высокого четного порядка. При  $\beta$ -излучении четность не сохраняется и угловое распределение зависит от ядерной поляризации и от определяющих ядерную ориентацию величин более высоких порядков как четных, так и нечетных. В знаменитом эксперименте Ву и др. [37], показавшем нарушение закона сохранения четности при  $\beta$ -распаде по преимущественному излучению  $\beta$ -частиц в одном *направлении* по сравнению с обратным, для создания ядерной поляризации использовался метод Гортера — Роуза.

Во всех описанных выше экспериментах используются существенно статические методы ядерной ориентации, в которых всякое внешнее приложенное поле является постоянным. Явление магнитного резонанса не применялось непосредственно в этих экспериментах. Оно позволило, однако, открыть сильно анизотропную природу сверхтонкого взаимодействия, которое необхо-



Фиг. 1.32. Диаграмма энергетических уровней системы с  $\tilde{S} = 1/2$ ,  $I = 7/2$  в нулевом магнитном поле для крайних случаев.

а)  $A_{\perp} = P_{\parallel} = 0$ , б)  $A_{\parallel} = P_{\perp} = 0$ . Кобальт-аммониевый сульфат приближенно соответствует случаю а. Для сравнения на диаграмме в в том же масштабе показаны ядерные уровни  $^{59}\text{Co}$  в диамагнитном соединении кобальта в магнитном поле 100 кЭ. Вертикальные линии на диаграммах а и б изображают величину  $kT$  для наименьших температур, которые можно достичь путем размагничивания, начиная с температуры 1 К. Предполагается, что эта величина ограничивается лишь сверхтонкими расщеплениями. Вертикальная линия на диаграмме в изображает величину  $kT$  для  $T = 0,01$  К. Большинство состояний на диаграмме б являются смесями двух состояний, соответствующих  $m = m_F \pm 1/2$ . В реальном эксперименте [35] использовалась разбавленная туттоновая соль меди, содержащая небольшое количество ионов  $\text{Co}^{2+}$ , чтобы достичь наименьшей возможной температуры [36].

димо для осуществления ядерной ориентации, и указало, какую парамагнитную соль следует использовать. Рассмотрим теперь методы «динамической ядерной поляризации», в которых непосредственно применяется магнитный резонанс. Но сначала обсудим вопрос о временах релаксации, которые являются важными параметрами в статических экспериментах. В методах «грубой силы» и Паунда рассматриваются лишь ядерные уровни. Тепловой контакт ядерной системы с решеткой устанавливается чрезвычайно медленно. В других двух методах, использующих полное или частичное размагничивание парамагнитной соли, электронные и ядерные уровни настолько смешаны сверхтонким взаимодействием, что равновесие наступает фактически

немедленно. Процессы различаются лишь способом деления энтропии (остается постоянной в процессе адиабатического размагничивания) между электронной и ядерной системами. Все это происходит при температурах, когда энтропией решетки можно пренебречь по сравнению с энтропией спин-системы.

Для простоты ограничимся обсуждением системы с аксиально-симметричным магнитным сверхтонким взаимодействием, описываемым гамильтонианом (1.85). Если сильное магнитное поле направлено вдоль оси  $z$ , то, используя спиновые операторы повышения и понижения, гамильтониан системы можно переписать в виде

$$\mathcal{H} = g_{\parallel}\beta H_z \tilde{S}_z + A_{\parallel} \tilde{S}_z I_z + \frac{1}{2} A_{\perp} (\tilde{S}_+ I_- + \tilde{S}_- I_+). \quad (1.143)$$

Для случая  $S = 1/2$ ,  $I = 1$  энергетические уровни показаны схематически на фиг. 1.33. Для каждого уровня приведено приближенное значение заселенности (ненормированное) при условии  $h\nu/kT \approx g_{\parallel}\beta H_z/kT = \delta_e \ll 1$ . Предполагается, что  $A_{\parallel}/kT$  настолько мало, что можно пренебречь разностями заселенностей уровней со сверхтонкими расщеплениями и оставить лишь разности заселенностей уровней с электронными расщеплениями.

Важнейшими являются релаксационные процессы, связанные с электронными переходами. Скорости этих процессов следуют установленному в п. «а» — «в» § 6 порядку интенсивностей переходов. Скорость спин-решеточных релаксационных переходов  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = 0$  равна  $1/\tau_1$ , для переходов  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = \pm 1$  она много меньше и приблизительно равна  $(A_{\perp}/h\nu)^2 \times (1/\tau_1)$ . В системе, описываемой гамильтонианом (1.143), частично разрешены лишь переходы

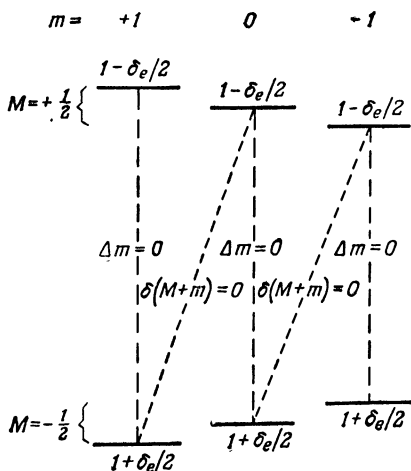
$$\Delta M = \pm 1, \quad \Delta m = \mp 1 \quad \text{или} \quad \Delta(M + m) = 0$$

(это так называемые «флип-флоп»-переходы), скорость которых такого же порядка величины. «Флип-флоп»-переходы обусловлены тем, что спиновый гамильтониан содержит члены вида  $S_+ I_-$  или  $S_- I_+$ , а не  $S_+ I_+$  или  $S_- I_-$ . Все остальные релаксационные переходы имеют значительно меньшие скорости, которыми мы пренебрегаем.

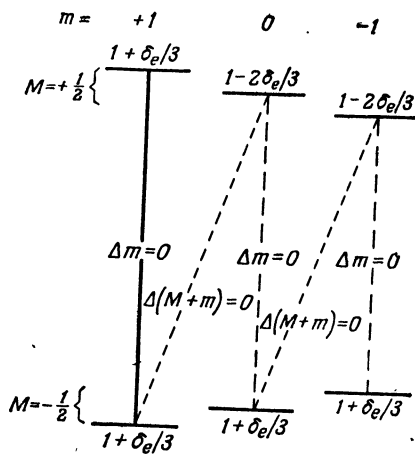
На фиг. 1.33 показаны важнейшие релаксационные переходы (процессы) и заселенности уровней (в отмеченном выше приближении), которые они поддерживают. Ядерная поляризация и ядерное выстраивание отсутствуют.

Если к системе приложить осциллирующее магнитное поле с частотой магнитного резонанса и достаточно интенсивное, чтобы индуцировать переходы со скоростью, значительно превышающей  $(1/\tau_1)$ , то устанавливается насыщение, и заселенности двух уровней, между которыми индуцируются переходы,





Фиг. 1.33. Диаграмма энергетических уровней системы с  $\tilde{S} = 1/2$ ,  $I = 1$ , описываемой гамильтонианом (1.143), в сильном магнитном поле  $H_z$ . Главные релаксационные процессы показаны вертикальными штриховыми линиями ( $\Delta m = 0$ ). Второстепенные релаксационные процессы [вероятность перехода меньше примерно в  $(A_{\perp}/h\nu)^2$  раз] изображены наклонными пунктирными линиями  $\Delta(M+m) = 0$ . Более слабые релаксационные процессы не показаны. Относительные заселенности уровней в термическом равновесии даны в приближении  $(A_{\parallel}/kT) \sim 0$  и  $\delta_e = (h\nu/kT) \ll 1$ .



Фиг. 1.34. То же, что и на фиг. 1.33, однако сильное насыщающее магнитное поле возбуждает линию  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = 0$ ,  $(+1/2, +1) \leftrightarrow (-1/2, +1)$  и выравнивает заселенности этих двух состояний.

Заселенности всех других состояний благодаря указанным релаксационным процессам устанавливаются такими, что верхние состояния, кроме  $(+1/2, +1)$ , всегда заселены меньше, чем нижние, на величину  $\delta_e$ . В результате возникают ядерная поляризация  $P_1 = +\delta_e/6$  и ядерное выстраивание  $P_2 = +\delta_e/6$ .

выравниваются. Мы упростим алгебраические вычисления, предполагая точное равенство заселенностей этих двух уровней. Релаксационные процессы, кроме подавленного внешним осциллирующим магнитным полем, поддерживают разности заселенностей других уровней с разными значениями  $M$  порядка  $\delta_e$ . Результирующие заселенности различных состояний (при стационарных условиях) показаны на фиг. 1.34. Насыщенный магнитный резонансный переход (соответствующий  $m = +1$ ) показан сплошной линией, а релаксационные переходы — штриховыми линиями. Из сравнения заселенностей различных ядерных состояний видно, что заселенности состояний  $m = +1$  увеличены по сравнению с заселенностями состояний  $m = 0$  и  $m = -1$ . Таким образом, возникают ядерная поляризация  $P_1 = \langle I_z \rangle / I = +\delta_e/6$  и ядерное выстраивание [формула (1.142)]  $P_2 = +\delta_e/6$ .

Результат насыщения любого другого перехода  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = 0$  легко найти (фиг. 1.35). Если насыщается переход

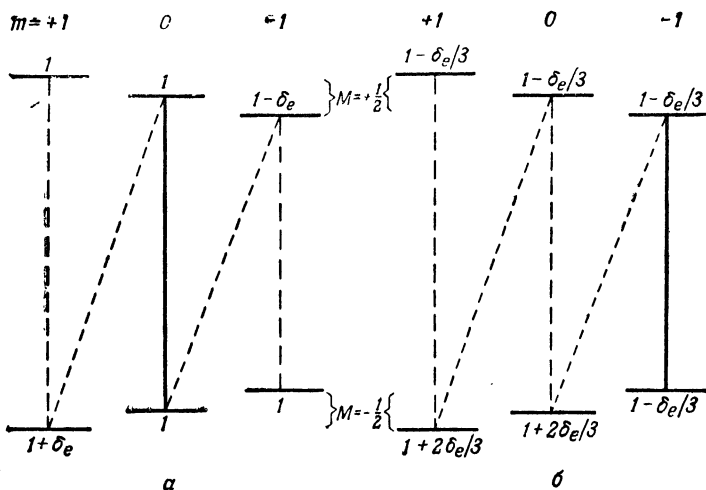
между состояниями с  $m = -1$ , то значение  $P_1$  получается таким же, как выше, но  $P_2 = -\delta_e/6$ . Если насыщается переход между состояниями с  $m = 0$ , то получается удвоенная поляризация  $P_1 = \delta_e/3$ , однако  $P_2 = 0$ . При насыщении всех трех переходов  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = 0$ , представленных вертикальными линиями, поляризация становится равной  $P_1 = 2\delta_e/3$ , а выстраивание  $P_2 = 0$ . Этот последний результат можно также получить, просуммировав значения  $P_1$  и  $P_2$ , полученные при насыщении отдельных линий  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = 0$ . Однако это простое правило справедливо лишь при условии  $\delta_e \ll 1$ .

В рассмотренном методе «динамической ядерной поляризации», впервые проанализированном Абрагамом [38], ядерная поляризация и выстраивание возникают лишь благодаря релаксационным процессам, которые поэтому должны иметь время для срабатывания. Определяющей является релаксационная скорость переходов  $\Delta(M+m) = 0$  (отмеченных на фиг. 1.33—1.35 наклонными пунктирными линиями), равная по порядку величины  $(A_{\perp}/h\nu)^2(1/\tau_1)$  и в некоторых случаях очень малая. Эту трудность удалось устранить Джеффрису [39], который предложил насыщать один из переходов  $\Delta(M+m)$  вместо  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = 0$ . Метод Джеффриса представлен схематически на фиг. 1.36. Показано насыщение перехода  $(+1/2, 0) \leftrightarrow (-1/2, +1)$ . Быстрые релаксационные процессы показаны штриховыми вертикальными линиями. Имеется также один значительно более медленный релаксационный процесс, который показан наклонной пунктирной линией (остальными процессами релаксации снова пренебрегаем). На фиг. 1.36, а и б показаны заселенности состояний спустя время  $\tau$  после включения насыщающего поля соответственно для  $\tau_1 \ll \tau \ll (h\nu/A_{\perp})^2 \tau_1$  и  $\tau \gg (h\nu/A_{\perp})^2 \tau_1$ . В первом случае успевает сработать лишь быстрая релаксация (вертикальные штриховые линии), во втором становится также эффективной и медленная релаксация (наклонная пунктирная линия). Результирующие параметры ядерной ориентации равны:

$$\text{а) } P_1 = -\frac{\delta_e}{6}, \quad P_2 = -\frac{\delta_e}{2},$$

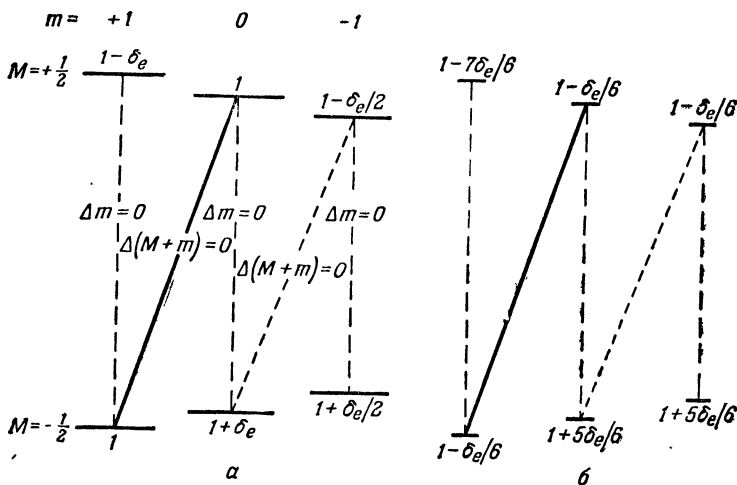
$$\text{б) } P_1 = -\frac{\delta_e}{3}, \quad P_2 = -\frac{\delta_e}{3}.$$

Если насыщается другой переход  $(+1/2, -1) \leftrightarrow (-1/2, 0)$ , то значения  $P_1$  получаются такими же, однако значения  $P_2$  меняются местами. Важным достоинством этого метода являются возможность быстрого детектирования ориентации радиоактивных ядер, возникающей при насыщении одного из  $\Delta(M+m) = 0$  переходов полем СВЧ соответствующей частоты, по возникновению анизотропии  $\gamma$ -излучения (или  $\beta$ -излучения, что, однако, сложнее осуществить экспериментально). Таким образом оказы-



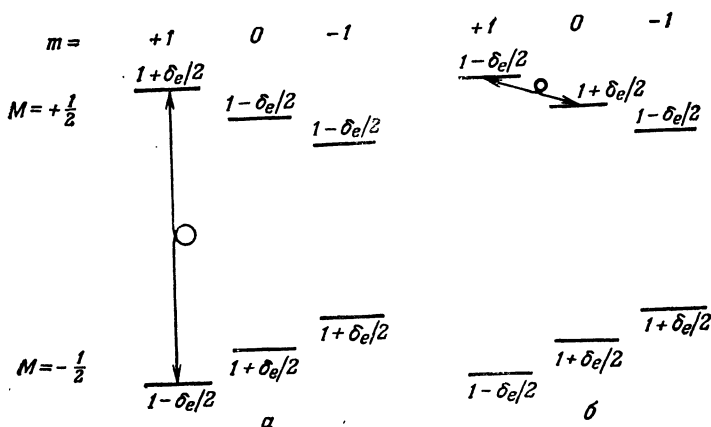
Фиг. 1.35. То же, что и на фиг. 1.34, но сильное насыщающее электронное резонансное поле выравнивает заселенности двух других сверхтонких состояний.

Заселенности невозмущенных уровней устанавливаются по указанным релаксационным процессам. *а* — насыщается сверхтонкая линия  $m=0$ , что приводит к ядерной поляризации  $P_1 = +\delta_e/3$  и выстраиванию  $P_2 = 0$ ; *б* — насыщается сверхтонкая линия  $m=-1$ , что приводит к ядерной поляризации  $P_1 = +\delta_e/6$  и выстраиванию  $P_2 = -\delta_e/6$ . Насыщение каждой сверхтонкой линии (см. также фиг. 1.34) дает ядерную поляризацию  $P_1$  одного и того же знака вследствие асимметрии релаксационных процессов, показанных наклонными пунктирными линиями.



Фиг. 1.36. То же, что и на последних двух фигурах, только теперь насыщается линия  $\Delta(M+m)=0$  и выравниваются заселенности состояний  $(+1/2, 0)$  и  $(-1/2, +1)$ .

Заселенности уровней на диаграммах даны в предположении, что *а*) второстепенный релаксационный процесс (наклонная пунктирная линия) не действует, *б*) этот процесс полностью выполняет свою роль. Параметры ядерной ориентации следующие: *а*)  $P_1 = -\delta_e/6, P_2 = -\delta_e/2$ ; *б*)  $P_1 = -\delta_e/3, P_2 = -\delta_e/3$ .



Фиг. 1.37. Инверсия заселенностей пары состояний в результате адиабатического быстрого прохождения через переход между этими состояниями. Релаксационные механизмы опущены, так как инверсия заселенности не зависит от релаксации, хотя она сохраняется лишь в течение времени порядка времени релаксации, *а* — заселенности уровней после адиабатического быстрого прохождения через переход  $(+1/2, +1) \leftrightarrow (-1/2, +1)$ ; *б* — заселенности уровней в случае, когда вслед за этим прохождением сразу следует адиабатическое быстрое прохождение через ядерный переход  $(+1/2, +1) \leftrightarrow (+1/2, 0)$ . После первого прохождения (*а*) никакой ядерной ориентации не возникает. Однако после второго прохождения (*б*) получаются следующие параметры ядерной ориентации:  $P_1 = -\delta_e/6$ ,  $P_2 = -\delta_e/2$ .

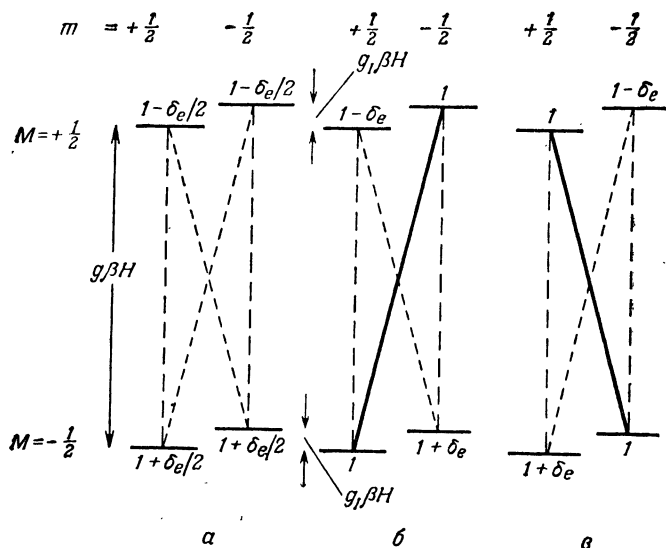
важется возможным детектировать резонансные переходы в системе короткоживущих радиоактивных изотопов, время жизни которых значительно меньше величины, необходимой для непосредственного обнаружения сигнала парамагнитного резонанса, и по их положению находить значения сверхтонких расщеплений. Насыщение переходов  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = 0$  в принципе также можно обнаружить, но большие времена релаксации практически затрудняют решение этой задачи. В каждом из двух случаев может быть определен также и ядерный спин, поскольку число  $\Delta(M + m) = 0$  переходов для спина  $S = 1/2$  равно  $2I$ , а число  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = 0$  переходов равно  $2I + 1$  (см., например, [40]). Следует заметить, что при насыщении перехода  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = 0$  не возникает ядерного выстраивания.

Для создания ядерной ориентации можно применить технику адиабатического быстрого прохождения (§ 5 гл. 2), если достаточно велики времена релаксации [41]. Ядерная ориентация сохраняется до восстановления теплового равновесия процессами релаксации. Этот метод проиллюстрирован на фиг. 1.37, где исключены все процессы релаксации, так как они предполагаются достаточно медленными. При адиабатическом быстром прохождении через резонансную линию, соответствующую индуцируемым резонансным переходам между двумя состоя-

ниями, заселенности этих состояний инвертируются. На фиг. 1.37, *a* показаны заселенности уровней после адиабатического быстрого прохождения через электронную линию  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = 0$ ,  $m = +1$ , когда инвертируются заселенности состояний  $M = \pm 1/2$ ,  $m = +1$ . Очевидно, что при этом никакой ядерной ориентации не возникает. Однако если сразу за первым прохождением осуществить адиабатическое быстрое прохождение через ядерную линию, соответствующую переходу  $(+1/2, +1) \leftrightarrow (+1/2, 0)$ , то заселенности уровней приобретут значения, показанные на фиг. 1.37, *b*. В результате двух последовательных прохождений возникают ядерные поляризация  $P_1 = -\delta_e/6$  и выстраивание  $P_2 = -\delta_e/2$ . Если вслед за первыми двумя провести третье адиабатическое быстрое прохождение через следующий ядерный переход  $(+1/2, 0) \leftrightarrow (+1/2, -1)$ , то параметры ядерной ориентации станут равными  $P_1 = -\delta_e/3$ ,  $P_2 = 0$ . Феер и Гере [42] осуществили успешный эксперимент такого рода на ядрах фосфора в кремнии, наблюдая интенсивность различных резонансных переходов после адиабатического быстрого прохождения. Пипкин и Калвехоуз [43] наблюдали выстраивание ядер радиоактивного изотопа  $^{76}\text{As}$  в кремнии по анизотропии его  $\gamma$ -излучения.

Рассмотренные до сих пор методы динамической ядерной ориентации предполагали наличие хорошо разрешенной сверхтонкой структуры, обусловленной взаимодействием магнитных электронов с собственным ядром парамагнитного иона. Мы закончим этот параграф кратким обсуждением динамической ориентации ядер других (диамагнитных) ионов, которая возникает вследствие их взаимодействия (главным образом магнитного диполь-дипольного) с какими-либо парамагнитными ионами, присутствующими с малой концентрацией, когда резонансные переходы между электронными уровнями последних насыщаются радиочастотными полями. Этот способ ядерной ориентации имеет важное значение. Он позволяет создать высокополяризованные ядерные мишени (обычно протонные) для экспериментов по рассеянию частиц, причем нет необходимости в экстремальных условиях, требуемых для статических методов, таких, как метод «грубой силы». Этот метод был предложен и осуществлен в твердом теле Абрагамом и Проктором [44]. Его часто называют «эффектом твердого тела» или «солид-эффектом», хотя одновременно он был осуществлен в жидкости [45].

Если взаимодействие между соседними ядерным спином  $j$  и парамагнитным ионом  $i$  связано с их магнитными дипольными моментами, то оно по существу аналогично взаимодействию, представленному на фиг. 1.17. Однако нет необходимости предполагать, что оно имеет дипольный характер. Гамильтониан взаимодействия можно записать в форме  $(\vec{S}_i \cdot \mathcal{F}_{ij} \cdot \mathbf{I}_j)$ , которая



Фиг. 1.38. Диаграмма энергетических уровней системы с  $\tilde{S} = I = 1/2$ , описываемой гамильтонианом (1.144), если пренебречь третьим членом.

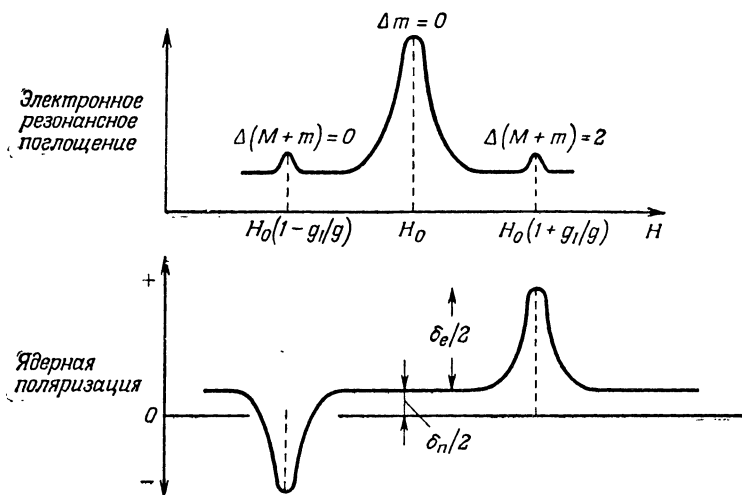
Главные релаксационные процессы отмечены вертикальными штриховыми линиями, второстепенные — наклонными пунктирными линиями, остальные — опущены. Заселенности уровней даны для трех случаев: а — термическое равновесие, ядерная поляризация  $P_1 = 0$ , как и указано. Однако если учесть разность заселенностей ядерных уровней, обусловленную ядерным зеемановским взаимодействием, то в действительности  $P_1 = g_j \beta H / 2kT$ ; б — насыщается спутная линия  $(+1/2, -1/2) \leftrightarrow (-1/2, +1/2)$ , что приводит к поляризации  $P_1 = -\delta_e/2$ ; в — насыщается спутная линия  $(+1/2, +1/2) \leftrightarrow (-1/2, -1/2)$ , давая  $P_1 = \delta_e/2$ , где  $\delta_e = g_j \beta H / kT$ .

является сокращенной записью выражений, подобных (1.62) или (1.126), включающей все возможные произведения компонент  $\tilde{S}_i$  и  $I_j$ . В частности, она содержит произведения вида  $\tilde{S}_{iz} I_{j\pm}$ , а также  $\tilde{S}_{i\pm} I_{j\pm}$ ; первое имеет более важное значение в «солид-эффekte».

Возьмем спиновой гамильтониан, содержащий член ядерного зеемановского взаимодействия

$$\mathcal{H} = g\beta (\mathbf{H} \cdot \tilde{\mathbf{S}}_i) - g_j \beta (\mathbf{H} \cdot \mathbf{I}_j) + (\tilde{\mathbf{S}}_i \cdot \mathcal{F}_{ij} \cdot \mathbf{I}_j). \quad (1.144)$$

Для простоты предполагаем  $g$ -фактор изотропным. Если пренебречь третьим членом по сравнению со вторым (и тем более по сравнению с первым), то для случая  $\tilde{S} = I = 1/2$  энергетические уровни в сильном поле  $H$  можно изобразить диаграммой, представленной на фиг. 1.38. Третий член гамильтониана (1.144) содержит произведения, такие, как  $\tilde{S}_z I_{\pm}$ , которые смешивают состояния  $m = \pm 1/2$ , принадлежащие одному и тому же значению  $M$ . Коэффициенты, определяющие примесь другого состоя-



Фиг. 1.39. Иллюстрация ЭПР поглощения и ядерной поляризации в системе с  $\tilde{S} = I = 1/2$ , описываемой спиновым гамильтонианом (1.144).

Предполагается, что частота постоянна, а магнитное поле линейно изменяется. Сателлитная линия  $(+1/2, +1/2) \leftrightarrow (-1/2, -1/2)$  наблюдается в более сильном поле, а линия  $(+1/2, -1/2) \leftrightarrow (-1/2, +1/2)$  — в более слабом.

ния, пропорциональны  $(\mathcal{F}_{ij}/g_I\beta H)$ . Смешение состояний делает переходы  $\Delta M = +1, \Delta m = +1$  и  $\Delta M = -1, \Delta m = -1$  («флип-флип»-переходы), а также  $\Delta M = \pm 1, \Delta m = \mp 1$  («флип-флоп»-переходы) не строго запрещенными. Их интенсивность в сравнении с разрешенными переходами  $\Delta M = \pm 1, \Delta m = 0$  пропорциональна  $(\mathcal{F}_{ij}/g_I\beta H)^2$ . Если  $g_I\beta H$  больше ширины линии, то эти переходы наблюдаются как сателлитные линии на частотах  $\nu = (g \pm g_I)\beta H/h$  с каждой стороны основной линии  $\Delta M = \pm 1, \Delta m = 0$  на частоте  $\nu = g\beta H/h$  (фиг. 1.39). Произведения  $\tilde{S}_{\pm}I_{\pm}$ , которые также входят в гамильтониан, смешивают соответствующие состояния с коэффициентами, пропорциональными  $(\mathcal{F}_{ij}/g\beta H)$ , и играют сравнительно менее важную роль. Главные релаксационные процессы происходят по разрешенным и частично разрешенным переходам. Их важность определяется относительными интенсивностями.

Релаксационные переходы и относительные заселенности уровней показаны на фиг. 1.38, а. Здесь мы пренебрегаем разностями заселенностей порядка  $\delta_n = (g_I\beta H/kT)$ , которые появляются вследствие ядерного зеемановского взаимодействия. насыщение любого из разрешенных переходов  $\Delta M = \pm 1, \Delta m = 0$  не приводит к ядерной поляризации. Однако за счет остальных процессов релаксации возможно изменение поляризации любого знака в зависимости от того, какой из «наклонных» процессов

релаксации более важен (и этот процесс может быть разным для разных соседних ядер). Если насыщается спутный переход

$$\left(+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) \leftrightarrow \left(-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right),$$

то заселенности приобретают значения, указанные на фиг. 1.38, б, и ядерная поляризация становится равной  $P_1 = -\delta_e/2$ . Насыщение другого спутного перехода

$$\left(+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right) \leftrightarrow \left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)$$

приводит к заселенностям, показанным на фиг. 1.38, в, и ядерной поляризации  $P_1 = +\delta_e/2$  (фиг. 1.39). Таким образом, насыщая любой из спутников, можно создать ядерную поляризацию любого знака, которая превышает термодинамически равновесную ядерную поляризацию  $P_1 = \delta_n/2$  в  $(\delta_e/\delta_n) = g/g_I$  раз. Если величина  $\delta_e$  не мала по сравнению с единицей, то электронная поляризация равна  $\text{th}(\delta_e/2) = \text{th}(h\nu/2kT)$ , и это есть предельное значение ядерной поляризации, которое может быть достигнуто при идеальных условиях. Очевидно, что для ядер со спином  $I = 1/2$  вопрос о выстраивании не возникает.

Обсужденные выше различные методы динамической ядерной ориентации по существу увеличивают ядерную ориентацию от ее термодинамически равновесного значения  $\delta_n = g_I\beta H/kT$  до величины порядка  $\delta_e = g\beta H/kT$ , хотя этот предел может быть и не достигнут вследствие конкуренции со стороны других релаксационных процессов, которыми мы пренебрегаем, чтобы выявить основные механизмы, определяющие изменение ориентации. Мы не будем больше обсуждать эту тему, так как существуют исчерпывающие обзоры, написанные Джеффрисом [46] и Абрагамом и Боргини [47], включающие также рассмотрение метода Оверхаузера [48] — исторически первого метода увеличения ядерной поляризации в металлах, использующего ЭПР.

### § 13. Двойной электронно-ядерный резонанс (ДЭЯР)

В рассмотренном в предыдущем параграфе методе ядерной ориентации Феера [41] с помощью техники адиабатического быстрого прохождения возбуждается как ЭПР, так и ЯМР (на частоте сверхтонкого перехода). В этом параграфе мы опишем близкое по идее обобщение метода ЭПР, предложенное также Феером [49], которое оказалось чрезвычайно важным. Это обобщение обычно известно под названием ДЭЯР — двойной элек-



тронно-ядерный резонанс. По существу ДЭЯР открывает возможность детектировать ЯМР по его влиянию на сигнал ЭПР, используя высокую чувствительность, связанную с последним. ЯМР происходит на частоте сверхтонкого перехода и его нельзя непосредственно наблюдать вследствие недостаточной интенсивности сигнала. Таким образом, ДЭЯР позволяет непосредственно измерить частоты сверхтонких переходов с значительно более высокой точностью, чем их можно получить из простого эксперимента по ЭПР.

Рассмотрим систему с  $\mathcal{S} = 1/2$ ,  $I = 1$ , для которой заселенности уровней при тепловом равновесии показаны на фиг. 1.33 (учитываем только разности заселенностей уровней, энергии которых отличаются на электронный квант  $h\nu = g\beta H$ ; всеми другими пренебрегаем). Если возбудить любой из электронных переходов  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = 0$  [или  $\Delta(M + m) = 0$ ] слабым внешним полем СВЧ, то заселенности уровней не изменятся заметно и интенсивность сигнала определяется главным образом разностью заселенностей между нижними и верхними уровнями, между которыми возбуждается переход, например между уровнями  $(+1/2, +1)$  и  $(-1/2, +1)$ . Если одновременно возбудить ядерный переход, например  $(+1/2, +1) \leftrightarrow (+1/2, 0)$ , то сигнал ЯМР будет иметь очень малую интенсивность по сравнению с интенсивностью сигнала ЭПР прежде всего потому, что поглощенный или излученный квант ЯМР значительно меньше кванта ЭПР, а также потому, что вероятность поглощения или излучения также значительно меньше. Поэтому сигнал ЯМР невозможно продетектировать непосредственно. Даже если на частоте ядерного перехода приложить достаточную для насыщения высокочастотную мощность, то самое большее, что мы можем сделать, — это выровнять заселенности уровней  $(+1/2, +1)$ ,  $(+1/2, 0)$ , разностью которых  $\delta_n = (h\nu_n/kT)$  мы пренебрегли на фиг. 1.33. Максимальное влияние, которое мы можем таким образом оказать на интенсивность сигнала ЭПР, будет порядка  $(\delta_n/\delta_e) \ll 1$ .

Ситуация существенно изменяется, если прикладывается мощность СВЧ, достаточная, например, для насыщения электронного перехода  $(+1/2, +1) \leftrightarrow (-1/2, +1)$ , т. е. выравнивания заселенностей этих двух уровней, как показано на фиг. 1.34. Заселенности оставшихся уровней сохраняют равновесные значения, показанные на фиг. 1.34, благодаря релаксационным процессам, которые также показаны на этой схеме. В таких условиях заселенности уровней  $(+1/2, +1)$  и  $(+1/2, 0)$  отличаются на величину порядка  $\delta_e$  вместо  $\delta_n$ . Интенсивность сигнала ЯМР на частоте перехода между этими уровнями увеличивается примерно в  $\delta_e/\delta_n$  раз, но этого увеличения обычно оказывается недостаточно для непосредственного детектирования

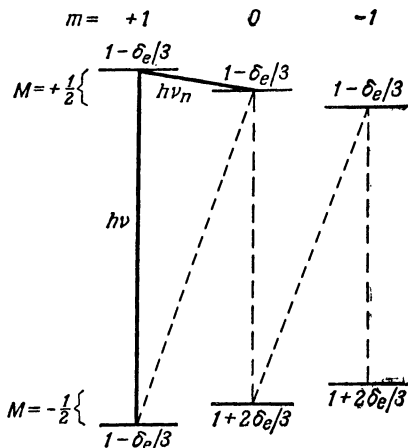
ЯМР в разбавленных магнитных системах. Однако если имеется возможность насытить этот переход, то заселенность уровня  $(+1/2, +1)$  будет уменьшаться и выравниваться с заселенностью уровня  $(+1/2, 0)$ , изменяя, таким образом, интенсивность сигнала ЭПР, соответствующего переходу между уровнями  $(+1/2, +1)$  и  $(-1/2, +1)$ . Мы достигаем желаемого эффекта — возможности детектирования резонанса на частоте ядерного перехода по влиянию внешнего радиочастотного поля, насыщающего этот переход, на интенсивность значительно более сильного сигнала ЭПР.

Полный анализ явления ДЭЯР, включающий вычисление интенсивности сигнала, очень сложен. Он зависит от относительной важности переходов, индуцируемых релаксационными процессами (включая и те, которые опущены на фиг. 1.34) и внешними полями, насыщающими магнитный резонанс. Здесь мы несколько продвинемся в анализе явления, сделав упрощающие предположения о том, что электронные и ядерные переходы полностью насыщены, и оставив только наиболее важные процессы релаксации. Эта ситуация иллюстрируется на фиг. 1.40, аналогичной фиг. 1.34, за исключением того, что ядерный переход насыщается так же, как электронный. Это означает, что все три уровня, между которыми индуцируются эти два перехода, приобретают одинаковые заселенности. Оставшиеся три уровня приобретают стационарные заселенности относительно первых трех благодаря процессам релаксации, которые связывают их немедленно или постепенно с состоянием  $|+1/2, 0\rangle$ . Сравнение фиг. 1.34 и 1.40 показывает, что заселенности двух состояний  $|+1/2, +1\rangle$  и  $|-1/2, +1\rangle$ , между которыми происходят электронные переходы, изменяются на величину  $\sim \delta_e$ . Это изменение нельзя просто использовать, чтобы отыскать, насколько изменится сигнал ЭПР, так как в предельном случае полного насыщения, которое мы предполагаем для простоты, этот сигнал, очевидно, равен нулю вследствие равенства заселенностей двух состояний  $|+1/2, +1\rangle$  и  $|-1/2, +1\rangle$  на фиг. 1.34 и 1.40. Практически нелегко и даже нежелательно достигать полного насыщения. Должен быть использован такой уровень мощности, который заметно уменьшает разность заселенностей этих двух состояний, но еще позволяет наблюдать достаточно сильный сигнал ЭПР. Этот сигнал будет значительно изменяться по величине, когда внешнее высокочастотное поле будет насыщать ядерный переход.

Этот вопрос обсуждается далее в § 6 гл. 4. Однако из сравнения фиг. 1.34 и 1.40 легко видеть, что мощность высокочастотного поля должна быть достаточно большой, чтобы индуцировать ядерные переходы между состояниями  $|+1/2, +1\rangle$  и  $|+1/2, 0\rangle$  с вероятностью, сравнимой или большей, чем вероят-

Фиг. 1.40. Заселенности уровней в системе с  $\tilde{S} = 1/2$ ,  $I = 1$ , когда на нее действуют осциллирующие поля, насыщающие как электронный переход  $(+1/2, +1) \leftrightarrow (-1/2, +1)$ , так и ядерный переход  $(+1/2, +1) \leftrightarrow (+1/2, 0)$ , и выравнивают заселенности трех уровней.

Это приводит к тому, что заселенности двух уровней  $m = +1$  равны  $(1 - \delta_e/3)$  вместо значения  $(1 + \delta_e/3)$ , которое они имеют, если насыщается лишь один электронный переход  $m = +1$  (фиг. 1.34). Изменение заселенностей показывает, что интенсивность электронного резонанса изменяется благодаря действию осциллирующего поля с частотой ядерного (сверхтонкого) перехода. Другие ядерные переходы можно наблюдать аналогичным образом, если насыщать другие электронные переходы, как на фиг. 1.35.

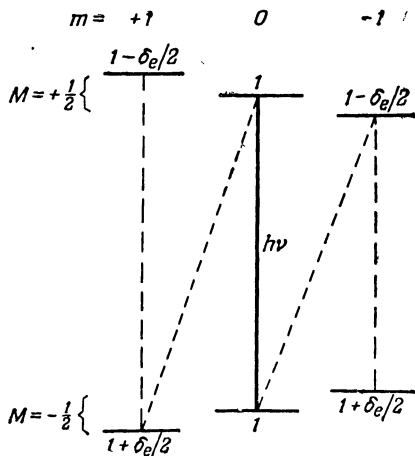


ность релаксационных переходов между уровнями  $| -1/2, +1 \rangle$  и  $| +1/2, 0 \rangle$ . Следовательно, ВЧ-поле, насыщающее ядерные переходы, по мощности должно конкурировать не только с ядерной релаксацией, индуцирующей переходы  $\Delta M = 0$ , но также с электронной релаксацией, индуцирующей по крайней мере переходы  $\Delta(M + m) = 0$ , вероятность которых, согласно спиновому гамильтониану (1.143), имеет порядок величины  $(A_{\perp}/h\nu)^2 (1/\tau_1)$  (§ 12).

В эксперименте по стационарному ДЭЯР реальная интенсивность сигнала зависит от влияния всех релаксационных процессов по всем возможным переходам, конкурирующих с действием насыщающих полей. Результирующее установившееся состояние достигается по крайней мере за время порядка

Фиг. 1.41. Заселенности уровней в системе с  $\tilde{S} = 1/2$ ,  $I = 1$  после включения ВЧ-поля, насыщающего переход  $(+1/2, 0) \leftrightarrow (-1/2, 0)$  до того, как релаксационные процессы успевают повлиять на возмущение.

Создается разность заселенностей порядка  $|\delta_e/2|$  между любыми двумя смежными ядерными уровнями, между которыми могут быть индуцированы ядерные (сверхтонкие) переходы  $\Delta M = 0$ ,  $\Delta m = \pm 1$ .



самого большого времени релаксации. В эксперименте, выполняемом за значительно более короткое время, наблюдаются лишь переходные эффекты, которые могут длиться достаточно долго, если все времена релаксации велики. Процессы ДЭЯР значительно легче анализировать, если можно пренебречь релаксацией, как в случае аналогичного эксперимента Феера [41] по ядерной поляризации, описанного в § 12 и проиллюстрированного фиг. 1.37. В эксперименте по переходному ДЭЯР используется техника адиабатического быстрого прохождения. Аналогичные эффекты получаются с применением насыщающего импульса малой длительности. На фиг. 1.41 показаны заселенности уровней после насыщения перехода  $(+1/2, 0) \leftrightarrow (-1/2, 0)$  для системы, имеющей  $\tilde{S} = 1/2$ ,  $I = 1$ , до того, как релаксационные процессы приведут к термодинамически равновесному распределению заселенностей. Заселенности двух уровней, соответствующих  $m = 0$ , выравниваются, тогда как заселенности других четырех уровней не изменяются. Теперь возникает разность заселенностей порядка  $|\delta_e/2|$  между всеми смежными ядерными уровнями. Поэтому насыщение любого из ядерных переходов  $\Delta M = 0$ ,  $\Delta m = \pm 1$  будет изменять заселенности по крайней мере трех уровней, включая два уровня, соответствующие  $m = 0$ . Интенсивность электронного резонансного поглощения на частоте перехода  $(+1/2, 0) \leftrightarrow (-1/2, 0)$  будет изменяться. Посредством этого изменения могут быть обнаружены ядерные переходы. Таким образом, методы ДЭЯР пригодны как для веществ с очень большими временами релаксации, так и для веществ со сравнительно малыми временами релаксации в пределах ограничений, отмеченных в конце предыдущего параграфа.

Проиллюстрируем информационные возможности сигналов ДЭЯР на примере системы, имеющей  $\tilde{S} = 1/2$ ,  $I = 1$  и описываемой простым диагональным гамильтонианом

$$\mathcal{H} = g_{\parallel} \beta H_z \tilde{S}_z + A_{\parallel} \tilde{S}_z I_z + P_{\parallel} \left\{ I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right\} - g_{\perp} \beta H_z I_z. \quad (1.145)$$

В простом ЭПР эксперименте для возбуждения перехода  $(+1/2, m) \leftrightarrow (-1/2, m)$  необходимо электромагнитное излучение с частотой

$$\nu = \frac{|g_{\parallel} \beta H_z + A_{\parallel} m|}{h}, \quad (1.146)$$

значение которой позволяет найти  $g_{\parallel}$  и  $A_{\parallel}$ , но не  $P_{\parallel}$  или  $g_{\perp}$ . Точность измерения ограничивается шириной линии, так как величина  $A_{\parallel}$  определяется из расстояния между сверхтонкими линиями, т.е. из разностей значений  $H_z$  (при постоянной частоте), соответствующих различным значениям  $m$ . В методе ДЭЯР детектируют переходы  $(M, m) \leftrightarrow (M, m-1)$ , для возбу-

ждения которых необходимо электромагнитное излучение с частотой

$$\nu_n = \frac{|A_{\parallel}M + P_{\parallel}(2m-1) - g_I \beta H_z|}{h}. \quad (1.147)$$

В системе с  $S = 1/2$ ,  $I = 1$  можно возбудить четыре таких перехода, по частоте которых

$$\nu_n = \frac{|\pm 1/2 A_{\parallel} \pm P_{\parallel} - g_I \beta H_z|}{h} \quad (1.148)$$

можно определить три величины:  $A_{\parallel}$ ,  $P_{\parallel}$ ,  $g_I$  и сделать по крайней мере одну проверку справедливости спинового гамильтониана и точности измерений. Добавочная проверка производится измерениями при других напряженностях магнитного поля. Это можно проделать при одной и той же электронной частоте, проводя насыщение двух других электронных сверхтонких линий, соответствующих  $m = \pm 1$ , вместо линии  $m = 0$ .

Метод ДЭЯР не только позволяет определить значения констант сверхтонкого взаимодействия и величин  $g_I$  (точнее  $g^{(I)}$ , которые включают «псевдоядерное» зеемановское взаимодействие; см. § 8), но и обеспечивает значительно большую точность их измерения по сравнению с точностью, которую можно было бы получить в простом эксперименте по ЭПР при условии, что линии неоднородно уширены. Если ширина линии ЭПР равна, например, 3 Э, или в единицах частоты 10 МГц, и если расстояние между линиями сверхтонкой структуры равно 300 Э ( $\sim 1000$  МГц), а центр каждой линии можно определить с точностью  $1/10$  ширины линии, то результирующая ошибка в определении константы сверхтонкого взаимодействия будет составлять около 1 МГц, или 0,1%. Ядерное зеемановское взаимодействие в поле  $H = 3000$  Э (даже для довольно большого ядерного момента, например ядра  $^1\text{H}$  или  $^{19}\text{F}$ ) достигает около 10 МГц, а для большинства ядер оно значительно меньше. Таким образом, возможная точность определения  $g_I$  из спектра ЭПР должна быть весьма низкой, если даже не учитывать того, что ядерное зеемановское взаимодействие не сдвигает электронные линии  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = 0$  и может быть найдено лишь по сдвигу электронных линий  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m \neq 0$ , которые являются частично разрешенными. Однако если эффективная ширина линии, соответствующая ядерному переходу, также равна 3 Э, что в единицах частоты составляет около 10 кГц, то можно надеяться, используя ДЭЯР, измерить значение  $g_I$  с точностью порядка 0,1% и константу сверхтонкого взаимодействия с точностью 0,001% или лучше. В последнем случае высокую точность можно объяснить тем, что ядерный переход происходит не во внешнем поле  $H$ , а в локальном поле, создаваемом электроном в месте ядра  $H_e$  (§ 2), которое обычно лежит в диапазоне  $10^5$ — $10^6$  Э.

Эта высокая точность достигается лишь тогда, когда линия ЭПР неоднородно уширена и если в любой момент времени насыщается лишь спиновый пакет, ширина которого порядка 10—100 кГц, что соответствует значению  $\tau_2$  порядка  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  с. Очевидно, что величина  $\tau_1$  должна быть по крайней мере не меньше, чтобы спиновый пакет не уширялся спин-решеточной релаксацией. Большие значения  $\tau_1$  необходимы в любом случае для того, чтобы иметь возможность насытить линию ЭПР (или спинового пакета; см. § 8 гл. 2) и, что более важно, для того, чтобы осуществить условия, при которых вероятность ядерного перехода преобладает над вероятностью релаксационных эффектов (см. выше). Если линия ЭПР является одномерно уширенной, то сверхтонкие уровни будут иметь ширины, сравнимые с шириной линии ЭПР, и ДЭЯР обычно невозможен. Дальнейшее обсуждение ДЭЯР приведено в гл. 4.

#### § 14. Экспериментальные аспекты

Экспериментальная техника ЭПР в этой книге обсуждаться не будет, за исключением оценки предельной чувствительности спектрометра (§ 10 гл. 2). Большая часть экспериментов выполняется в диапазоне сантиметровых или миллиметровых длин волн, что отчасти объясняется исторической причиной — доступностью генераторов и детекторов. Многие важные эксперименты необходимо выполнить, и они выполняются при еще более коротких длинах волн, какие только доступны в настоящее время. Обычно интенсивность увеличивается с ростом частоты. Мощность, поглощаемая спин-системой при переходе между уровнями  $a$  и  $b$ , определяется формулой

$$\frac{dW}{dt} = \omega_e(h\nu)(n_a - n_b). \quad (1.127)$$

Если  $h\nu \ll kT$ , то выполняется приближенное равенство  $n_a - n_b \approx n_a(h\nu/kT)$  и из (1.127) следует, что  $dW/dt$  увеличивается пропорционально квадрату частоты, так как  $\omega_e$  не зависит от частоты. В § 10 гл. 2 с точки зрения чувствительности спектрометра обсуждаются также факторы, которые влияют на выбор частоты. Однако диапазон длин волн от 30 до 3 мм (10—100 ГГц) наиболее удобен для эксперимента по следующим причинам:

а) многие начальные расщепления расположены в этом диапазоне;

б) ширины линий в концентрированных парамагнитных солях расположены в диапазоне от 0,1 до 10 ГГц;

в) объемные резонаторы и волноводные элементы имеют удобные размеры для помещения кристаллических образцов с линейными размерами от 1 до 10 мм;

г) магнитные поля до 20 кЭ легко получить с помощью электромагнита с железным сердечником.

Из преимуществ ЭПР отметим следующие:

1) Высокая чувствительность позволяет получить хороший сигнал от образца с малой концентрацией парамагнитных частиц (§ 10 гл. 2). Работа с сильно разбавленными образцами часто необходима для того, чтобы реализовать перечисленные ниже достоинства методики.

2) Можно получить детальную и точную информацию о природе парамагнитной частицы (сверхтонкая структура часто оказывается ключом к идентификации) и ее непосредственном окружении, которое влияет на анизотропию, тонкую и сверхтонкую структуру спектра ЭПР, а также может привести к лигандной сверхтонкой структуре. Исключения составляют бесструктурные линии со значением  $g = 2,0023$ , характерным для свободного спина, получаемые от дефектов или свободных радикалов. Однако в этом случае измерение интенсивности линии позволяет оценить концентрацию.

3) Возможна высокая точность измерения параметров спинового гамильтониана, особенно параметров сверхтонких взаимодействий, если возможен ДЭЯР.

4) Спин-спиновые взаимодействия между соседними парамагнитными ионами могут быть оценены по ширине линии. Более точное их определение возможно из спектров взаимодействующих пар ионов в полуразбавленных солях.

5) Время спин-решеточной релаксации может быть оценено по добавочному уширению линии, из эффекта насыщения и по нестационарному сигналу после снятия насыщения.

Некоторые недостатки метода ЭПР:

1) Резонанс наблюдается лишь при низких температурах вследствие быстрой спин-решеточной релаксации.

2) Резонанс обычно ограничен основным состоянием или уровнями, отстоящими от основного состояния на несколько обратных сантиметров, если не используется специальная техника, например оптическая накачка.

3) Резонанс не всегда разрешен в пределах основного состояния или низколежащих возбужденных состояний.

4) Обычно требуются хорошие монокристаллы (с аналитической точки зрения), кроме случаев отсутствия анизотропии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Hutchison C. A., Weinstock B.*, Journ. Chem. Phys., **32**, 56 (1960).
2. *Bleaney B., Scovil H. E. D.*, Proc. Phys. Soc., **A63**, 1369 (1950).
3. *Hutchison C. A., Mangum B. W.*, Journ. Chem. Phys., **29**, 952 (1958).
4. *Hall J. L., Schumacher R. T.*, Phys. Rev., **127**, 1892 (1962).
5. *Delbecq C. J., et al.*, Proc. Roy. Soc., **A271**, 243 (1963).
6. *Bessent R. G., Hodby J. W.*, Proc. Roy. Soc., **A297**, 376 (1967).

7. *Feher G.*, Phys. Rev., **114**, 1219 (1959). (См. перевод в книге «Электронный спиновый резонанс в полупроводниках», ИЛ, 1962.)
8. *Bleaney B., Owen J.*, Physical Properties of Diamond, ed. R. Berman, Oxford, 1965, p. 274.
9. *Owen J.*, Proc. Roy. Soc., **A227**, 183 (1955).
10. *Owen J., Thornley J. H. M.*, Rep. Progr. Phys., **29**, 675 (1966).
11. *Owen J., Stevens K. W. H.*, Nature (London), **171**, 836 (1953).
12. *Stevens K. W. H.*, Proc. Roy. Soc., **A219**, 542 (1953).
13. *Griffiths J. H. E., Owen J.*, Proc. Roy. Soc., **A226**, 96 (1954).
14. *Bleaney B., Penrose R. P., Plumpton B. I.*, Proc. Roy. Soc., **A198**, 406 (1949).
15. *Benzie R. J., Cooke A. H., Whitley S.*, Proc. Roy. Soc., **A232**, 277 (1955).
16. *Bagguley D. M. S., Griffiths J. H. E.*, Proc. Roy. Soc., **A201**, 366 (1950).
17. *Waller I.*, Zs. Phys., **79**, 370 (1932).
18. *Kronig R. de L.*, Physica's Grav., **6**, 33 (1939).
19. *Van Vleck J. H.*, Phys. Rev., **57**, 426 (1940).
20. *Orbach R.*, Proc. Roy. Soc., **A264**, 458, 485 (1961).
21. *Larson G. H., Jeffries C. D.*, Phys. Rev., **141**, 461 (1966).
22. *Finn C. B. P., Orbach R., Wolf W. P.*, Proc. Phys. Soc., **77**, 261 (1961).
23. *Van Vleck J. H.*, Phys. Rev., **59**, 724 (1941).
24. *Van Vleck J. H.*, Phys. Rev., **59**, 730 (1941).
25. *Scott P. L., Jeffries C. D.*, Phys. Rev., **127**, 32 (1962).
26. *Brye W. J., Wagner P. E.*, Phys. Rev. Lett., **14**, 431 (1965).
27. *Shiren N. S.*, Phys. Rev. Lett., **17**, 958 (1966).
28. *Bloembergen N.*, Phys. Rev., **104**, 324 (1956). (См. перевод в книге «Квантовые парамагнитные усилители», ИЛ, 1961.)
29. *Simon F. E.*, Comptes Rendus du Congrès sur le Magnétisme Strasbourg, vol. 3, 1939, p. 1.
30. *Gorter C. J.*, Physica's Grav. **14**, 504 (1948).
31. *Rose M. E.*, Phys. Rev., **75**, 213 (1949).
32. *Pound R. V.*, Phys. Rev., **76**, 1410 (1949).
33. *Bleaney B.*, Proc. Phys. Soc., **A64**, 315 (1951).
34. *Daniels J. M., Grace M. A., Robinson F. N. H.*, Nature (London), **168**, 780 (1951).
35. *Bleaney B.*, et al., Proc. Roy. Soc., **A221**, 170 (1954).
36. *Bleaney B.*, Phil. Mag., **42**, 441 (1951).
37. *Wu C. S., Ambler E.*, et al., Phys. Rev., **105**, 1413 (1957).
38. *Abraham A.*, Phys. Rev., **98**, 1729 (1955).
39. *Jeffries C. D.*, Phys. Rev., **106**, 164 (1957).
40. *Abraham M. M., Kedzie R. W., Jeffries C. D.*, Phys. Rev., **117**, 1070 (1960).
41. *Feher G.*, Phys. Rev., **103**, 500 (1956).
42. *Feher G., Gere E. A.*, Phys. Rev., **103**, 501 (1956).
43. *Pipkin F. M., Culvahouse J. W.*, Phys. Rev., **106**, 1102 (1957).
44. *Abraham A., Proctor W. G.*, Compt. Rend., **246**, 2253 (1958).
45. *Erb E., Motchane J. L., Uebersfeld J.*, Compt. Rend., **246**, 2121, 3050 (1958).
46. *Jeffries C. D.*, Dynamic Nuclear Orientation, New York, 1963. (См. перевод: К. Джеффрис. Динамическая ориентация ядер, изд-во «Мир», 1965.)
47. *Abraham A., Borghini M.*, Progr. in Low Temp. Phys., **4**, 384 (1964). (См. перевод в книге: К. Джеффрис, Динамическая ориентация ядер, изд-во «Мир», 1965.)
48. *Overhauser A. W.*, Phys. Rev., **89**, 689; **92**, 411 (1953). (См. перевод в сб. «Проблемы современной физики», вып. 6, 164, ИЛ, 1955.)
49. *Feher G.*, Phys. Rev., **103**, 834 (1956).
- 50\*. *Gorter C. J.*, Paramagnetic Relaxation, Elsevier, 1947. (См. перевод: К. Горттер, Парамагнитная релаксация, ИЛ, 1949.)
- 51\*. *Пэйк Дж.*, Парамагнитный резонанс, изд-во «Мир», 1965.
- 52\*. *Альтшулер С. А., Козырев Б. М.*, Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп, изд-во «Наука», 1972.



ЧАСТЬ

II

---

ОБЩИЙ ОБЗОР

---



# ГЛАВА

## 2

### ЯВЛЕНИЕ РЕЗОНАНСА

#### § 1. Вращающаяся система координат

В § 1 гл. 1 было показано, что, если атом с угловым моментом  $\mathbf{G}$  и магнитным моментом  $\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{G}$  помещен в магнитное поле  $\mathbf{H}$ , то уравнение движения углового момента имеет вид

$$\frac{d\mathbf{G}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H} = \gamma (\mathbf{G} \times \mathbf{H}). \quad (2.1)$$

Согласно единственному решению этого уравнения, векторы  $\mathbf{G}$  и  $\boldsymbol{\mu}$  прецессируют вокруг направления поля  $\mathbf{H}$  с угловой скоростью  $\boldsymbol{\omega}_L = -\gamma \mathbf{H}$ . Возникает вопрос: каким представится это движение наблюдателю, находящемуся во вращающейся системе координат с осью вращения, направленной вдоль вектора магнитного поля  $\mathbf{H}$ ? Если такая система координат вращается относительно лабораторной системы координат с угловой скоростью  $\boldsymbol{\omega}$ , то производная  $d\mathbf{G}/dt$ , вычисленная в лабораторной системе, и аналогичная производная  $D\mathbf{G}/Dt$ , вычисленная во вращающейся системе, связываются уравнением

$$\frac{d\mathbf{G}}{dt} = \frac{D\mathbf{G}}{Dt} + (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{G}). \quad (2.2)$$

Комбинируя (2.1) и (2.2), получаем уравнение движения углового момента  $\mathbf{G}$  во вращающейся системе координат

$$\begin{aligned} \frac{D\mathbf{G}}{Dt} = \frac{d\mathbf{G}}{dt} - (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{G}) &= \gamma (\mathbf{G} \times \mathbf{H}) + (\mathbf{G} \times \boldsymbol{\omega}) = \\ &= \gamma \left[ \mathbf{G} \times \left( \mathbf{H} + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma} \right) \right]. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Это уравнение похоже на исходное уравнение (2.1), но отличается от него тем, что вместо  $\mathbf{H}$  мы имеем теперь  $(\mathbf{H} + \boldsymbol{\omega}/\gamma)$ .

Таким образом, движение векторов  $\mathbf{G}$  и  $\boldsymbol{\mu}$  во вращающейся системе координат также представляет собой прецессию, но уже с угловой скоростью

$$\boldsymbol{\omega}' = -\gamma \mathbf{H}' = -\gamma \left( \mathbf{H} + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma} \right) = \boldsymbol{\omega}_L - \boldsymbol{\omega}. \quad (2.4a)$$

Как и следовало ожидать, эта скорость прецессии равна разности угловой скорости ларморовской прецессии и угловой скорости вращающейся системы координат относительно лабораторной. Иначе говоря, во вращающейся координатной системе на спины действует эффективное магнитное поле, параллельное оси  $z$  и равное

$$\mathbf{H}' = \mathbf{H} + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma} = \mathbf{H} - \mathbf{H}^*, \quad (2.4b)$$

где  $\mathbf{H}^* = -\boldsymbol{\omega}/\gamma$ . Ясно, что при выполнении равенства  $\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{\omega}_L$  прецессия исчезает и оба вектора  $\mathbf{G}$  и  $\boldsymbol{\mu}$  становятся неподвижными во вращающейся системе координат; это соответствует равенству нулю эффективного поля  $\mathbf{H}'$ .

## § 2. Явление магнитного резонанса

Полученный выше результат позволяет нам просто определить движение атома при суммарном воздействии постоянного поля  $\mathbf{H}$ , которое мы предполагаем направленным вдоль оси  $z$  декартовой системы координат, и поля  $\mathbf{H}_1$ , вращающегося вокруг оси  $z$  с угловой скоростью  $\boldsymbol{\omega}$ . Очевидно, что если мы перейдем к координатной системе, также вращающейся вокруг оси  $z$  с угловой скоростью  $\boldsymbol{\omega}$ , то поле  $\mathbf{H}_1$  представится в этой системе постоянным вектором  $\mathbf{H}_1$ , перпендикулярным оси  $z$  (фиг. 2.1).

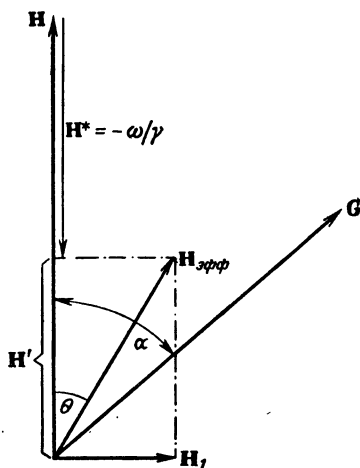
В то же время постоянное поле  $\mathbf{H}$  должно быть заменено эффективным полем  $\mathbf{H}' = \mathbf{H} + \boldsymbol{\omega}/\gamma$ , которое [равенство (2.4b)] удобно записать в виде  $\mathbf{H}' = \mathbf{H} - \mathbf{H}^*$ , где  $\mathbf{H}^* = -\boldsymbol{\omega}/\gamma$ . Теперь уравнение движения углового момента во вращающейся системе координат принимает вид

$$\frac{D\mathbf{G}}{Dt} = \gamma [\mathbf{G} \times (\mathbf{H}' + \mathbf{H}_1)] = \gamma (\mathbf{G} \times \mathbf{H}_{\text{эфф}}); \quad (2.5)$$

здесь  $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$  — векторная сумма  $\mathbf{H}'$  и  $\mathbf{H}_1$  (фиг. 2.1). Это уравнение движения также имеет форму исходного уравнения (2.1). Следовательно, во вращающейся системе координат угловой момент  $\mathbf{G}$  и магнитный момент  $\boldsymbol{\mu}$  будут прецессировать вокруг вектора  $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$  с угловой скоростью  $-\gamma \mathbf{H}_{\text{эфф}}$ .

Рассмотрим вначале частный случай, когда  $\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{\omega}_L$ , так что  $\mathbf{H}' = 0$  и  $\mathbf{H}_{\text{эфф}} = \mathbf{H}_1$ , и предположим, что вращающееся

Фиг. 2.1. Эффективные поля во вращающейся системе координат.



поле  $\mathbf{H}_1$  включается мгновенно в момент времени  $t = 0$ , когда магнитный момент  $\mu$  направлен вдоль поля  $\mathbf{H}$ . Тогда движение магнитного момента будет представлять собой прецессию вокруг вектора  $\mathbf{H}_1$ , причем в течение каждого полупериода этого движения направление  $\mu$  меняется от параллельного полю  $\mathbf{H}$  до антипараллельного, и наоборот.

Во вращающейся системе координат это движение происходит в плоскости, перпендикулярной  $\mathbf{H}_1$ . Вообще, поскольку  $H_1 \ll H$ , прецессия магнитного момента вокруг  $\mathbf{H}_1$  происходит со скоростью намного меньшей, чем та, с которой вектор  $\mathbf{H}_1$  вращается в лабораторной системе координат. Таким образом, в лабораторной системе координат движение векторов  $\mathbf{G}$  и  $\mu$  можно представить как быстрое вращение вокруг поля  $\mathbf{H}$  с одновременным медленным изменением угла  $\alpha$  между ними и направлением  $\mathbf{H}$  от 0 до  $\pi$  и обратно.

Когда частота вращения  $\mathbf{H}_1$  не равна ларморовской частоте прецессии  $\omega_L$ , магнитный момент  $\mu$  во вращающейся системе координат прецессирует вокруг поля  $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$ . Это поле составляет с направлением поля  $\mathbf{H}$  угол  $\theta$ , определяемый выражением

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{H_1}{H'} = \frac{H_1}{H - H^*} = \frac{H_1}{H + \omega/\gamma} \quad (2.6)$$

Значение угла  $\alpha$  в момент времени  $t$  (предполагается, что  $\alpha = 0$  при  $t = 0$ ) находится из простых геометрических соотношений; в результате имеем

$$\begin{aligned} \cos \alpha &= \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos(\gamma H_{\text{эфф}} t) = \\ &= 1 - 2 \sin^2 \theta \sin^2 \left( \frac{1}{2} \gamma H_{\text{эфф}} t \right), \quad (2.7) \end{aligned}$$

где

$$\gamma H_{\text{эфф}} = \{(\omega - \omega_L)^2 + \gamma^2 H_1^2\}^{1/2}. \quad (2.8)$$

Ясно, что максимальное значение угла  $\alpha$  равно  $2\theta$ , и если  $H_1 \ll H$  (нормальный случай), это значение велико только тогда, когда величина  $\omega$  достаточно близка к  $\omega_L$ . Этот эффект носит резонансный характер и называется «магнитным резонансом». В основе его лежит возможность заметно изменить ориентацию магнитного момента  $\mu$  относительно постоянного поля  $\mathbf{H}$  под воздействием сравнительно слабого вращающегося поля  $\mathbf{H}_1$ . Когда  $\omega = \omega_L$ , магнитный момент  $\mu$ , первоначально направленный, как мы предполагали, параллельно полю  $\mathbf{H}$ , под действием вращающегося поля  $\mathbf{H}_1$  может быть повернут на  $180^\circ$ . В идеальном случае это произойдет при любом значении поля  $\mathbf{H}_1$ , каким бы малым оно ни было, хотя, конечно, скорость переворачивания пропорциональна величине  $\mathbf{H}_1$ .

Такое изменение ориентации магнитного момента относительно поля  $\mathbf{H}$  (т. е. изменение величины  $\alpha$ ) приводит к возможности обнаружения магнитного резонанса одним из двух способов. В методе молекулярных пучков Раби для свободных частиц переориентация обнаруживается по изменению траектории молекулы в неоднородном поле. Магнитный резонанс в веществах, находящихся в конденсированном состоянии, регистрируется обычно электромагнитным методом. В нестационарном методе энергия должна быть подведена к системе диполей или отобрана от нее для соответственного увеличения или уменьшения среднего значения угла  $\alpha$ ; при этом происходит обмен энергии, запасенной системой диполей, с источником электромагнитного излучения. В стационарном методе энергия должна быть приложена для поддержания величины угла  $\alpha$  большей, чем при тепловом равновесии. Эта энергия может быть обнаружена либо путем измерения дополнительных потерь в электромагнитной системе, либо благодаря ее проявлению в виде тепла, вызывающего нагрев вещества в конденсированном состоянии. Применяется также метод магнитной индукции [1], при котором сигнал индуцируется осциллирующим магнитным моментом системы, возникающим вследствие вынужденной прецессии вокруг поля  $\mathbf{H}$ , причем осциллирующий момент увеличивается по мере увеличения  $\alpha$  до значения  $\pi/2$ . В методах спинового эха наблюдаемый сигнал также индуцируется либо свободной, либо вынужденной прецессией магнитного момента.

### § 3. Квантовомеханическое описание явления магнитного резонанса

До сих пор мы обсуждали явление магнитного резонанса на основе классической механики. Теперь рассмотрим его с точки зрения квантовой механики.

Если атом, ядерный спин которого равен нулю, помещен в постоянное магнитное поле  $\mathbf{H}$ , параллельное оси  $z$ , то взаимодействие его дипольного момента с полем описывается гамильтонианом

$$\mathcal{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = -\gamma \hbar (\mathbf{J} \cdot \mathbf{H}) = -\gamma \hbar H J_z. \quad (2.9)$$

При условии использования соответствующего значения  $\gamma$  уравнение (2.9) можно считать справедливым и в случае, когда  $\mathbf{J}$  просто сводится к  $\mathbf{L}$  или  $\mathbf{S}$ , и в случае, когда атом не имеет электронного момента, но обладает ядерным угловым моментом  $\mathbf{I}$ . Следовательно, в этом параграфе мы можем рассматривать  $\mathbf{J}$  как угловой момент вообще (электронный или ядерный) для атома, в котором отсутствует сверхтонкое взаимодействие.

Единственный отличный от нуля матричный элемент оператора  $J_z$  равен

$$\langle M | J_z | M \rangle = M, \quad (2.10)$$

где  $M$  — магнитное квантовое число, соответствующее  $J$ . Следовательно, энергия в стационарном состоянии равна

$$\mathcal{W} = -\gamma \hbar H \langle M | J_z | M \rangle = -\gamma \hbar H M, \quad (2.11)$$

что совпадает с результатом, полученным в классической теории.

Если теперь в плоскости, перпендикулярной  $\mathbf{H}$ , приложить осциллирующее магнитное поле с компонентами  $H_x$  и  $H_y$ , то появится дополнительное возмущение, описываемое гамильтонианом вида

$$\mathcal{H}' = -(H_x \mu_x + H_y \mu_y). \quad (2.12)$$

Если осциллирующее поле состоит из вращающегося поля с компонентами  $H_x = H_1 \cos \omega t$ ,  $H_y = H_1 \sin \omega t$ , гамильтониан (2.12) может быть записан в форме

$$\mathcal{H}' = -\frac{1}{2} H_1 \{ \mu_+ \exp(-i\omega t) + \mu_- \exp(i\omega t) \}, \quad (2.13)$$

где

$$\mu_+ = \mu_x + i\mu_y, \quad \mu_- = \mu_x - i\mu_y.$$

Поскольку возмущение носит колебательный характер, для оценки его воздействия мы используем теорию возмущений,

зависящих от времени. Если полная волновая функция записана в виде суммы по всем состояниям  $|u_n\rangle$

$$\psi = \sum_n a_n |u_n\rangle \exp\left(-\frac{iW_n t}{\hbar}\right),$$

где  $a_n$  и  $W_n$  — амплитуда и энергия  $n$ -го состояния, то коэффициенты  $a_n$  удовлетворяют соотношению

$$\frac{da_k}{dt} = (i\hbar)^{-1} \sum_n \mathcal{H}_{kn} a_n \exp\left\{i \frac{(W_k - W_n)t}{\hbar}\right\}, \quad (2.14)$$

где  $\mathcal{H}_{kn}$  — матричный элемент оператора возмущения между состояниями  $k$  и  $n$ , т. е.

$$\mathcal{H}_{kn} = \langle u_k | \mathcal{H}' | u_n \rangle.$$

В нашем случае отличны от нуля только матричные элементы между состояниями  $M$  и  $M \pm 1$ :

$$\langle M+1 | \mu_+ | M \rangle = \langle M+1 | \gamma \hbar J_+ | M \rangle = \gamma \hbar \{J(J+1) - M(M+1)\}^{1/2}, \quad (2.15)$$

$$\langle M-1 | \mu_- | M \rangle = \langle M-1 | \gamma \hbar J_- | M \rangle = \gamma \hbar \{J(J+1) - M(M-1)\}^{1/2},$$

что приводит к правилу отбора  $M \leftrightarrow M \pm 1$  или  $\Delta M = \pm 1$ .

Предположим, что в начальный момент времени система находилась в состоянии с  $J_z = M$ , так что все коэффициенты  $a_n$  были равны нулю, за исключением  $a_M = 1$ ; поскольку  $(W_{M\pm 1} - W_M)/\hbar = \mp \gamma H$ , то при малых возмущениях мы имеем приближенно

$$\begin{aligned} \frac{da_{M\pm 1}}{dt} &= \frac{1}{2} i \gamma H_1 \langle M \pm 1 | J_{\pm} | M \rangle \exp\left[i \{(W_{M\pm 1} - W_M) \mp \hbar \omega\} \frac{t}{\hbar}\right] = \\ &= \frac{1}{2} i \gamma H_1 \langle M \pm 1 | J_{\pm} | M \rangle \exp\{\mp i(\gamma H + \omega)t\}. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Выражение (2.16) легко интегрируется, и для вероятности  $(aa^*)_{M\pm 1}$  найти систему в состояниях  $M \pm 1$  по истечении времени  $t$  получаем

$$\begin{aligned} (aa^*)_{M\pm 1} &= (\gamma H_1)^2 \langle M \pm 1 | J_{\pm} | M \rangle^2 \frac{\sin^2 1/2 (\gamma H + \omega) t}{(\gamma H + \omega)^2} = \\ &= (\gamma H_1)^2 \langle M \pm 1 | J_{\pm} | M \rangle^2 \frac{\sin^2 1/2 (\omega - \omega_L) t}{(\omega - \omega_L)^2}. \end{aligned} \quad (2.17)$$



Вероятность перехода в единицу времени  $\omega$  получается интегрированием производной  $d(aa^*)/dt$  по распределению ларморовских частот:

$$\begin{aligned} \omega &= (\gamma H_1)^2 \langle M \pm 1 | J_{\pm} | M \rangle^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin(\omega - \omega_L) t}{2(\omega - \omega_L)} f(\omega_L) d\omega_L = \\ &= \frac{\pi}{2} (\gamma H_1)^2 \langle M \pm 1 | J_{\pm} | M \rangle^2 f(\omega); \end{aligned} \quad (2.17a)$$

предполагается, что функция  $f(\omega_L)$  имеет широкий спектр, но существенный вклад в интеграл дает только область ларморовских частот, где  $\omega_L \approx \omega$ . Величина  $f(\omega)$ , так называемая «функция формы», удовлетворяет условию нормировки

$$\int_0^{\infty} f(\omega) d\omega = 1 \quad (2.17b)$$

и описывает распределение энергетических уровней, между которыми происходит переход. Для случая  $J = 1/2$  Раби [2] нашел точное выражение вероятности нахождения системы в момент времени  $t$  в состоянии  $M = -1/2$  при условии, что она находилась в состоянии  $M = +1/2$  при  $t = 0$ :

$$(aa^*) = \frac{(\gamma H_1)^2}{(\gamma H + \omega)^2 + (\gamma H_1)^2} \sin^2 \left[ \frac{1}{2} \{ (\gamma H + \omega)^2 + (\gamma H_1)^2 \}^{1/2} t \right]. \quad (2.18)$$

Поскольку при  $J = 1/2$  матричные элементы операторов  $J_{\pm}$  равны единице, выражение (2.18) подобно (2.17) с той лишь разницей, что к величине  $(\gamma H + \omega)^2$  добавляется дополнительный член  $(\gamma H_1)^2$ .

Из этих выражений следует, что вероятность перехода велика только тогда, когда величина  $(\gamma H + \omega)$  близка к нулю; это соответствует условию резонанса, полученному из классических уравнений. Однако можно установить гораздо более детальное соотношение между классической и квантовомеханической теориями, как было показано, например, в работе [3]. Во-первых, покажем, что классическое уравнение движения (2.1) справедливо также и в квантовой механике.

Скорость изменения такой величины, как  $\mathbf{G}$ , дается выражением

$$-i\hbar \frac{d\mathbf{G}}{dt} = \mathcal{H}\mathbf{G} - \mathbf{G}\mathcal{H}, \quad (2.19)$$

где  $\mathcal{H}$  — гамильтониан, который для нашей системы имеет вид

$$\mathcal{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = -\gamma \mathbf{G} \cdot \mathbf{H}.$$

В уравнении

$$-i\hbar \frac{d\mathbf{G}}{dt} = -\gamma \{(\mathbf{G} \cdot \mathbf{H}) \mathbf{G} - \mathbf{G} (\mathbf{G} \cdot \mathbf{H})\}$$

правая часть не равна нулю, поскольку компоненты  $\mathbf{G}$  не коммутируют друг с другом, хотя они коммутируют с  $\mathbf{H}$ . Используя правило коммутации для компонент  $\mathbf{G}$ , определим, например,  $x$ -компоненту коммутатора, стоящего в фигурных скобках:

$$\begin{aligned} G_z H_z G_x - G_x G_z H_z + G_y H_y G_x - G_x G_y H_y = \\ = (G_z G_x - G_x G_z) H_z - (G_x G_y - G_y G_x) H_y = i\hbar (G_y H_z - G_z H_y). \end{aligned}$$

Но последнее выражение есть не что иное, как  $i\hbar (\mathbf{G} \times \mathbf{H})_x$ , и мы вновь приходим к уравнению (2.1):

$$\frac{d\mathbf{G}}{dt} = \gamma (\mathbf{G} \times \mathbf{H}).$$

Таким образом, мы можем полагать, что наш классический анализ справедлив и в квантовой механике, и можем снова провести простое сравнение для случая  $J = 1/2$ .

Волновая функция в этом случае будет, вообще говоря, линейной комбинацией волновых функций состояний с  $J_z = +1/2$  и  $-1/2$ , которые могут быть записаны в виде  $|+\rangle$  и  $|-\rangle$ . Подходящей комбинацией с нормированными коэффициентами является волновая функция

$$\psi = \cos \frac{1}{2} \alpha |+\rangle + \sin \frac{1}{2} \alpha |-\rangle,$$

для которой  $z$ -компонента магнитного момента равна

$$\begin{aligned} \mu_z = \langle \psi^* | \gamma \hbar J_z | \psi \rangle = \frac{1}{2} \gamma \hbar \left( \cos^2 \frac{1}{2} \alpha - \sin^2 \frac{1}{2} \alpha \right) = \\ = \frac{1}{2} \gamma \hbar \cos \alpha = \mu \cos \alpha. \end{aligned}$$

Последнее равенство означает, что наша волновая функция соответствует магнитному моменту, лежащему под углом  $\alpha$  к оси  $z$ , и угол  $\alpha$ , введенный для нормировки коэффициентов волновой функции, получает простую физическую интерпретацию.

Если система в начальный момент времени находилась в состоянии  $|+\rangle$ , то угол  $\alpha$  был равен нулю, и вероятность перехода в состояние  $|-\rangle$  спустя время  $t$  дается квадратом коэффициента при волновой функции  $|-\rangle$ , т. е. величиной  $\sin^2 1/2 \alpha$ . Из классического соотношения (2.7) находим, что вероятность перехода определяется выражением

$$\sin^2 \frac{1}{2} \alpha = \frac{1}{2} (1 - \cos \alpha) = \sin^2 \theta \sin^2 \left( \frac{1}{2} \gamma H_{\text{эфф}} t \right),$$

которое при подстановке (2.8) и использовании соотношения

$$\sin \theta = \frac{H_1}{H_{\text{эфф}}} = \frac{\gamma H_1}{\{(\gamma H + \omega)^2 + (\gamma H_1)^2\}^{1/2}}$$

оказывается идентичным квантовомеханическому выражению (2.18).

#### § 4. Магнитный резонанс в системах связанных спинов

Выше было показано, что классические уравнения движения могут быть обоснованы в квантовой механике и что они обеспечивают простой физический подход к явлению магнитного резонанса. Но такой подход возможен только в случае простой системы, такой, как атом, обладающий электронным магнитным моментом и не обладающий ядерным моментом, или наоборот, но не для сложной системы, какой является, например, атом со сверхтонкой структурой. Это ограничение возникает вследствие того, что мы использовали вместо сложного гамильтониана (1.67) упрощенный в форме (2.9). Когда мы имеем дело с системами связанных спинов, простой гамильтониан (2.9) не может быть адекватным даже в отсутствие сверхтонкой структуры из-за наличия других форм взаимодействия (ядерные квадрупольные расщепления, тонкая структура спектров ЭПР и др.). И хотя в таких случаях классический подход, строго говоря, недействителен, он нередко оказывается полезным, в особенности для установления физической картины в тех ситуациях, где он справедлив лишь приблизительно. Поэтому мы исследуем решения классического уравнения, описывающего движение вектора намагниченности вещества.

Имея дело со связанной системой постоянных магнитных диполей, удобнее оперировать с намагниченностью  $\mathbf{M}$  или магнитным моментом всей системы, нежели с магнитными моментами индивидуальных частиц. Магнитный момент всей системы представляет собой просто векторную сумму отдельных магнитных моментов. Аналогично угловой момент  $\mathbf{G}$  всей системы является векторной суммой отдельных моментов  $\hbar\mathbf{J}$ . Поскольку каждый индивидуальный дипольный момент  $\boldsymbol{\mu}$  параллелен и пропорционален связанному с ним вектору углового момента ( $\boldsymbol{\mu} = \gamma\hbar\mathbf{J}$ ), для системы частиц, имеющих одинаковые значения  $\gamma$ , получаем

$$\mathbf{M} = \gamma\mathbf{G}. \quad (2.20)$$

В целом система спинов будет подчиняться классическому уравнению движения

$$\frac{d\mathbf{G}}{dt} = \gamma(\mathbf{G} \times \mathbf{H}),$$

которое после умножения на  $\gamma$  принимает вид

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H}). \quad (2.21)$$

Это уравнение с соответствующими модификациями широко используется для трактовки явления резонанса в упорядоченных системах (в ферро-, антиферро- и ферримангнетиках). Нас интересуют парамагнитные системы, в которых диполи слабо взаимодействуют друг с другом, т. е. главным образом такие, для которых намагниченность в приближении высоких температур ( $\mu H/kT \ll 1$ ) может быть записана в виде

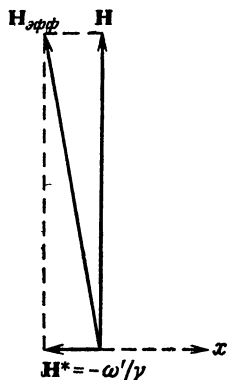
$$\mathbf{M} = \chi_0 \mathbf{H} = N \frac{\gamma^2 \hbar^2 J(J+1)}{3kT} \mathbf{H}. \quad (2.22)$$

По существу наш анализ будет состоять в нахождении решений уравнения (2.21), которые определяют условия наблюдения магнитного резонанса. Очевидно, это явление легко наблюдается только при соблюдении резонансного условия  $\omega = -\gamma H$ . Однако для получения резонанса мы можем изменять либо  $\omega$ , угловую скорость вращающегося поля  $\mathbf{H}_1$ , либо постоянное магнитное поле  $\mathbf{H}$ . На практике почти всегда предпочтительнее работать при фиксированной частоте и изменяющемся магнитном поле  $\mathbf{H}$ . Это проще и для анализа, ибо мы можем использовать тогда вращающуюся систему координат, как это было сделано раньше. Скорость изменения магнитного поля  $\mathbf{H}$  не должна быть слишком большой, так как быстро меняющееся поле имеет осциллирующие компоненты, вызывающие переходы между энергетическими уровнями атома. Когда поле изменяется медленно, такие переходы не происходят и изменение называется «адиабатическим». Условие адиабатичности может быть легко определено, если мы введем вращающуюся систему координат.

Предположим, что магнитное поле  $\mathbf{H}$  постоянно по величине, но изменяет свое направление; для простоты будем считать, что это изменение состоит во вращении вокруг оси  $x$  с угловой скоростью  $\omega'$ . Тогда, если мы перейдем от лабораторной системы к системе, вращающейся с этой скоростью, поле  $\mathbf{H}$  представится во вращающейся системе постоянным вектором и, кроме того, появится поле  $\mathbf{H}^* = -\omega'/\gamma$ , направленное под прямым углом к  $\mathbf{H}$ , как показано на фиг. 2.2. Тогда эффективное поле  $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$  во вращающейся системе будет представлять собой векторную сумму  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{H}^*$ . Если вначале намагниченность была параллельна  $\mathbf{H}$ , то она начнет прецессировать вокруг  $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$  и отклонение от параллельности будет тем больше, чем больше угол между  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$ . Это означает, что должно выполняться условие  $\mathbf{H}^* \ll \mathbf{H}$  или

$$\omega' = |\gamma H^*| \ll |\gamma H|. \quad (2.23)$$

Фиг. 2.2. Вращение поля  $\mathbf{H}$  вокруг оси  $x$  с угловой скоростью  $\omega'$ .



Другими словами, частота ларморовской прецессии в поле  $\mathbf{H}$  должна быть много больше, чем частота вращения самого поля  $\mathbf{H}$ . Тогда прецессия, вызванная вращением поля  $\mathbf{H}$ , приведет к отклонению вектора намагнитченности от направления  $\mathbf{H}$  лишь на очень малый угол. Поскольку характерные частоты электронного резонанса лежат в области  $10^{10}$ — $10^{12}$  Гц, а частоты модуляции магнитного поля редко превышают  $10^5$  Гц, условие адиабатичности обычно легко выполняется.

### § 5. Адиабатическое быстрое прохождение

Сейчас мы обсудим частное решение уравнения движения (2.21) и его следствия, прежде чем перейдем к более общему случаю. Как и раньше, мы предполагаем, что система подвержена действию постоянного магнитного поля, направленного вдоль оси  $z$ , и поля  $\mathbf{H}_1$ , вращающегося с угловой скоростью  $\omega$  в плоскости  $xy$  и имеющего компоненты  $H'_x = H_1 \cos \omega t$ ,  $H'_y = H_1 \sin \omega t$ . Вероятным решением может быть прецессия намагнитченности вокруг оси  $z$  под углом  $\theta$  с компонентами намагнитченности

$$\begin{aligned} M_x &= M \sin \theta \cos \omega t, \\ M_y &= M \sin \theta \sin \omega t, \\ M_z &= M \cos \theta. \end{aligned} \quad (2.24)$$

Это стационарное решение соответствует вынужденной прецессии с угловой скоростью приложенного поля  $\mathbf{H}_1$ . Чтобы выяснить, удовлетворяет ли это решение уравнению (2.21), удобно перейти к величинам

$$\begin{aligned} M_+ &= M_x + iM_y = M \sin \theta \exp(i\omega t), \\ M_- &= M_x - iM_y = M \sin \theta \exp(-i\omega t), \\ M_z &= M \cos \theta. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Выражая уравнения движения через эти компоненты, получаем

$$\begin{aligned} \dot{M}_+ + i\gamma H M_+ &= +i\gamma M_z H_1 \exp(i\omega t), \\ \dot{M}_- - i\gamma H M_- &= -i\gamma M_z H_1 \exp(-i\omega t), \\ \dot{M}_z &= \frac{1}{2} i\gamma \{M_+ \exp(-i\omega t) - M_- \exp(i\omega t)\} H_1. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Первые два уравнения в (2.26) (комплексно сопряженные) могут быть сразу проинтегрированы, если компонента  $M_z$  постоянна, как предполагалось в (2.25). Подстановка предполагаемых решений для  $M_+$  и  $M_-$  из (2.25) в третье уравнение (2.26) дает нам  $\dot{M}_z = 0$ . Следовательно, наше решение удовлетворяет уравнению движения, и после интегрирования мы получаем

$$M_{\pm} = \frac{\gamma H_1 M_z}{\gamma H \pm \omega} \exp(\pm i\omega t); \quad (2.27)$$

эти выражения совпадают по форме с (2.25) при условии, что

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{\gamma H_1}{\gamma H + \omega} = \frac{H_1}{H - H^*}. \quad (2.28)$$

Смысл этого решения легко понять, если перейти к системе координат, вращающейся вокруг  $\mathbf{H}$  с угловой скоростью  $\omega$ . В этой системе  $\mathbf{H}_1$  — постоянный вектор, перпендикулярный  $\mathbf{H}$ , тогда как параллельная  $\mathbf{H}$  компонента эффективного поля равна  $\mathbf{H}' = \mathbf{H} + \omega/\gamma = \mathbf{H} - \mathbf{H}^*$ . Вектор намагниченности  $\mathbf{M}$  также неподвижен в этой системе и, как следует из (2.28), параллелен эффективному полю  $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$  — векторной сумме  $(\mathbf{H} - \mathbf{H}^*)$  и  $\mathbf{H}_1$ .

Предположим, что стационарное решение (2.24) получено при условии  $(H - H^*) \gg H_1$ , так что угол  $\theta$  вначале близок к нулю и намагниченность  $\mathbf{M}$  почти параллельна  $\mathbf{H}$ . Тогда, если  $H$  медленно уменьшается, угол  $\theta$  увеличивается, проходит через  $\pi/2$  при резонансе, когда  $H = H^*$ , и достигает предельного значения  $\pi$ , когда  $H \ll H^*$  и  $\{H_1/(H - H^*)\} \rightarrow 0$ . Намагниченность  $\mathbf{M}$  изменяет теперь свое направление на обратное и становится антипараллельной  $\mathbf{H}$ ; в промежуточные же моменты времени, когда  $(H - H^*) \sim H_1$ , в плоскости  $xy$  лабораторной системы координат существует большая прецессирующая намагниченность. Если образец находится внутри катушки с площадью  $A$ , принимающей излучение в направлении оси  $y$ , то на концах катушки будет индуцироваться напряжение

$$V = -\frac{4\pi A}{c} \dot{M}_y = -\omega \frac{4\pi A}{c} M \sin \theta \cos \omega t; \quad (2.29)$$

величина его максимальна при  $\theta = \pi/2$ , когда  $H$  принимает резонансное значение  $H^* = -\omega/\gamma$ . Детектирование этого напряжения дает метод обнаружения магнитного резонанса и составляет сущность метода ядерной индукции.

Полученное выше решение было основано на предположении, что  $\mathbf{H}$  — постоянная величина; но мы предположили также, что оно имеет силу и тогда, когда  $\mathbf{H}$  изменяется «медленно». Заметим, что в нашем решении намагниченность  $\mathbf{M}$  всегда параллельна эффективному полю  $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$  во вращающейся системе координат и что изменение  $\mathbf{H}$  соответствует вращению вектора  $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$  с одновременным изменением его величины, наименьшее значение которой точно равно  $H_1$ . В соответствии с «условием адиабатичности», которое обсуждалось в § 4 настоящей главы, мы можем ожидать, что при вращении эффективного поля  $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$  намагниченность  $\mathbf{M}$  будет следовать за ним без заметных отклонений, если скорость вращения  $(d\theta/dt)$  будет мала по сравнению с  $|\gamma H_1|$ . Поскольку  $\text{ctg } \theta = H'/H_1$ , то

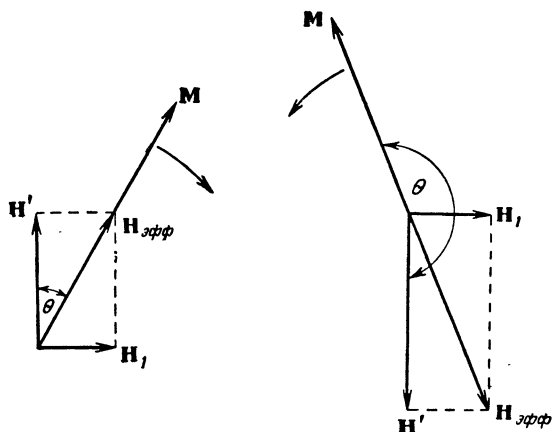
$$\frac{d\theta}{dt} = -\sin^2 \theta \frac{d(\text{ctg } \theta)}{dt} = -\frac{H_1^2}{H_{\text{эфф}}^2} \frac{d(H'/H_1)}{dt} = -\frac{H_1^2}{H_{\text{эфф}}^2} \frac{d(H/H_1)}{dt}.$$

Максимальное значение  $H_1/H_{\text{эфф}}$  равно единице, и, следовательно, условие адиабатичности удовлетворяется при соблюдении неравенства

$$\frac{1}{H_1} \left| \frac{dH}{dt} \right| \ll \gamma H_1. \quad (2.30)$$

Иначе говоря, всякое изменение  $H$  за время порядка  $(\gamma H_1)^{-1}$  должно быть мало по сравнению с  $H_1$ . Мы можем получить некоторое представление о силе этого ограничения, полагая  $H_1 = 1 \text{ Э}$ . Тогда для протонов, имеющих  $\gamma = 2,6 \cdot 10^4 \text{ рад} \cdot \text{Э}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , время  $(\gamma H_1)^{-1}$  составит  $4 \cdot 10^{-5} \text{ с}$ , а для электронных спинов оно будет равно  $6 \cdot 10^{-8} \text{ с}$ . Следовательно, изменение магнитного поля на 1 Э должно происходить в течение времени, более длительного, чем каждое из этих времен, что легко выполняется. С точки зрения решения уравнений (2.26) условие адиабатичности соответствует ограничению производной  $(d\theta/dt)$  такой малой величиной, которой можно пренебречь при дифференцировании уравнений (2.25).

Поскольку уравнение движения линейно относительно  $M$ , намагниченность во время вынужденного резонанса не обращается в бесконечность, как это обычно бывает в других системах без затухания. Это означает также, что намагниченность, вообще говоря, имеет неопределенное значение; если же перед прохождением через резонанс система магнитных диполей в течение длительного времени приходила к состоянию



Фиг. 2.3. Движение вектора намагниченности во вращающейся системе координат при адиабатическом быстром прохождении.

теплового равновесия в постоянном поле  $H_0$ , мы должны ожидать, что намагниченность имеет равновесное значение

$$M_0 = \chi_0 H_0,$$

где  $\chi_0$  определяется уравнением (2.22). Если при этом  $H_0 > H^*$  и начальный угол  $\theta$  равен нулю, как предполагалось выше, то намагниченность  $M$  параллельна не только  $H$ , но и  $H' = H - H^*$ . Если, наоборот, тепловое равновесие в системе устанавливалось в поле  $H_0$ , меньшем  $H^*$ , то намагниченность вначале антипараллельна  $H' = H - H^*$ , так что вначале  $\theta = \pi$ . Тогда при прохождении через резонанс намагниченность также меняет свое направление на обратное, но значение угла  $\theta$  изменится при этом от  $\pi$  до  $2\pi$  и знак напряжения, наведенного в катушке [уравнение (2.29)], отличается от того, который имел место в предыдущем случае. Это ясно видно из диаграмм на фиг. 2.3, изображающих относительное расположение векторов во вращающейся системе координат.

Таким образом, начальные условия для определения  $M$  мы получили, предположив, что в начальный момент времени система находилась в состоянии теплового равновесия. Такое равновесие устанавливается благодаря процессам релаксации, протекающим в течение конечного времени. При слишком медленном прохождении через резонанс обращение намагниченности не будет достигнуто, поскольку релаксация стремится сохранить условие  $M \parallel H$ . Следовательно, скорость прохождения через резонанс имеет не только верхний предел, устанавливаемый условием адиабатичности (2.30), но и нижний. Когда ско-



рость лежит между двумя этими пределами, мы имеем дело с так называемым «адиабатическим быстрым прохождением» через резонанс. Оба условия могут быть удовлетворены, если время релаксации  $\tau_1$  намного больше, чем  $(\gamma H_1)^{-1}$ , т. е.  $(\gamma H_1 \tau_1) \gg 1$ . При этом устанавливается нижний предел для величины  $H_1$ , который не мог быть получен в § 2, поскольку там не учитывались силы затухания.

## § 6. Релаксационные эффекты

Ограничение, которое нам понадобилось ввести выше в связи с релаксационными эффектами, ясно свидетельствует о необходимости более детального рассмотрения этих эффектов, прежде чем перейти к случаю медленного прохождения через резонанс. В дальнейшем мы отказываемся от предположения, что все изменения ориентации и величины намагниченности полностью обусловлены внешними магнитными полями.

Рассмотрим три основных типа внутренних взаимодействий. Первое из них включает в себя взаимодействие с лигандами, которое может просто изменить форму зеемановского взаимодействия, но может также проявиться в эффектах «тонкой структуры» (гл. 3). Кроме того, оно включает в себя сверхтонкие взаимодействия магнитных электронов и ядерных моментов. Если энергии этих взаимодействий больше, чем энергия электронного зеемановского взаимодействия, или сравнимы с ней, то макроскопическая модель редко применима. Если же они меньше электронной зеемановской энергии и к гамильтониану зеемановского взаимодействия добавляются только диагональные члены, то макроскопический анализ часто дает полезную физическую картину, составляющую хорошее приближение к действительному движению.

Внутренние взаимодействия второго и третьего видов обусловлены тепловым движением и взаимодействием самих диполей. Обычно они намного слабее зеемановского взаимодействия с внешними полями, но играют довольно важную роль благодаря совокупному действию в течение длительного промежутка времени. Оба эти эффекта являются следствием случайных взаимодействий различных атомных диполей, в силу чего при введении их наша модель становится лишь «полумакроскопической». Основное различие между ними состоит в том, что только тепловые возмущения могут изменить энергию всей дипольной системы («спин-системы», как ее обычно называют, хотя в электронном случае это понятие должно включать в себя и орбитальные диполи), тогда как взаимодействия

внутри спин-системы (т. е. между индивидуальными диполями) оставляют эту энергию неизменной.

При допущенных выше ограничениях основную часть энергии спин-системы составляет зеемановская энергия в постоянном поле  $\mathbf{H}$ :

$$W = -(\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}) = -M_z H.$$

Здесь, как и раньше, предполагается, что поле  $\mathbf{H}$  направлено вдоль оси  $z$ . Следовательно, основные изменения в энергии обусловлены изменениями компоненты намагниченности  $M_z$ , за которые ответственны тепловые флуктуации. Предположим, что в какой-то момент времени компонента намагниченности  $M_z$  не равна своему равновесному значению  $M_0 = \chi_0 H$ . С хорошим приближением можно предположить, что восстановление намагниченности происходит по экспоненциальному закону в соответствии с дифференциальным уравнением

$$\dot{M}_z = -\frac{M_z - M_0}{\tau_1}. \quad (2.31)$$

Здесь  $\tau_1$  — характеристическая постоянная времени, иногда называемая временем «продольной» релаксации, поскольку она определяет изменения  $M_z$  — компоненты, параллельной постоянному магнитному полю. Иногда эту константу называют временем «спин-решеточной» релаксации, поскольку она связана с обменом энергией между спин-системой и решеткой, в которую внедрены диполи. Для обозначения времен релаксации ниже мы будем использовать символы  $\tau_1$  и  $\tau_2$  вместо более принятых  $T_1$  и  $T_2$ ; это позволит нам избежать путаницы с температурой  $T$ .

Взаимодействия между диполями удобно описывать с помощью «локальных полей». Как и раньше, мы предполагаем, что спин-система находится во внешнем магнитном поле, параллельном оси  $z$ , и что это поле намного больше внутренних полей. Тогда взаимодействия между диполями, или спин-спиновые взаимодействия, не могут оказать влияния на продольную компоненту намагниченности  $M_z$ , а воздействуют лишь на поперечные компоненты  $M_x$  и  $M_y$ .

Для простоты анализа предположим, следуя Блоху, что в результате этих взаимодействий компоненты намагниченности  $M_x$  и  $M_y$  подчиняются дифференциальным уравнениям

$$\dot{M}_x = -\frac{M_x}{\tau_2}, \quad \dot{M}_y = -\frac{M_y}{\tau_2}. \quad (2.32)$$

Величина  $\tau_2$  обычно известна как время «поперечной» релаксации; позднее мы увидим, каким именно образом спин-спиновые взаимодействия приводят к эффекту релаксации,

Релаксационные эффекты могут быть введены в уравнения движения путем комбинирования уравнений (2.26) с (2.31) и (2.32). Поскольку  $M_+$  и  $M_-$  подчиняются уравнениям, подобным (2.32), мы имеем

$$\begin{aligned} \dot{M}_+ + i\gamma H M_+ + \frac{M_+}{\tau_2} &= i\gamma M_z H_1 \exp(i\omega t), \\ \dot{M}_- - i\gamma H M_- + \frac{M_-}{\tau_2} &= -i\gamma M_z H_1 \exp(-i\omega t), \\ \dot{M}_z + \frac{M_z}{\tau_1} &= \frac{1}{2} i\gamma \{M_+ \exp(-i\omega t) - M_- \exp(i\omega t)\} H_1 + \frac{M_0}{\tau_1}. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Впервые эти уравнения были даны Блохом [4].

Необходимо отметить, что в отличие от уравнения (2.31), определяющего  $\tau_1$  и действительного в широкой области, уравнения (2.32), определяющие  $\tau_2$ , справедливы только для магнитных моментов, находящихся в быстром движении друг относительно друга. Они могут точно описывать поведение поперечной намагниченности парамагнитных ионов и свободных радикалов в жидких растворах или электронов проводимости в металлах и полупроводниках, но в случае твердых диэлектрических парамагнетиков они будут, вообще говоря, очень неточными. Из уравнений (2.32) следует, что спад амплитуды поперечной намагниченности во времени происходит по экспоненциальному закону. Можно показать при достаточно общих предположениях, что эта функция спада представляет собой фурье-преобразование формы резонансной линии, полученной в исчезающе слабом радиочастотном поле, поскольку фурье-преобразование экспоненты  $\exp(-t/\tau_2)$  пропорционально лоренцевой функции

$$f(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\tau_2}{1 + (\omega - \omega_L)^2 \tau_2^2} = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\omega}{(\Delta\omega)^2 + (\omega - \omega_L)^2}, \quad (2.34)$$

где  $\Delta\omega = \tau_2^{-1}$ . Таким образом, признание справедливости уравнений (2.32) во всех случаях означало бы, что резонансные линии всегда имеют лоренцеву форму, но это противоречит как теоретическим предсказаниям, так и экспериментальным фактам.

Независимо от формы линии мы можем ввести время  $\tau'_2$ , определив его соотношением  $\tau'_2 = (\gamma \Delta H)^{-1}$ , где  $\Delta H$  — ширина линии. Здесь следует остановиться на различии между однородным и неоднородным уширением. Мы будем говорить, что линия уширена неоднородно, если ширина линии обусловлена разбросом ларморовских частот различных магнитных моментов в образце. Причины такого разброса разнообразны — от неоднородности внешнего магнитного поля до локальных

изменений гиромангнитного отношения  $\gamma$ , вызванных дефектами кристаллического окружения магнитных диполей. Какова бы ни была причина, неоднородное уширение имеет одну общую особенность: потеря фазовой когерентности, вызванная веерообразным расхождением в экваториальной плоскости индивидуальных прецессирующих диполей, не является необратимым явлением — существует метод, известный под названием «спиновое эхо» (§ 7), с помощью которого фазовая когерентность может быть восстановлена.

Остановимся подробнее на фазовой когерентности. При тепловом равновесии отлична от нуля только продольная компонента намагниченности  $M_z$ , тогда как поперечные компоненты  $M_x$  и  $M_y$  в среднем по времени равны нулю, хотя и могут флуктуировать около этого значения. Это не означает, что все индивидуальные диполи обязательно либо параллельны, либо антипараллельны оси  $z$ , а означает только, что их компоненты, перпендикулярные оси  $z$ , случайны и в среднем равны нулю. Предположим, однако, что в некоторый момент времени в экваториальной плоскости существует отличная от нуля намагниченность. В присутствии однородного поля  $\mathbf{H}$  намагниченность будет прецессировать вокруг  $\mathbf{H}$  с угловой скоростью  $-\gamma\mathbf{H}$ , и поскольку индивидуальные диполи все прецессируют с этой скоростью, фазовые соотношения между ними будут сохраняться и намагниченность будет сохранять свою первоначальную величину. Это верно только в том случае, если поле, действующее на каждый диполь, в точности равно  $\mathbf{H}$ ; если приложенное поле неоднородно, индивидуальные диполи будут прецессировать с различными скоростями. Взаимодействие между диполями вызывает эффект, аналогичный эффекту неоднородности поля  $\mathbf{H}$ , так как локальные поля в точках расположения индивидуальных диполей отличаются на величину  $\Delta H \sim \mu/r^3$ . Это дает разброс в скорости прецессии порядка  $|\gamma|\Delta H$ , что в свою очередь приводит к расфазировке диполей за время порядка

$$\tau'_2 \sim (|\gamma|\Delta H)^{-1}. \quad (2.35)$$

Для ядерных моментов величиной  $10^{-3} \beta$  при среднем расстоянии между ними  $2 \text{ \AA}$  мы имеем  $\Delta H \sim 1 \text{ Э}$  и  $\tau'_2 \sim 10^{-4} \text{ с}$ . Для электронных моментов в умеренно разбавленной парамагнитной соли, такой, как двойной сульфат, среднее расстояние между диполями составляет примерно  $0,6 \text{ нм}$ ,  $\Delta H \sim 50 \text{ Э}$  и

$$\tau'_2 \sim 10^{-9} \text{ с}. \quad (2.36)$$

Путем разбавления такой соли изоморфной диамагнитной солью величину  $\Delta H$  можно уменьшить до нескольких эрстед и

даже сделать ее менее  $1 \text{ Э}$ , если соль не содержит больших ядерных дипольных моментов; в этом случае величина  $\tau'_2$  может возрасти до  $10^{-7}$  с.

Эффект взаимодействия между диполями не может быть всецело сведен к неоднородности поля  $\mathbf{H}$ , поскольку прецессирующие компоненты дипольного поля вызывают взаимное переорачивание спинов, при котором в результате обмена квантом энергии один диполь теряет энергию, а другой приобретает ее. Этот процесс наиболее эффективен тогда, когда диполи прецессируют с одинаковой частотой. При такой взаимной переориентации моментов суммарное значение  $M_z$  сохраняется и полная энергия системы остается неизменной. Полные значения  $M_x$  и  $M_y$ , напротив, не сохраняются; в результате переориентации спинов происходит постепенное разрушение фазовой когерентности между компонентами индивидуальных диполей в плоскости  $xy$ , и прецессирующая намагниченность в этой плоскости постепенно уменьшается до нуля. В тех случаях, когда это уменьшение со временем происходит по экспоненциальному закону, оно может быть охарактеризовано временем поперечной релаксации в уравнении типа (2.32). Таким образом, процесс переориентации спинов задает «истинное» время поперечной релаксации  $\tau_2$ . В неразбавленных солях процесс переориентации, происходящий между одинаковыми спинами, увеличивает ширину линии примерно в 1,5 раза (§ 7 гл. 9) так, что  $\tau_2$  ненамного больше  $\tau'_2$ . В разбавленных солях, где ширина линии определяется главным образом ядерными моментами решетки, истинное значение  $\tau_2$  может быть  $\sim 10^{-5}$  с, что соответствует ширине «спинового пакета» порядка  $10^4$  Гц.

Для ядерных моментов в непроводящих твердых телах величина  $\tau_1$  обычно намного больше  $\tau_2$ ; но для электронных диполей это правило не всегда справедливо, поскольку последние находятся в более тесном контакте с решеткой благодаря действию электрических полей, модулированных тепловыми колебаниями, на трансляционное и орбитальное движение электронов. При низких температурах, когда тепловые колебания невелики, время  $\tau_1$  становится большим, но при комнатной температуре оно может быть намного меньше для электронов, чем значение  $\tau'_2$ , определенное в (2.36). Это не означает, что  $\tau_1$  становится меньше  $\tau_2$ , поскольку тепловые колебания, воздействующие на  $M_z$ , влияют на поперечные компоненты  $M_x$ ,  $M_y$  и делают время  $\tau_2$  сравнимым с  $\tau_1$ . Когда ширина линии в целом определяется релаксационными эффектами, резонансная линия называется «однородно уширенной».

Вернемся теперь к рассмотрению явления адиабатического быстрого прохождения в свете наших замечаний относительно

релаксационных эффектов. Существенная особенность этого процесса состоит в том, что во вращающейся координатной системе вектор намагниченности должен следовать за эффективным полем  $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$ . Но поскольку намагниченность представляет собой просто векторную сумму индивидуальных дипольных моментов, все эти моменты должны испытывать подобное движение (разумеется, это не значит, что каждый из них параллелен  $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$ ). При наличии локального поля  $\Delta\mathbf{H}$ , изменяющегося в образце от точки к точке, поле, действующее на индивидуальный диполь во вращающейся координатной системе, равно  $\mathbf{H}_{\text{эфф}} + \Delta\mathbf{H}$  и вследствие случайного характера поля  $\Delta\mathbf{H}$  движение всех диполей не будет одинаковым, если только величина  $\Delta H$  не будет всегда намного меньше эффективного поля  $H_{\text{эфф}}$ , т. е. если не будет соблюдаться условие  $\Delta H \ll H_1$ . В этом ограничении нет необходимости, если  $\Delta H$  — чисто продольное поле, параллельное  $H$ ; в этом случае влияние  $\Delta H$  сводится только к изменению величины  $H' = H - H^*$ , в результате чего индивидуальные диполи проходят через экваториальную плоскость в различное время, но в конце концов все равно становятся антипараллельными (или параллельными) внешнему полю. Если, однако,  $\Delta\mathbf{H}$  имеет поперечные компоненты с частотно-зависимым спектром, так что существует истинное время поперечной релаксации  $\tau_2$ , то прохождение через резонанс должно быть осуществлено за время, короткое по сравнению с  $\tau_2$ , чтобы поперечная намагниченность не успела заметно разрушиться во время прохождения. Фактически процессы взаимной переориентации спинов вызываются локальными поперечными магнитными полями, частоты которых близки к резонансной частоте; во вращающейся системе координат эти поля представляются постоянными векторами  $\Delta\mathbf{H}'$ , складывающимися с полем  $\mathbf{H}_1$ . Следовательно, для того чтобы адиабатическое быстрое прохождение было эффективным в обращении намагниченности, мы должны потребовать выполнения условия  $H_1 \gg \Delta H'$  или

$$\tau_2 = (|\gamma \Delta H'|)^{-1} \gg (|\gamma H_1|)^{-1}.$$

Это условие можно выполнить только для сильно разбавленных солей, где  $\tau_2 > 10^{-7}$  с, поскольку в сантиметровом диапазоне радиочастотные поля обычно не превышают 1 Э, а это соответствует  $(|\gamma H_1|)^{-1} \sim 10^{-7}$  с.

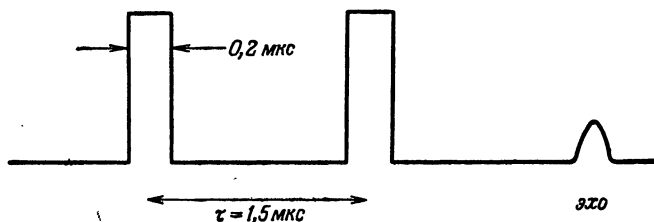
Подобные оговорки справедливы и в отношении времени  $\tau_1$ ; но, как отмечалось выше, работая при низких температурах, мы можем сделать  $\tau_1$  достаточно большим, чтобы удовлетворить условие  $|\gamma H_1 \tau_1| \gg 1$ . Однако общее требование, чтобы время прохождения через резонанс было коротким по сравнению с  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , остается и его нелегко удовлетворить, если  $\tau_1$

и  $\tau_2$  недостаточно велики. Кроме того, время жизни состояния с обращенной намагниченностью порядка  $\tau_1$ . Конечно, эти условия гораздо легче удовлетворяются в случае ядерных диполей.

### § 7. Высокочастотные импульсы и спиновое эхо

Обращение вектора намагниченности, получаемое при адиабатическом быстром прохождении, может быть достигнуто также применением короткого импульса осциллирующего поля на резонансной частоте. В этом случае ситуация аналогична рассмотренной в § 2 для свободного атома. Предположим, что в начальный момент времени система находится в состоянии теплового равновесия в магнитном поле  $\mathbf{H}$  и что внезапно на время  $\delta t$  к ней прикладывается интенсивное вращающееся поле  $\mathbf{H}_1$  на резонансной частоте. Тогда намагниченность  $\mathbf{M}$  вначале параллельна  $\mathbf{H}$  и во вращающейся системе координат (фиг. 2.1) перпендикулярна  $\mathbf{H}_1$ . В этой системе нет других полей, и в течение времени  $\delta t$  намагниченность  $\mathbf{M}$  повернется относительно  $\mathbf{H}_1$  на угол  $|\gamma|H_1\delta t$ . Если интервал  $\delta t$  выбран так, что  $|\gamma|H_1\delta t = \pi$ , то намагниченность становится антипараллельной  $\mathbf{H}$  («180°-ный импульс»); если же  $\delta t$  вдвое короче, то вектор  $\mathbf{M}$  остановится в экваториальной плоскости в положении, перпендикулярном  $\mathbf{H}_1$  («90°-ный импульс»). Легко видеть, что релаксационными эффектами можно пренебречь только тогда, когда  $\delta t \ll \tau_1, \tau_2$ ; таким образом, условия  $\tau_1, \tau_2 \gg (|\gamma|H_1)^{-1}$  применимы и в этом случае. Если время поперечной релаксации выражается через разброс поля  $\Delta H = (|\gamma|\tau_2)^{-1}$ , то второе из этих условий (более строгое) равносильно  $H_1 \gg \Delta H$ . Это означает, что во вращающейся системе координат  $z$ -компонента эффективного поля  $\mathbf{H} - \mathbf{H}^*$ , которая вследствие разброса  $\Delta H$  отлична от нуля для различных частей образца, повсюду мала по сравнению с  $\mathbf{H}_1$  и прецессия вектора  $\mathbf{M}$  происходит вокруг эффективного поля (векторной суммы  $\mathbf{H} - \mathbf{H}^*$  и  $\mathbf{H}_1$ ), почти не отличающегося от  $\mathbf{H}_1$  по направлению и по величине. Это условие более строгое, чем то, которое требуется для адиабатического быстрого прохождения; при адиабатическом быстром прохождении статический разброс поля  $\Delta H$  («неоднородное уширение») приводит лишь к тому, что диполи проходят через экваториальную плоскость в различные моменты времени.

Импульсы такого рода используются в технике спинового эха, предложенной Ханом [5]. После того как намагниченность достигла равновесного значения в поле  $\mathbf{H}$  и установилась параллельно оси  $z$ , прикладывается «90°-ный импульс» переменного



Фиг. 2.4. Типичная картина электронного спинового эха [6].

Два высокочастотных импульса приложены с интервалом 1,5 мкс. Высокочастотное поле в образце во время импульсов составляет около 0,5 Э; для  $g=2$   $\gamma H_1 \approx 10^7$  рад·с<sup>-1</sup>, так что  $\gamma H_1 t \approx 2$  для импульса длительностью 0,2 мкс. Спиновое эхо детектируется супергетеродинным приемником. Отметим, что на практике длительности импульсов часто отличаются от тех, которые описаны в тексте (90–180°). В работе [6] метод спинового эха используется для измерения величины  $\tau_1$ .

поля резонансной частоты. Если вектор  $\mathbf{H}_1$  направлен вдоль оси  $x$  вращающейся системы координат, то после импульса намагниченность  $\mathbf{M}$  установится в экваториальной плоскости параллельно оси  $y$ , если величина  $\gamma$  положительна, и антипараллельно оси  $y$ , если  $\gamma$  отрицательна. Теперь во вращающейся системе остались лишь слабые поля, имеющие постоянные компоненты  $\Delta H$  вдоль оси  $z$  и обусловленные либо локальными полями, либо другой неоднородностью. Под действием этих полей диполи расходятся веерообразно в экваториальной плоскости с угловой скоростью  $-\gamma \Delta H$  и суммарная намагниченность уменьшается. Если спустя время  $\tau$  после первого импульса приложить «180°-ный импульс» переменного поля, то все индивидуальные диполи в экваториальной плоскости повернутся вокруг  $\mathbf{H}_1$  на 180°. Таким образом, диполь, который за время  $\tau$  отклонился от оси  $y$  на угол  $\delta' = -\gamma \Delta H \tau$ , поворачивается на угол

$$\pi - \delta' = \pi - (-\gamma \Delta H \tau) = \pi + \gamma \Delta H \tau.$$

В дальнейшем под действием локального поля он прецессирует в экваториальной плоскости с угловой скоростью  $-\gamma \Delta H$  и спустя время  $\tau$  после второго импульса достигает угла  $(\pi + \gamma \Delta H \tau) - \gamma \Delta H \tau = \pi$ . Таким образом, в момент времени  $2\tau$  углы отклонения всех диполей становятся одинаковыми и макроскопическая намагниченность в экваториальной плоскости восстанавливается, что наблюдается в виде импульса на осциллографе (фиг. 2.4). Этот процесс можно повторять, прикладывая 180°-ные импульсы в моменты времени  $3\tau$ ,  $5\tau$  и т. д. и наблюдая импульсные сигналы в моменты времени  $4\tau$ ,  $6\tau$  и т. д. Амплитуда последовательных импульсов эха уменьшается вследствие релаксационных эффектов, так что этот метод обеспечивает измерение «истинного» времени релаксации  $\tau_2$ . Он может быть также использован для измерения  $\tau_1$ .



### § 8. Решение макроскопических уравнений для случая медленного прохождения

Для случая очень медленного прохождения через резонанс, наиболее часто встречающегося в ЭПР, мы можем легко найти другое предельное решение уравнений Блоха. Достаточно предположить скорость прохождения настолько малой, чтобы во все моменты преобладали стационарные условия, а затем искать решение уравнений (2.33), положив в них  $\dot{M}_z = 0$  ( $M_z = \text{const}$ ). Тогда уравнения легко интегрируются и дают комплексно сопряженные решения

$$\begin{aligned} M_+ &= \frac{\gamma H_1 M_z \exp(+i\omega t)}{\omega + \gamma H - i/\tau_2}, \\ M_- &= \frac{\gamma H_1 M_z \exp(-i\omega t)}{\omega + \gamma H + i/\tau_2}. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Подстановка (2.37) в (2.33) дает значение  $M_z$

$$\frac{M_z}{M_0} = \frac{1 + (\omega - \omega_L)^2 \tau_2^2}{1 + (\omega - \omega_L)^2 \tau_2^2 + \gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2}, \quad (2.38)$$

откуда

$$\frac{M_{\pm}}{M_0} = \frac{\{(\omega - \omega_L) \tau_2 \pm i\} \gamma H_1 \tau_2 \exp(\pm i\omega t)}{1 + (\omega - \omega_L)^2 \tau_2^2 + \gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2}. \quad (2.39)$$

Здесь, как и раньше, символ  $\omega_L$  используется для обозначения ларморовской угловой скорости  $-\gamma H$ . Из этих уравнений следует, что благодаря члену  $\{(\omega - \omega_L) \tau_2\}^2$  продольная компонента намагниченности  $M_z$  практически всегда равна  $M_0$  и даже при резонансе отличается от  $M_0$  мало, если  $\gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2 < 1$ . В целом решение соответствует прецессии вектора намагниченности вокруг поля  $\mathbf{H}$  под углом  $\theta$  к нему таким, что

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{|M_{\pm}|}{M_z} = \frac{\gamma H_1 \tau_2}{\{1 + (\omega - \omega_L)^2 \tau_2^2\}^{1/2}}. \quad (2.40)$$

В большинстве экспериментов медленно изменяется поле  $H$ , а частота  $\omega$  сохраняется постоянной; поэтому соотношение (2.40) удобно выразить через величины магнитных полей. Имея в виду, что  $H^* = -(\omega/\gamma)$  — резонансное поле для частоты  $\omega$  и  $\Delta H = -(\gamma \tau_2)^{-1}$ , мы можем записать

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{H_1}{\{(\Delta H)^2 + (H - H^*)^2\}^{1/2}}. \quad (2.41)$$

В то же время экваториальная компонента намагниченности  $M \sin \theta$  составляет с вращающимся полем  $H_1$  угол  $\varepsilon$  такой, что

$$\operatorname{tg} \varepsilon = \{\tau_2 (\omega - \omega_L)\}^{-1} = \frac{\Delta H}{H^* - H}. \quad (2.42)$$

Мы уже видели, что в неразбавленных парамагнитных веществах с электронными диполями величина  $\Delta H$  довольно велика ( $\sim 10^2$  Э). Тогда для обычных значений вращающегося поля тангенс угла  $\theta$  очень мал даже при резонансе ( $\operatorname{tg} \theta = H_1/\Delta H$ ), так что угол  $\theta$  между прецессирующей намагниченностью  $\mathbf{M}$  и полем  $\mathbf{H}$  всегда очень мал. Величина  $\varepsilon$  изменяется от 0 (при  $H^* \ll H$ ) до  $-\pi$  (при  $H^* \gg H$ ), проходя значение  $-\pi/2$  в момент резонанса ( $H^* = H$ ). Такое поведение фазового угла характерно для вынужденного резонанса. Мы можем выразить осциллирующую часть намагниченности через комплексную восприимчивость  $\chi$ :

$$M_+ = \chi H_1 \exp(i\omega t). \quad (2.43)$$

Тогда, поскольку  $M_0 = \chi_0 H$ ,

$$\frac{\chi}{\chi_0} = \frac{\gamma H \tau_2 \{(\omega - \omega_L) \tau_2 + i\}}{1 + (\omega - \omega_L)^2 \tau_2^2 + \gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2}. \quad (2.44)$$

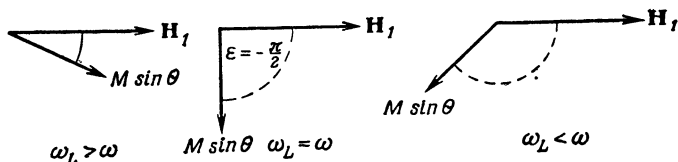
Вводя обозначение  $\Delta\omega = \tau_2^{-1}$ , выразим действительную и мнимую части комплексной восприимчивости  $\chi = \chi' - i\chi''$  через частоты

$$\begin{aligned} \frac{\chi'}{\chi_0} &= \frac{\omega_L (\omega_L - \omega)}{(\omega - \omega_L)^2 + (\Delta\omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 (\Delta\omega) \tau_1}, \\ \frac{\chi''}{\chi_0} &= \frac{\omega_L \Delta\omega}{(\omega - \omega_L)^2 + (\Delta\omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 (\Delta\omega) \tau_1}. \end{aligned} \quad (2.45)$$

Таким образом, действительная часть восприимчивости  $\chi'$  при резонансе равна нулю, а на других частотах она либо положительна, если  $\omega_L > \omega$ , либо отрицательна, если  $\omega_L < \omega$  (фиг. 2.5). Мнимая часть восприимчивости при резонансе максимальна, и если  $\gamma^2 H_1^2 \tau_1 \ll \Delta\omega$ , то

$$\frac{\chi''}{\chi_0} = \frac{\omega_L}{\Delta\omega}. \quad (2.46)$$

Это означает, что мнимая часть восприимчивости намного больше статической восприимчивости, если ширина линии мала по сравнению с резонансной частотой. При выполнении упомянутого выше условия  $\gamma^2 H_1^2 \tau_1 \ll \Delta\omega$  величина продольной компоненты намагниченности  $M_z$  незначительно отличается от  $M_0$  даже в момент резонанса; об этом мы уже говорили выше.



Фиг. 2.5. Положение экваториальной компоненты намагниченности  $M \sin \theta$  относительно поля  $H_1$  во вращающейся системе координат.

Когда ларморовская частота  $\omega_L$  больше частоты приложенного поля, фазовый угол  $\varepsilon$ , определяемый соотношением

$$\operatorname{tg} \varepsilon = \frac{\Delta \omega}{\omega - \omega_L}, \quad (2.42a)$$

лежит между 0 и  $-\pi/2$ ; при резонансе он точно равен  $-\pi/2$ . Когда же  $\omega$  становится больше  $\omega_L$ , угол  $\varepsilon$  стремится к  $-\pi$ . Эта же диаграмма соответствует последовательному изменению величины постоянного поля в направлении от  $H > H^*$  к  $H < H^*$  через резонансное значение  $H = H^*$ .

В уравнении (2.42a) все угловые скорости имеют один знак (обычно положительный для электронных диполей) при условии, что направление вращения поля  $H_1$  совпадает с направлением ларморовской прецессии атомных диполей. В противном случае величины  $\omega$  и  $\omega_L$  численно складываются, и угол  $\varepsilon$  всегда близок к нулю. Заметим, что намагниченность  $M$  отклоняется в направлении, соответствующем начинающейся прецессии вокруг поля  $H_1$ .

Легко показать, что вообще при резонансе

$$\frac{|M|}{M_0} = \frac{\{1 + \gamma^2 H_1^2 \tau_2^2\}^{1/2}}{1 + \gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2}, \quad (2.47)$$

так что величина  $M$  никогда не может быть больше  $M_0$ . Однако она может быть значительно меньше  $M_0$  для больших амплитуд вращающегося поля  $H_1$ . Это происходит потому, что спин-система поглощает энергию вращающегося поля со скоростью

$$\frac{dW}{dt} = \left\{ H_x \frac{dM_x}{dt} + H_y \frac{dM_y}{dt} \right\}_{\text{cp}} = \omega \chi'' H_1^2, \quad (2.48)$$

и это поглощение энергии повышает температуру спин-системы до тех пор, пока  $dW/dt$  не сравняется со скоростью передачи энергии от спин-системы к решетке. Следовательно,  $M$  всегда меньше равновесного значения  $M_0$ , соответствующего равенству температур спин-системы и решетки, и возрастание температуры спин-системы с увеличением  $H_1$  тем больше, чем больше  $\tau_1$  и  $\tau_2$ . Если  $H_1 = 1 \text{ Э}$ , а  $\gamma = 10^7 \text{ рад} \cdot \text{Э}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $\tau_2 = 10^{-9} \text{ с}$ , как для обычного парамагнетика, то повышение температуры спин-системы будет незначительным, если  $\tau_1$  не больше  $10^{-5} \text{ с}$ ; последняя величина обычно достижима только при низких температурах.

Это явление известно как «динамическое насыщение»; в экспериментах, где резонанс обнаруживается при помощи поглощенной энергии вращающегося поля, оно ограничивает выигрыш, который может быть получен при увеличении  $H_1$ . При резонансе величина поперечной компоненты намагниченности  $\chi''H_1$ , отличающейся по фазе на  $\pi/2$  от вращающегося поля, определяется выражением

$$\frac{\chi''H_1}{M_0} = - \frac{\gamma H_1 \tau_2}{1 + \gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2} \quad (2.49),$$

и имеет максимум при  $|\gamma H_1| = (\tau_1 \tau_2)^{-1/2}$ . Этот максимум обусловлен тем, что с увеличением  $H_1$  увеличивается угол  $\theta$ , который составляет прецессирующий вектор  $\mathbf{M}$  с полем  $\mathbf{H}$ ; в то же время величина вектора  $\mathbf{M}$  уменьшается вследствие наступающего насыщения. Используя (2.48), (2.49) и (2.38), мы можем записать энергию, поглощаемую спин-системой при резонансе, в виде

$$\frac{dW}{dt} = \frac{M_0 H}{\tau_1} \left( \frac{\gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2}{1 + \gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2} \right) = \frac{M_0 H}{\tau_1} \left( \frac{M_0 - M_z}{M_0} \right); \quad (2.50)$$

величину  $S = (M_0 - M_z)/M_0$  иногда называют «параметром насыщения». При безграничном увеличении  $H_1$  величина  $dW/dt$  стремится к предельному значению  $(M_0 H/\tau_1)$ , которое не зависит от  $H_1$  и  $\tau_2$ . Этот предел объясняется тем, что температура спин-системы, возрастая с увеличением  $H_1$ , принимает в конце концов такое значение, при котором скорость поглощения тепла спин-системой равна скорости передачи его решетке; скорость передачи тепла решетке играет роль регулирующего фактора.

В § 11 гл. 1 мы нашли с помощью простых рассуждений, что насыщение имеет место, когда  $2\omega_e \tau_1 \approx 1$ . Используя (2.17а) и (2.34), мы можем сравнить этот результат с тем, что было получено в данном параграфе. Для системы с  $J = 1/2$  матричный элемент  $\langle M_{\pm 1} | J_{\pm} | M \rangle = 1$ , и точно при резонансе ( $\omega = \omega_L$ ) функция формы имеет вид  $f(\omega) = \tau_2/\pi$ . Следовательно,

$$2\omega_e \tau_1 = 2 \frac{\pi}{2} (\gamma H_1)^2 \frac{\tau_2}{\pi} \tau_1 = \gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2,$$

что совпадает с величиной, входящей в параметр насыщения при резонансе [формула (2.50)].

Полезно провести некоторые численные оценки. Принимая для  $H_1$  значение  $0,1 \text{ Э}$ , типичное для экспериментов по электронному резонансу ( $\gamma = 10^7 \text{ рад} \cdot \text{Э}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $J = 1/2$ ), мы находим, что насыщение наступает при  $\gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2 = 10^{12} \tau_1 \tau_2 \approx 1$ . Таким образом, в концентрированных солях, для которых  $\tau_2 = 10^{-9} \text{ с}$  ( $\Delta H \approx 100 \text{ Э}$ ), насыщение имеет место только тогда, когда

$\tau_1 \geq 10^{-3}$  с. С другой стороны, в разбавленных парамагнетиках, где линия резонанса неоднородно уширена и  $\tau_2 = 10^{-5}$  с, насыщение происходит, если  $\tau_1 \geq 10^{-7}$  с; поскольку  $\tau_2$  не может быть больше  $\tau_1$ , следует ожидать, что насыщение наступит при  $\tau_2 = \tau_1 = 10^{-6}$  с. Для ядерного парамагнетика  $\gamma_n = 10^4$  рад·Э<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, и если мы примем в этом случае  $H_1 = 1$  Э и  $\Delta H = (\gamma_n \tau_2)^{-1} = 10$  Э (как для твердых тел), то насыщение будет иметь место при  $\tau_1 \geq 10^{-3}$  с.

## § 9. Интенсивность и ширина линии

Классический анализ, использующий макроскопические уравнения, дает прекрасные результаты; в частности, он позволяет получить простую физическую картину магнитного резонанса. Однако он более применим к ядерным парамагнетикам, чем к электронным, поскольку в электронных парамагнетиках зеемановское взаимодействие с внешним полем  $\mathbf{H}$  редко играет главную роль. В твердом парамагнетике энергетические уровни в нулевом магнитном поле, вообще говоря, расщепляются под действием как кристаллического поля, так и ядерных взаимодействий, и даже если этого не происходит, поведение энергетических уровней во внешнем магнитном поле зависит от угла между приложенным полем и кристаллическими осями. При таких обстоятельствах существенным становится квантовомеханический подход, и резонансные спектры могут быть интерпретированы только с помощью «спинового гамильтониана», в котором учтено взаимодействие парамагнитного иона с кристаллическим полем. Связь между спектром и спиновым гамильтонианом рассматривается в следующей главе; здесь же мы получим квантовомеханическими методами формулу для интенсивности линий. Этот подход с небольшими добавлениями подобен тому, который был дан в работе [7] для ядерного случая.

Число переходов в секунду между уровнями энергии  $W_i$  и  $W_j$ , индуцированных осциллирующим полем с амплитудой  $H_1$  и угловой частотой  $\omega$ , равно

$$\omega_{ij} = \frac{\pi H_1^2}{2\hbar^2} |\mu_{ij}|^2 f(\omega). \quad (2.51)$$

Это выражение похоже на (2.17а), только здесь для квадрата матричного элемента магнитного диполя между состояниями  $i$  и  $j$  введено более общее выражение  $|\mu_{ij}|^2$ . «Функция формы»  $f(\omega)$  есть функция приложенной частоты  $\omega$ , резонансной частоты  $\omega_0$  и параметра, описывающего ширину линии; она нормирована, как и в (2.17б).

Осциллирующее поле индуцирует переходы между состояниями  $i$  и  $j$  с одинаковой вероятностью в обоих направлениях и при каждом переходе энергия изменяется на величину  $\hbar\omega$ . В целом энергия будет поглощаться, поскольку состояние с меньшей энергией нормально имеет большую заселенность и полное число переходов в любом направлении пропорционально заселенности начального состояния. Предполагая, что отклонение от теплового равновесия, вызванное осциллирующим полем, незначительно, находим для энергии, поглощенной в единицу времени:

$$\frac{dW}{dt} = \omega_{ij}(\hbar\omega)(\dot{N}_i - N_j) = N_i \omega_{ij}(\hbar\omega) \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \right\}.$$

Здесь  $N_i$  и  $N_j$  — заселенности соответственно нижнего и верхнего состояний. Тогда из уравнения (2.51) имеем

$$\frac{dW}{dt} = \frac{N_i \pi \omega H_1^2}{2\hbar} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \right\} |\mu_{ij}|^2 f(\omega). \quad (2.52a)$$

Для простого основного дублета полное число ионов равно

$$N = N_i + N_j = N_i \left\{ 1 + \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \right\},$$

вследствие чего

$$\frac{dW}{dt} = N \operatorname{th}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \frac{\pi \omega H_1^2}{2\hbar} |\mu_{ij}|^2 f(\omega). \quad (2.52b)$$

Во многих экспериментах величина  $\hbar\omega/kT$  значительно меньше единицы (она равна единице для излучения с волновым числом  $1 \text{ см}^{-1}$  при температуре  $1,43 \text{ К}$ ), так что  $\{1 - \exp(-\hbar\omega/kT)\} \approx \approx \hbar\omega/kT$  и мощность, поглощаемая при переходах между состояниями  $i$  и  $j$ , равна

$$\frac{dW}{dt} = N_i \frac{\pi \omega^2 H_1^2}{2kT} |\mu_{ij}|^2 f(\omega). \quad (2.52b)$$

#### *Излучение с круговой поляризацией*

Комбинируя (2.48) и (2.52b), мы находим, что в случае, когда используется излучение с круговой поляризацией, мнимая часть восприимчивости равна

$$\chi''_{ij} = \frac{N_i \pi \omega |\mu_{ij}|^2 f(\omega)}{2kT}. \quad (2.53)$$

Эту общую формулу можно сравнить с формулой, полученной из классических макроскопических уравнений для случая вращающегося магнитного поля. Для такого сравнения мы должны

предположить, что в нулевом магнитном поле все состояния имеют одинаковую энергию; тогда статистическая сумма

$$Z = \sum \exp\left(-\frac{W_J}{kT}\right)$$

для системы с угловым моментом  $J$  может быть записана в виде  $Z = 2J + 1$ , а заселенности будут равны  $N_i = N/(2J + 1)$ , где  $N$  — полное число спинов. Для вращающегося поля матричные элементы  $\mu_{ij}$  в  $(\gamma\hbar)$  раз больше матричных элементов операторов  $|J_{\pm}|$  между состояниями  $M \pm 1$  и  $M$  [формула (2.15)]; следовательно, для перехода  $M \leftrightarrow M - 1$  мы имеем

$$\chi''_{M, M-1} = \frac{N\pi\omega\gamma^2\hbar^2 \{J(J+1) - M(M-1)\} f(\omega)}{2(2J+1)kT}. \quad (2.54)$$

Макроскопические уравнения пригодны для таких веществ, где все переходы происходят на одной частоте, поскольку, как это следует из (2.11), энергетические уровни разделены одинаковыми интервалами  $\gamma\hbar H$ . Следовательно, мы должны просуммировать (2.54) по всем переходам; используя соотношение

$$\sum_{-(J-1)}^J \{J(J+1) - M(M-1)\} = \frac{2}{3} J(J+1)(2J+1)$$

и уравнение (2.22), мы имеем

$$\chi'' = \frac{N\pi\omega\gamma^2\hbar^2 J(J+1) f(\omega)}{3kT} = \pi\omega\chi_0 f(\omega). \quad (2.55)$$

При подходящем выборе функции формы  $f(\omega)$  (к ней мы вернемся позже) это выражение подобно уравнению (2.45), полученному из макроскопической теории.

На практике в электронном магнитном резонансе редко используется осциллирующее поле с круговой поляризацией; оно применяется в тех исключительных случаях, когда для установления природы основного электронного состояния важно знать знак гиромангнитного отношения  $\gamma$ . Поэтому мы кратко рассмотрим те изменения в теории, которые связаны с использованием линейно поляризованного осциллирующего поля.

#### *Линейно поляризованное осциллирующее поле*

Если осциллирующее магнитное поле с амплитудой  $H_1$  линейно поляризовано вдоль направления с направляющими косинусами  $l_1, m_1, n_1$  относительно декартовых осей  $x, y, z$ , то гамильтониан взаимодействия магнитного дипольного момента с этим полем запишется в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1 &= -(l_1\mu_x + m_1\mu_y + n_1\mu_z) H_1 \cos \omega t = \\ &= -\frac{1}{2} (l_1\mu_x + m_1\mu_y + n_1\mu_z) H_1 \{\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)\}. \end{aligned} \quad (2.56)$$

Тогда, если

$$\mu_{ij} = \langle u_j | (l_1 \mu_x + m_1 \mu_y + n_1 \mu_z) | u_i \rangle$$

есть матричный элемент дипольного момента между состояниями  $i$  и  $j$ , поглощаемая энергия  $dW/dt$  определится выражением (2.52а). Как и прежде, мы предположим, что постоянное магнитное поле направлено вдоль оси  $z$ , так что вероятности переходов включают в себя только матричные элементы операторов  $\mu_+$  и  $\mu_-$ . Оператор дипольного момента для линейно поляризованного поля может быть записан как

$$\frac{1}{2}(l_1 - im_1)\mu_+ + \frac{1}{2}(l_1 + im_1)\mu_- + n_1\mu_z.$$

Тогда квадрат матричного элемента для перехода  $M \leftrightarrow M - 1$  равен

$$|\mu_{ij}|^2 = \frac{1}{4}(l_1^2 + m_1^2) \langle M - 1 | \mu_- | M \rangle^2; \quad (2.57)$$

ясно, что он будет иметь максимальное значение, если  $l_1^2 + m_1^2 = 1$ , т. е. если осциллирующее поле приложено в плоскости  $xy$ , перпендикулярной направлению постоянного поля. Если это условие удовлетворяется и мы выбрали направление оси  $x$  таким образом, что оно совпадает с направлением  $H_1$ , то гамильтониан (2.56) приводится к виду

$$\mathcal{H}_1 = -\frac{1}{4} \gamma \hbar H_1 (J_+ + J_-) \{ \exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t) \}. \quad (2.58)$$

Последнее выражение отличается от эквивалентного выражения (2.13) для вращающегося поля в двух отношениях: во-первых, операторы  $J_+$ ,  $J_-$  умножаются как на  $\exp(i\omega t)$ , так и на  $\exp(-i\omega t)$ , вследствие чего переходы могут быть индуцированы независимо от знака  $\gamma$ ; во-вторых, амплитуда возмущения здесь в два раза меньше. Эти отличия точно соответствуют тому факту, что линейно поляризованное поле  $H_1 \cos \omega t$  может быть представлено в виде суммы двух полей с амплитудой  $1/2 H_1$ , вращающихся в противоположных направлениях с одной угловой скоростью  $\omega$ . Из этих двух компонент индуцирует переходы только та, направление вращения которой совпадает с направлением прецессии намагниченности. Поскольку амплитуда этой компоненты вдвое меньше, чем в рассмотренном выше случае излучения с круговой поляризацией, следует ожидать, что индуцированная прецессирующая намагниченность и комплексная восприимчивость будут также вдвое меньше. Это подтверждается вычислениями  $\chi''$ .



В случае линейно поляризованного поля мы имеем вместо (2.48)

$$\frac{dW}{dt} = \frac{1}{2} \omega \chi'' H_1^2; \quad (2.59)$$

тогда из (2.52в) следует, что

$$\chi''_{ij} = \frac{\pi N_i \omega |\mu_{ij}|^2 f(\omega)}{kT}, \quad (2.60)$$

где  $N_i$  — число атомов в нижнем из двух состояний, между которыми имеет место переход. Используя (2.57) или (2.58) и подставляя матричные элементы  $\mu_{-}$  или  $J_{-}$  из (2.15), находим для перехода  $M \leftrightarrow M-1$

$$\chi''_{M, M-1} = \frac{N_i \pi \omega \gamma^2 \hbar^2 \{J(J+1) - M(M-1)\} f(\omega)}{4kT}. \quad (2.61)$$

Для электронного перехода величина  $\gamma$  обычно отрицательна и нижним является состояние  $M-1$ , для которого

$$N_i = N_{M-1} = \frac{N \exp(-W_{M-1}/kT)}{Z}. \quad (2.62)$$

При высоких температурах, когда  $\hbar\omega \ll kT$ , экспоненциальная функция близка к единице и  $Z \rightarrow 2J+1$ . Тогда, суммируя по всем переходам (как и раньше, предполагается, что уровни энергии иона эквидистантны), мы получаем величину мнимой части восприимчивости

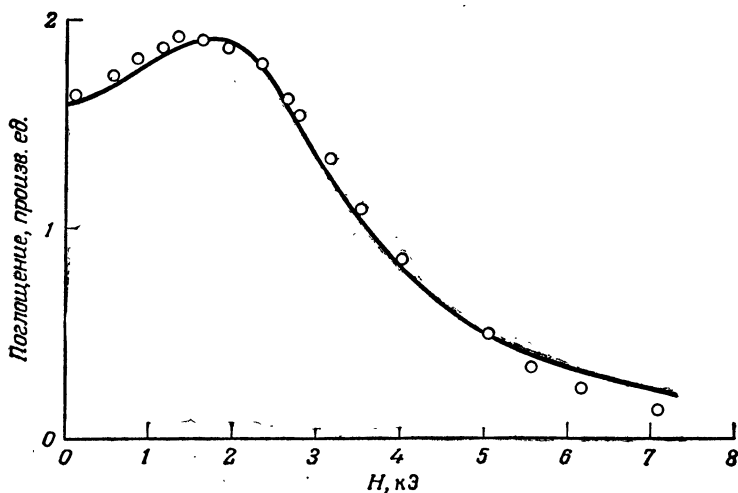
$$\chi'' = \frac{1}{2} \pi \omega \chi_0 f(\omega), \quad (2.63)$$

которая оказывается вдвое меньше соответствующей величины (2.55) для случая вращающегося поля.

Это выражение для  $\chi''$  удовлетворяет соотношениям Крамерса — Кронига, одно из которых может быть записано в форме

$$\chi_0 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\chi''(\omega) d\omega}{\omega}. \quad (2.64)$$

В справедливости соотношения (2.64) легко убедиться, подставляя в него  $\chi''(\omega)$  и  $f(\omega)$  из (2.63) и (2.176). Здесь следует отметить, что макроскопические уравнения (2.45), содержащие в знаменателе член с  $H_1$ , удовлетворяют соотношениям Крамерса — Кронига только в предельном случае малых  $H_1$  [8]. Как уже говорилось в § 8, большие значения  $H_1$  приводят к насыщению, при котором температура спин-системы, поглощающей энергию осциллирующего поля, становится выше температуры решетки и намагниченность перестает быть линейной



Фиг. 2.6. Форма линии в  $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при  $T = 90 \text{ К}$  и  $\bar{\nu} = 0,3 \text{ см}^{-1}$ .

функцией  $H_1$ ; соотношения же Крамерса — Кронига справедливы только для линейных систем. Конечно, при выводе формулы для  $\chi''$  в этом параграфе эффекты насыщения не учитывались.

Мы не будем здесь детально обсуждать форму линии электронного парамагнитного резонанса; вопрос о форме линии, обусловленной спин-спиновым взаимодействием, подробно рассматривается в гл. 9. Отметим только, что когда форма линии определяется спин-решеточным взаимодействием или другим релаксационным процессом, подходящей формулой для  $f(\omega)$  должна быть формула Ван Флека и Вайскопфа [9]:

$$f(\omega) = \frac{1}{\pi} \left\{ \frac{\Delta\omega}{(\omega - \omega_L)^2 + (\Delta\omega)^2} + \frac{\Delta\omega}{(\omega + \omega_L)^2 + (\Delta\omega)^2} \right\}. \quad (2.65)$$

Здесь второй член [отсутствующий в (2.34), но необходимый для точного выполнения равенства  $\int_0^{\infty} f(\omega) d\omega = 1$ ] может рас-

сматриваться как результат наличия компоненты осциллирующего поля, вращающейся в направлении, противоположном направлению ларморовской прецессии спинов; соответственно в случае использования линейно поляризованных осциллирующих полей вид формулы (2.65) не изменится, если направление постоянного магнитного поля изменить на обратное, т. е. произвести замену  $\omega_L \rightarrow -\omega_L$ . Формула (2.65) хорошо согла-

соединяется с экспериментальными данными для значений постоянного поля  $H$ , близких к нулю (фиг. 2.6), и в предельном случае  $\omega_L = 0$  (или  $\omega_L \ll \Delta\omega$ , что соответствует  $H \ll \Delta H$ ) комбинация уравнений (2.63) и (2.65) дает

$$\chi'' = \chi_0 \frac{\omega \Delta\omega}{\omega^2 + (\Delta\omega)^2}; \quad (2.66)$$

формула (2.66) используется при измерении парамагнитной релаксации на низких частотах [10].

Эффекты насыщения, вызванные сильным осциллирующим магнитным полем, в формулах (2.65) и (2.66) не учитываются (случай насыщения в микроволновой спектроскопии газов рассмотрен в работе [11]).

### § 10. Чувствительность спектрометра

Теперь мы рассмотрим практические аспекты обнаружения магнитного резонанса в электронной парамагнитной соли, в том числе важный вопрос о чувствительности спектрометра. Для простоты ограничимся рассмотрением случая линейно поляризованных осциллирующих полей, поскольку они почти неизменно используются на практике. Если парамагнитный образец подвергается действию такого линейного поляризованного поля  $H_1 \cos \omega t$ , то поглощенная им мощность дается выражением

$$\frac{dW}{dt} = \frac{1}{2} \omega \chi'' H_1^2, \quad (2.59)$$

где  $\chi''$  — мнимая часть комплексной восприимчивости образца. Чтобы сделать величину  $H_1^2$  возможно большей, образец помещают в настроенный контур или в резонатор, для которых омические и другие немагнитные потери могут быть записаны в виде

$$\frac{1}{Q_0} \omega \frac{H_1^2}{8\pi} V, \quad (2.67)$$

где  $Q_0$  — «добротность» ненагруженного резонатора. Величина  $V$  представляет собой «эффективный объем» резонансной полости, определенный из условия, что полная энергия, запасенная в резонаторе, равна  $V(H_1^2/8\pi)$ . Для обнаружения магнитного резонанса важно отношение мощности, поглощенной образцом вследствие магнитного резонанса, к мощности, рассеянной в резонаторе по другим причинам. Из (2.59) и (2.67) следует, что это отношение имеет вид

Относительная потеря мощности

$$\text{при магнитном резонансе} = \frac{4\pi\chi''Q_0}{V}. \quad (2.68)$$

Ясно, что это отношение может быть сделано максимальным, если стремиться сделать добротность  $Q_0$  возможно большей, а эффективный объем  $V$  возможно меньшим. Последнее достигается частично уменьшением действительного объема резонансной полости, насколько это возможно, и частично расположением образца в области максимума  $H_1$ . Наибольшие значения  $Q_0/V$  достигаются при использовании резонаторов с малыми размерами; например, резонатор, длина которого равна половине длины волны, лучше, чем резонатор длиной  $(n/2)\lambda$ , поскольку небольшой выигрыш в  $Q_0$  при использовании большего резонатора перекрывается намного большим увеличением  $V$ . Наименьшее значение  $V$  может быть получено путем заполнения резонатора диэлектриком с высокой проницаемостью и с малыми потерями, но практически это трудно выполнить.

Воздействие образца на резонатор при магнитном резонансе может быть оценено следующим образом. На частоте 10 ГГц (длина волны 3 см) типичный объемный резонатор имеет  $Q_0 = 5000$  и  $V = 3 \text{ см}^3$ . Чтобы энергия, поглощаемая кристаллом вследствие магнитного резонанса, была равна энергии, рассеиваемой в резонаторе, а добротность  $Q$  при резонансе была вдвое меньше, необходимо, чтобы образец имел  $\chi''$  порядка  $5 \cdot 10^{-5}$ . Это значение  $\chi''$  может быть связано со статической восприимчивостью при помощи соотношений (2.63) и (2.65); последнее из них для достаточно узких резонансных линий имеет вид  $f(\omega) = (\pi\Delta\omega)^{-1}$ , так что в результате

$$\chi'' = \chi_0 \frac{\omega}{2\Delta\omega}. \quad (2.69)$$

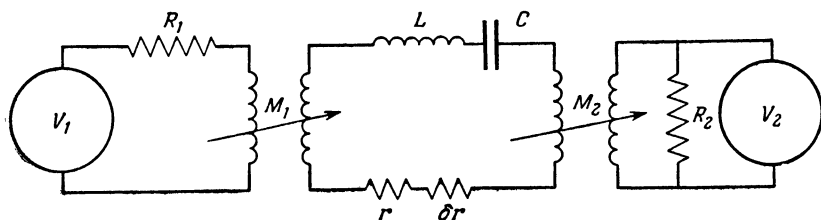
Для умеренно разбавленной парамагнитной соли, такой, как туттоновая соль (типичная формула  $M^{2+}K_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ), объем, приходящийся на грамм-ион  $M^{2+}$ , составляет примерно  $200 \text{ см}^3$ . Если парамагнитные ионы  $M^{2+}$  имеют эффективный спин  $S = 1/2$  и  $g = 2$ , то ширина линии  $\Delta H$  порядка 100 Э, а резонансное поле  $H$  при 10 ГГц немного больше 3000 Э. Тогда отношение  $\omega/\Delta\omega = H/\Delta H$  примерно равно 30, статическая восприимчивость равна

$$\chi_0 = \frac{0,375}{T} \text{ (на грамм-ион),}$$

так что при комнатной температуре ( $T = 300 \text{ К}$ ) мы имеем

$$\chi'' = 0,018 \text{ (на грамм-ион).}$$

Следовательно, для того чтобы величина  $\chi''$  была равна  $5 \cdot 10^{-5}$ , необходимо около  $3 \cdot 10^{-3}$  грамм-иона, или 0,6 см<sup>3</sup> соли при комнатной температуре. Такой образец дает легко обнаружимый эффект, увеличивающийся с уменьшением температуры.



Фиг. 2.7. Простая эквивалентная схема спектрометра.

В действительности вследствие аномального изменения  $\chi'$  при резонансе резонатор будет расстраиваться и форма резонансной кривой будет искажаться, если не производить непрерывную подстройку резонатора.

### Электромагнитное детектирование

Важнейшее достоинство электронного парамагнитного резонанса состоит в его чувствительности к эффектам, вызванным малыми количествами магнитных ионов. Сейчас мы определим предельную чувствительность, которая может быть получена; поскольку она не зависит от деталей спектрометра, мы рассмотрим простую эквивалентную цепь с сосредоточенными параметрами. Источник мощности с внутренним сопротивлением  $R_1$  и напряжением  $V_1$  индуктивно связан коэффициентом взаимной индукции  $M_1$  с настроенным контуром, в который последовательно включено сопротивление  $r$  (фиг. 2.7). Вольтметр с входным сопротивлением  $R_2$ , напряжение на котором равно  $V_2$ , индуктивно связан через  $M_2$  с настроенным контуром и измеряет уровень мощности в нем. Дополнительные потери мощности, вызванные магнитным резонансом в парамагнитном образце, помещенном в настроенный контур, представляются добавочным сопротивлением  $\delta r$ . Поскольку нас интересует предельная чувствительность, то мы имеем дело со значениями  $\delta r \ll r$  и можем записать, используя (2.68),

$$\frac{\delta r}{r} = \frac{4\pi\chi''Q_0}{V}. \quad (2.70)$$

Наша задача состоит в том, чтобы сопоставить изменения напряжения  $V_2$  с  $\delta r$ , предполагая, что напряжение источника  $V_1$  постоянно. Будем характеризовать источник его «мощностью на согласованной нагрузке»  $P_1 = V_1^2/4R_1$ , т. е. максимальной мощностью, которую он может передать в нагрузку, согласованную с его внутренним сопротивлением  $R_1$ . Если примем  $r_1 = \omega^2 M_1^2/R_1$  и  $r_2 = \omega^2 M_2^2/R_2$ , где  $r_1$  и  $r_2$  — сопротивления, пе-

решитанные на настроенный контур, то легко показать, что при резонансе в настроенном контуре

$$\frac{V_2}{\sqrt{R_2}} = \frac{2\sqrt{P_1}\sqrt{r_1 r_2}}{r_1 + r_2 + r} \quad (2.71)$$

и, следовательно,

$$\frac{|\delta V_2|}{\sqrt{R_2}} = \frac{2\sqrt{P_1}\sqrt{r_1 r_2}}{(r_1 + r_2 + r)^2} \delta r. \quad (2.72)$$

Мы хотим добиться максимального значения  $\delta V_2$  путем подбора  $M_1$  и  $M_2$ , что эквивалентно нахождению оптимальных значений  $r_1$  и  $r_2$ . Этот оптимум достигается при  $r_1 = r_2 = r/2$ , и максимальное значение  $\delta V_2$  равно

$$\frac{|\delta V_2|}{\sqrt{R_2}} = \frac{1}{4} \sqrt{P_1} \frac{\delta r}{r}. \quad (2.73)$$

Максимум имеет место как раз тогда, когда добротность  $Q$  нагруженного резонатора равна половине  $Q_0$  — добротности ненагруженного резонатора. Мы можем понять происхождение этого максимума, выразив (2.72) через мощность  $P_2 = V_2^2/R_2$ , достигающую детектора. Значение  $\sqrt{P_2}$  определяется выражением (2.71), так что (2.72) можно переписать в виде

$$\frac{|\delta V_2|}{\sqrt{R_2}} = \sqrt{P_2} \frac{\delta r}{r_1 + r_2 + r} \quad \text{или} \quad \frac{|\delta V_2|}{V_2} = \frac{\delta r}{r_1 + r_2 + r}; \quad (2.74)$$

отсюда следует, что относительное изменение напряжения на детекторе  $\delta V_2/V_2$  точно равно относительному изменению добротности  $Q$  нагруженного резонатора, которое в свою очередь равно  $\delta r/(r_1 + r_2 + r)$ . При увеличении связи значения  $V_2$  и  $\delta V_2$  вначале увеличиваются, но в конце концов увеличение  $V_2$  становится менее важным, чем падение добротности  $Q$  нагруженного резонатора вследствие более сильной связи. Комбинируя (2.70) и (2.73), мы находим, что при условиях оптимальной связи

$$\frac{|\delta V_2|}{\sqrt{R_2}} = \sqrt{P_1} \frac{\pi \chi'' Q_0}{V}. \quad (2.75)$$

Если детектор имеет эквивалентную температуру шумов  $T_N$  и ширину полосы пропускания  $df$ , то сигнал на выходе будет равен шуму, когда

$$\frac{|\delta V_2|}{\sqrt{R_2}} = (kT_N df)^{1/2}. \quad (2.76)$$

Считая, что это есть минимальный обнаружимый сигнал, находим

$$(\chi'')_{\text{мин}} = \frac{V}{\pi Q_0} \left( \frac{kT_N df}{P_1} \right)^{1/2}. \quad (2.77)$$

Чтобы получить представление о порядке величины  $(\chi'')_{\text{мин}}$ , подставим в (2.77) некоторые численные значения. Принимая (как и раньше)  $Q_0 = 5000$ ,  $V = 3 \text{ см}^3$  и полагая  $P_1 = 40 \text{ мВт}$ ,  $\Delta f = 1 \text{ Гц}$ ,  $T_N = 3000 \text{ К}$ , находим

$$(\chi'')_{\text{мин}} = 2 \cdot 10^{-13}. \quad (2.78)$$

При работе на предельной чувствительности мы, вероятно, будем иметь дело с сильно разбавленными солями; для удобства положим  $\Delta H = 1 \text{ Э}$  (т. е. ширина линии на половине максимума интенсивности равна  $2 \text{ Э}$ ) и  $H = 3000 \text{ Э}$  (резонансное поле для соли с  $g = 2$  на частоте около  $9 \text{ ГГц}$ ). Тогда из формулы (2.69) получаем

$$(\chi_0)_{\text{мин}} \approx 10^{-16}; \quad (2.79)$$

чтобы статическая восприимчивость системы спинов  $S = 1/2$  имела такую величину, требуется около  $3 \cdot 10^{-16} T$  молей при температуре  $T$ , или примерно  $10^9$  спинов при  $4 \text{ К}$ .

В процессе этих вычислений мы предполагали, что детектор не перегружается падающей на него мощностью  $P_2$ , которая при условии оптимальной связи равна  $P_1/4$ . Если необходимо сделать максимальное значение  $P_2$  меньше, чем  $P_1/4$ , то, очевидно, лучше ослабить связь с резонатором и тем самым увеличить его добротность  $Q$ , чем ввести затухание с помощью аттенюатора перед резонатором или после него, поскольку из (2.74) вытекает

$$\frac{|\delta V_2|}{V_2} = \delta \left( \frac{1}{Q} \right).$$

Способы, с помощью которых можно повысить чувствительность, следуют из выражения (2.77). Предполагая, что  $T_N$  и  $P_1$  уже имеют лучшие достижимые величины, мы можем уменьшить ширину полосы  $\Delta f$ . Чтобы установить зависимость чувствительности спектрометра от частоты, комбинируем (2.77) с (2.69) и получаем

$$(\chi_0)_{\text{мин}} = \frac{2 \Delta \nu}{\nu} \frac{V}{\pi Q_0} \left( \frac{k T_N \Delta f}{P_1} \right)^{1/2}. \quad (2.80)$$

Если мы можем менять размеры резонатора пропорционально длине волны, то  $V \sim \nu^{-3}$ ,  $Q_0 \sim \nu^{-1/2}$  и  $(\chi_0)_{\text{мин}}$  изменяется пропорционально  $\nu^{-7/2}$ , что позволяет получить на высоких частотах хорошую чувствительность даже при «плохих» значениях  $T_N$  и  $P_1$ . Такой выигрыш на высоких частотах имеет место в том случае, если мы не изменяем одновременно размеров образца в соответствии с размерами резонатора. Точнее говоря, этот выигрыш реален для образца, который настолько мал, что может быть помещен в резонатор с наименьшей длиной

волны. Если же мы используем на более длинных волнах образцы больших размеров и сохраняем постоянным коэффициент заполнения, то целесообразнее говорить о минимальном значении объемной восприимчивости  $(\chi_0/V)_{\text{мин}}$ . Последняя величина изменяется пропорционально всего лишь  $\nu^{-1/2}$ , так что для «плохих» значений  $T_N$  и  $P_1$  на более высоких частотах выигрыш в чувствительности получается незначительным.

Для парамагнитных веществ, где резонанс наблюдается на основных уровнях, восприимчивость  $\chi''$  пропорциональна  $T^{-1}$ , и мы всегда получаем выигрыш при уменьшении температуры, если время спин-решеточной релаксации не возрастает настолько, что мы должны уменьшить  $P_1$  во избежание эффектов динамического насыщения. Когда  $h\nu$  становится больше  $kT$ , величина  $\chi_0$  приближается к постоянному значению (эквивалент статического насыщения образца в постоянном магнитном поле), но это происходит только при таких температурах, при которых время спин-решеточной релаксации, вероятно, также будет большим вследствие уменьшения числа фононов с энергией  $h\nu$  (гл. 10).

Эффекты динамического насыщения устанавливают более фундаментальный предел, чем упомянутая выше возможная перегрузка детектора, поскольку  $\chi''$  падает при высоких значениях  $H_1^2$ . Оптимум достигается при  $\gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2 = 1$  [формула (2.49)], так как из (2.75) следует, что мы должны максимизировать величину  $\chi'' \sqrt{P_1}$ , а это для данной связи эквивалентно максимизации  $\chi'' H_1$ . При условиях оптимальной связи [равенство (2.73)] мощность, рассеиваемая в резонаторе, равна  $P_1/2$  и, следовательно, из (2.67) имеем

$$P_1 = \frac{1}{Q_0} \omega \frac{H_1^2}{4\pi} V = \frac{\omega V}{4\pi Q_0} \frac{1}{\gamma^2 \tau_1 \tau_2} = \frac{V}{4\pi Q_0} \frac{H \Delta H}{\tau_1}, \quad (2.81)$$

поскольку  $|(\omega/\gamma)| = H$  и  $|(1/\gamma\tau_2)| = \Delta H$ .

Используя те же самые численные значения, что и для (2.79), находим

$$P_1 (\text{эрг} \cdot \text{с}^{-1}) = \frac{0,15}{\tau_1},$$

т. е. мощность  $P_1$  должна быть ограничена величиной, меньшей, чем  $40 \text{ мВт} = 40 \cdot 10^5 \text{ эрг} \cdot \text{с}^{-1}$ , если  $\tau_1$  не меньше примерно  $4 \cdot 10^{-7} \text{ с}$ . Это весьма серьезное ограничение. Например, значение  $H_1 = 0,1 \text{ Э}$ , использованное в § 8 этой главы, соответствует  $P_1 = 3 \text{ мВт}$  — уровню, при котором для  $\Delta H = 1 \text{ Э}$  насыщение имеет место, если  $\tau_1$  не короче примерно  $5 \cdot 10^{-6} \text{ с}$ . Если мы имеем неоднородно уширенную линию, для которой истинное время  $\tau_2 = 10^{-5} \text{ с}$  (ширина спинового пакета  $\Delta H = 10^{-2} \text{ Э}$ ), то насыщение спинового пакета будет иметь место



уже при малой величине  $P_1$  (порядка  $10^{-2}$  мВт), даже если время  $\tau_1$  будет так же мало, как и  $\tau_2$ .

Это положение можно в некоторой мере улучшить, если уменьшить  $H_1$ , ослабив связь резонатора с генератором. Имея в виду, что мощность  $P_2$  связана с мощностью  $P_c$ , рассеиваемой в резонаторе, соотношением  $P_c/P_2 = r/r_2$ , запишем формулу (2.74) в виде

$$\frac{|\delta V_2|}{\sqrt{R_2}} = \sqrt{P_c} \sqrt{\frac{r_2}{r}} \frac{1}{r_1 + r_2 + r} \delta r. \quad (2.82)$$

Последнее выражение можно оптимизировать для данного значения  $P_c$ , если добиться равенства  $r_2 = r + r_1$  (согласовав детектор с нагруженным резонатором) и подобрать связь резонатора с генератором такой, чтобы сопротивление  $r_1$  имело наименьшую возможную величину, соответствующую данному значению  $P_c$ . Если при этом  $r_1 \ll r$ , то  $r_2 = r$  и детектор оказывается точно согласованным с ненагруженным резонатором.

#### *Болометрическое детектирование*

В предыдущем разделе мы предположили, что напряжение на выходе детектора пропорционально напряжению на его входе, т. е. линейно зависит от амплитуды микроволнового излучения. Теперь рассмотрим болометрическую систему, в которой мощность микроволнового излучения поглощается соответствующим элементом и обнаруживается благодаря повышению температуры этого элемента, пропорциональному мощности падающего излучения: анализ основан на работе Шмидта и Соломона [12].

Если болометр имеет теплоемкость  $C$  и тепловую постоянную времени  $\tau$ , то его реакция на падающую мощность  $P_2$  определяется уравнением

$$C \left( \frac{dT}{dt} + \frac{T}{\tau} \right) = P_2. \quad (2.83)$$

Если мощность  $P_2$  изменяется во времени (например, вследствие модуляции) с частотой  $f$ , то болометр будет реагировать на эти изменения, если только  $f\tau \ll 1$ . При условии, что болометр находится в тепловом равновесии при температуре  $T_0$ , средний квадрат флуктуации его температуры можно записать в виде

$$\langle \delta T^2 \rangle = \frac{k}{C} T_0^2; \quad (2.84)$$

здесь  $k$  — постоянная Больцмана. В узкой полосе частот  $df$  вблизи частоты модуляции  $f$  средний квадрат флуктуации равен

$$\langle \delta T^2 \rangle_f = \frac{k}{C} T_0^2 \frac{4\tau df}{1 + f^2\tau^2}. \quad (2.85)$$

или, если  $f\tau \ll 1$ ,

$$\langle \delta T^2 \rangle_f = \frac{k}{C} T_0^2 (4\tau df). \quad (2.86)$$

Эта флуктуация температуры эквивалентна флуктуации  $P_n$  падающей мощности

$$P_n = \frac{C}{\tau} \langle \delta T^2 \rangle_f^{1/2} = \left( \frac{4kCT_0^2 df}{\tau} \right)^{1/2},$$

которую можно записать в виде

$$P_n = (4kT_0 P_0 df)^{1/2}. \quad (2.87)$$

Здесь  $P_0 = CT_0/\tau$  — удобный параметр с размерностью мощности, характеризующий чувствительность болометра. Значение  $P_n$ , очевидно, устанавливает нижний предел изменений падающей мощности, которые могут быть обнаружены с помощью болометра.

Можно получить очень малые значения  $P_n$ , если использовать болометр при температурах ниже комнатной; с уменьшением температуры величина  $P_n$  уменьшается отчасти в связи с уменьшением величины  $T_0$ , содержащейся в (2.87), но особенно вследствие сильного уменьшения  $P_0$  при быстром падении теплоемкости  $C$ . При температуре 4К нетрудно получить  $P_0 = 10^{-3}$  Вт, что дает  $P_n = 5 \cdot 10^{-13}$  Вт в полосе частот  $df = 1$  Гц.

Примем эту величину «мощности теплового шума»  $P_n$  в качестве наименьшей мощности  $P_2$ , которую может обнаружить болометр. В идеальной системе сам образец действует как болометр, поскольку поглощение мощности при магнитном резонансе приводит к нагреву образца. Наибольшую чувствительность можно получить, увеличивая  $H_1$ , чтобы сделать возможно большей поглощаемую мощность; следовательно, мы должны учесть эффекты насыщения. Из уравнения (2.50) имеем

$$P_2 = \frac{dW}{dt} = \frac{M_0 H}{\tau_1} \frac{\gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2}{1 + \gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2};$$

эта величина стремится к пределу при увеличении  $H_1$ . Использование образца в роли болометра выгодно в экспериментах по спиновому резонансу в полупроводниках, где релаксация спин-системы обеспечивается движением электронов проводимости и магнитное поглощение, приводящее к нагреву электронов проводимости, может быть обнаружено по изменению сопротивления образца. В таких системах время  $\tau_1$  имеет малую величину и  $\tau_1 = \tau_2$ . Если мы запишем  $\gamma\tau_1 = \gamma\tau_2 = (\Delta H)^{-1}$ , то поскольку  $M_0 = \chi_0 H$ ,

$$P_2 = \frac{\chi_0 H^2}{\tau_1} \frac{H_1^2}{(\Delta H)^2 + H_1^2}. \quad (2.88)$$

Если можно сделать  $H_1 \gg \Delta H$ , то член в скобках становится равным единице; тогда, полагая  $P_2 = P_n$ , мы имеем для предельной чувствительности

$$(\chi_0)_{\min} = \frac{\tau_1}{H^2} (4kT_0 P_0 df)^{1/2}. \quad (2.89)$$

Здесь, как и в (2.50), предполагается, что мы используем излучение с круговой поляризацией. Если же, что более вероятно, используется линейно поляризованное излучение, то величина  $P_2$  из (2.88) должна быть умножена на коэффициент  $1/2$ , и (2.89) принимает вид

$$(\chi_0)_{\min} = \frac{2\tau_1}{H^2} (4kT_0 P_0 df)^{1/2}. \quad (2.90)$$

В типичном образце  $\Delta H = 1 \text{ Э}$ , что соответствует  $\tau_1 = 5 \cdot 10^{-8} \text{ с}$ . Тогда при резонансной частоте  $10 \text{ ГГц}$  и поле  $H \sim 3000 \text{ Э}$ , используя приведенное выше значение  $P_n = 5 \cdot 10^{-13} \text{ Вт}$  для  $T_0 = 4 \text{ К}$  и  $df = 1 \text{ Гц}$ , получаем

$$(\chi_0)_{\min} = 10^{-20};$$

такой восприимчивостью при температуре  $4 \text{ К}$  обладает образец, содержащий всего лишь  $10^5$  спинов с  $g = 2$ . Столь высокая чувствительность возможна только в случае системы с очень коротким временем  $\tau_1$  (электроны проводимости). Из уравнений (2.89) и (2.90) видно, что  $(\chi_0)_{\min}$  меняется обратно пропорционально  $H^2$  или обратно пропорционально квадрату резонансной частоты. Поэтому болометрический метод детектирования выгодно использовать в миллиметровом диапазоне волн; применение же его в ядерном магнитном резонансе не имеет большого смысла.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Bagguley D. M. S.*, Proc. Roy. Soc., **A228**, 549 (1955).
2. *Rabi I. I.*, Phys. Rev., **51**, 652 (1937).
3. *Rabi-I. I., Ramsey N. F., Schwinger J.*, Rev. Mod. Phys., **26**, 167 (1954).
4. *Bloch F.*, Phys. Rev., **70**, 460 (1946).
5. *Hahn E. L.*, Phys. Rev., **80**, 580 (1950).
6. *Kiel A., Mims W. B.*, Phys. Rev., **161**, 386 (1967).
7. *Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V.*, Phys. Rev., **73**, 679 (1948).
8. *Portis A. M.*, Phys. Rev., **91**, 1071 (1953).
9. *Van Vleck J. H., Weisskopf V. F.*, Rev. Mod. Phys., **17**, 227 (1945).
10. *Corter C. J.*, Paramagnetic Relaxation, Elsevier, 1947. (См. перевод: *К. Гопреп*, Парамагнитная релаксация, ИЛ, 1949.)
11. *Karplus R., Schwinger J.*, Phys. Rev., **73**, 1020 (1948).
12. *Schmidt J., Solomon I.*, Journ. Appl. Phys., **37**, 3719 (1966).

# ГЛАВА

## 3

### СПИНОВЫЙ ГАМИЛЬТониАН И СПЕКТР

#### § 1. Спиновый гамилтониан

Спектр парамагнитного резонанса в общем случае имеет довольно сложный вид. Он состоит из линий, обусловленных различными электронными переходами, каждая из которых в свою очередь может быть разделена на ряд линий вследствие взаимодействия с ядерным моментом. Значения магнитных полей, при которых наблюдаются эти линии, определяются частотой приложенного излучения, а при наличии анизотропии они зависят также от ориентации внешнего магнитного поля относительно кристаллических осей. Измерение спектра, наблюдаемого при различных частотах и ориентациях, дает огромное количество данных, не имеющих большого смысла, пока не найдена их простая интерпретация. Решение этой проблемы заключается в использовании «спинового гамилтониана», форму которого часто можно угадать на основе рассмотрения симметрии кристалла, если нельзя получить его из теории. Спиновый гамилтониан содержит относительно немного членов; он дает то преимущество, что можно полностью описать экспериментальные данные, если задать величину коэффициентов его членов и направления соответствующих осей относительно кристаллических осей при наличии анизотропии. Когда имеются детальные кристаллографические данные относительно парамагнитного иона и его окружения в кристалле, часто оказывается возможным сконструировать модель и получить спиновый гамилтониан путем детального рассмотрения проблемы, как описано в гл. 15—21. Вообще доступная информация обычно недостаточна для получения большего, чем грубая оценка величины различных членов. В других случаях кристаллографические данные могут быть весьма скудными, но и

тогда можно угадать приблизительную форму спинового гамильтониана. В любом случае необходимо затем сопоставить спиновый гамильтониан со спектром, наблюдаемым при различных условиях.

В результате взаимодействия парамагнитного иона с полем, создаваемым соседними диамагнитными ионами или атомами в кристалле, нижний энергетический уровень часто оказывается расщепленным на группу электронных уровней, интервалы между которыми составляют несколько обратных сантиметров или меньше, в то время как все другие электронные уровни лежат значительно выше. Поведение этой группы можно описать с помощью «эффективного спина»  $S$ , такого, что полное число уровней в группе равно  $2S + 1$ , как и в обычном спиновом мультиплете. Далее необходимо, чтобы матричные элементы перехода между разными состояниями полного гамильтониана, описывающего систему, были пропорциональны матричным элементам для эффективного спина. Тогда можно описать поведение этой группы уровней с помощью спинового гамильтониана, зависящего только от эффективного спина и при наличии сверхтонкого взаимодействия — от ядерного спина. Использование символа  $S$  для обозначения эффективного спина вначале может отчасти ввести в заблуждение, но спиновый гамильтониан первоначально использовался в тех случаях, когда эффективный спин совпадал с истинным электронным спином иона (например, Ван Флек [1] ввел члены типа  $S_z^2$ , чтобы описать расщепления, вызванные кристаллическим полем). Общая форма спинового гамильтониана [гл. 19, (т. 2)] для ионов  $3d$ -группы была получена позднее, и использование символа  $S$ , таким образом, было постепенно расширено. В этой главе путаницы не должно возникнуть, но в гл. 1 и в последующих главах для эффективного спина используется символ  $\bar{S}$ , когда его необходимо отличить от истинного спина.

Наиболее общая форма спинового гамильтониана содержит большое число членов, описывающих зеemanовское взаимодействие магнитных электронов с внешним полем, а также расщепления уровней вследствие косвенного влияния кристаллического поля (которые мы будем называть «тонкой структурой»), сверхтонкую структуру, обусловленную наличием у центрального иона или у ионов лигандов ядерных магнитных дипольных и электрических квадрупольных моментов, и, наконец, зеemanовское взаимодействие ядерного момента с внешним полем (которое может быть модифицировано наведенными электронными моментами — эквивалент «парамагнитному смещению»). В этой главе мы дадим довольно детальное, но не исчерпывающее рассмотрение соотношения между различными членами спинового гамильтониана и наблюдаемым спектром.

Начнем с электронного зеемановского члена и включим последовательно ряд других членов. Чтобы чрезмерно не усложнять расчет, мы, вообще говоря, будем предполагать наличие некоторой степени симметрии, считая, например, что главные оси « $g$ -тензора» и «тензора сверхтонкого взаимодействия» совпадают. В какой степени эти величины позволительно называть «тензорами», обсуждается в гл. 15; для простоты мы будем здесь использовать термин «тензор», опуская кавычки, но имея в виду мысленную оговорку. Например, для зеемановского взаимодействия электронов можно написать

$$\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} = \beta (g_{xx} H_x S_x + g_{yy} H_y S_y + g_{zz} H_z S_z + g_{xy} H_x S_y + g_{yx} H_y S_x + g_{yz} H_y S_z + g_{zy} H_z S_y + g_{zx} H_z S_x + g_{xz} H_x S_z).$$

Но если мы выберем такую систему координат, в которой оси  $x$ ,  $y$ ,  $z$  являются главными осями, то это выражение сведется к следующему:

$$\beta (g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z), \quad (3.1)$$

где для краткости написано  $g_x$  вместо  $g_{xx}$  и т. д.

## § 2. Влияние анизотропии $g$ -фактора

Чтобы выяснить поведение резонансного спектра при наличии анизотропии, рассмотрим сначала случай иона с анизотропным  $g$ -фактором, но без начального расщепления электронных уровней и без сверхтонкой структуры. Соответствующий спиновый гамильтониан содержит в этом случае только члены, даваемые выражением (3.1). Если поле  $\mathbf{H}$  направлено так, что имеет направляющие косинусы  $l$ ,  $m$ ,  $n$  относительно главных осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$   $g$ -тензора, то гамильтониан можно записать в виде

$$\mathcal{H} = \beta H (l g_x S_x + m g_y S_y + n g_z S_z). \quad (3.2)$$

Если бы  $g$ -фактор был изотропным, мы могли бы ввести новую систему координат  $x_e$ ,  $y_e$ ,  $z_e$  с осью  $z_e$ , параллельной полю  $\mathbf{H}$ , и гамильтониан свелся бы к виду (индексом штрих обозначены компоненты  $\mathbf{S}$  в новых осях)

$$\mathcal{H} = g\beta H (l S_x + m S_y + n S_z) = g\beta H S'_z, \quad (3.3)$$

где  $g = g_x = g_y = g_z$ . Энергетический спектр в этом случае представляет собой набор из  $(2S + 1)$  эквидистантных уровней с интервалом  $g\beta H$ , причем разрешены те переходы, при которых компонента  $S'_z$  меняется на единицу, так что для их наблюдения требуется квант

$$h\nu = g\beta H. \quad (3.4)$$

Когда имеется анизотропия, мы не можем исключить недиагональные элементы в матрице энергии преобразованием к новой системе координат с осью  $z_e$ , параллельной  $\mathbf{H}$ . Однако ясно, что наш гамильтониан можно записать в форме

$$\mathcal{H} = g\beta H (l'S_x + m'S_y + n'S_z),$$

где  $g'l' = g_x l$  и т. д. Если мы теперь положим  $l'^2 + m'^2 + n'^2 = 1$ , то гамильтониан будет таким же, как и для иона с фактором спектроскопического расщепления  $g$ , находящегося в поле  $\mathbf{H}$ , направляющие косинусы которого суть  $l'$ ,  $m'$ ,  $n'$ . Следовательно, уровни энергии будут совпадать с найденными выше, а условие резонанса будет задаваться уравнением (3.4), причем в силу нормировки фиктивных направляющих косинусов будем иметь

$$g^2 = l'^2 g_x^2 + m'^2 g_y^2 + n'^2 g_z^2. \quad (3.5)$$

По существу мы диагонализовали матрицу энергии переходом к новой системе координат, у которой ось  $z_e$  имеет направляющие косинусы  $l'$ ,  $m'$ ,  $n'$  относительно главных осей  $g$ -тензора  $x$ ,  $y$ ,  $z$ .

Вычисление вероятности перехода оказывается более сложным делом, чем для иона с изотропным  $g$ -фактором. В последнем случае можно выбрать ось  $z$  направленной вдоль постоянного магнитного поля  $\mathbf{H}$  и использовать анализ § 9 гл. 2, заменив  $\gamma\hbar$  на  $-g\beta$ . Тогда составляющие оператора в (2.56); например  $-l_1\mu_x$ , заменяются на  $l_1g\beta S_x$  и т. д. и для перехода  $M \leftrightarrow M - 1$  получаем вместо (2.57) следующее выражение:

$$\begin{aligned} |\mu_{M, M-1}|^2 &= \frac{1}{4} (l_1^2 + m_1^2) g^2 \beta^2 \langle M - 1 | S_- | M \rangle^2 = \\ &= \frac{1}{4} g_1^2 \beta^2 \langle M - 1 | S_- | M \rangle^2, \end{aligned} \quad (3.6)$$

где

$$g_1^2 = (l_1^2 + m_1^2) g^2. \quad (3.7)$$

Величина  $g_1$ , очевидно, имеет максимум, когда  $\mathbf{H}_1$  перпендикулярно  $\mathbf{H}$ ; тогда  $l_1^2 + m_1^2 = 1$  и  $g_1 = g$ .

Для анализа ситуации при наличии анизотропии предположим, что имеется линейно поляризованное осциллирующее поле  $H_1 \cos \omega t$  с направляющими косинусами  $l_1$ ,  $m_1$ ,  $n_1$  относительно главных осей  $g$ -тензора. Гамильтониан взаимодействия с переменным полем имеет вид

$$\mathcal{H}_1 = \beta (l_1 g_x S_x + m_1 g_y S_y + n_1 g_z S_z) H_1 \cos \omega t. \quad (3.8)$$

Его следует записать в системе координат  $x_e, y_e, z_e$ , в которой гамильтониан (3.2) является диагональным. Формально можно написать

$$\mathcal{H}_1 = \beta H_1 (g_{1x} S'_x + g_{1y} S'_y + g_{1z} S'_z) \cos \omega t, \quad (3.8a)$$

$$\mathcal{H}_1 = \beta H_1 \left\{ \frac{1}{2} (g_{1x} - i g_{1y}) S'_+ + \frac{1}{2} (g_{1x} + i g_{1y}) S'_- + g_{1z} S'_z \right\} \cos \omega t. \quad (3.8b)$$

Квадрат модуля матричного элемента для перехода  $M \leftrightarrow M - 1$  имеет вид

$$|\mu_{M, M-1}|^2 = \frac{1}{4} g_1^2 \beta^2 \langle M-1 | S'_- | M \rangle^2, \quad (3.9)$$

и после некоторых преобразований можно показать, что для  $g_1$  получается выражение, аналогичное приведенному выше (3.7), а именно

$$g_1^2 = (g_{1x})^2 + (g_{1y})^2, \quad (3.10)$$

$$g_1^2 = (l_1^2 g_x^2 + m_1^2 g_y^2 + n_1^2 g_z^2) - g^{-2} (l_1 l g_x^2 + m_1 m g_y^2 + n_1 n g_z^2)^2, \quad (3.10a)$$

где  $g$  дается выражением (3.5). Другая возможная форма такова:

$$g_1^2 g^2 = g_x^2 g_y^2 (l_1 m - l m_1)^2 + g_y^2 g_z^2 (m_1 n - m n_1)^2 + g_z^2 g_x^2 (n_1 l - n l_1)^2. \quad (3.10b)$$

Чтобы найти оптимальное направление  $\mathbf{H}_1$ , заметим, что, как следует из соотношения (3.10b), величина  $g_1$  обращается в нуль при  $l_1 = l, m_1 = m, n_1 = n$ , т. е. когда  $\mathbf{H}_1$  параллельно  $\mathbf{H}$  [это вытекает также из того факта, что (3.8) в этом случае можно преобразовать аналогично (3.3) к одному члену, содержащему только  $S'_z$ ]. Таким образом, мы заключаем, что  $\mathbf{H}_1$  должно быть перпендикулярно  $\mathbf{H}$ , чтобы давать максимальный эффект, поскольку компонента, параллельная  $\mathbf{H}$ , не вызывает переходов (это, вообще говоря, не означает, что коэффициент при  $H_1 S'_z$  тогда равен нулю). Величина  $g_1$  будет, однако, зависеть от ориентации  $\mathbf{H}_1$  в плоскости, нормальной к  $\mathbf{H}$ , так что будет иметься определенная ориентация  $\mathbf{H}_1$ , приводящая к наибольшей интенсивности.

Это поведение легче понять, если рассмотреть частный случай. Предположим, что  $\mathbf{H}$  лежит в плоскости  $y = 0$  и образует угол  $\theta$  с осью  $z$ . Мы считаем по-прежнему, что все  $g_x, g_y, g_z$  различны. Если же  $g_x = g_y = g_\perp$ , т. е. ось  $z$  является осью симметрии, мы всегда можем выбрать ось  $x$  таким образом, чтобы поле  $\mathbf{H}$  лежало в плоскости  $xz$ . Чтобы перейти к осям

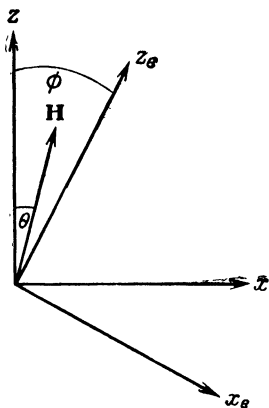


Фиг. 3.1. Поворот осей  $z_e, x_e$  относительно осей  $z, x$  на угол  $\phi$  вокруг оси  $y$ , где  $\operatorname{tg} \phi = (g_x/g_z) \operatorname{tg} \theta$ . Заметим, что  $z_e$  лежит в том же квадранте, что и  $\mathbf{H}$ , если  $g_x, g_z$  оба положительны.

$$S_z = S'_z \cos \phi - S'_x \sin \phi = (g_z/g) S'_z \cos \theta - (g_x/g) S'_x \sin \theta,$$

$$S_x = S'_z \sin \phi + S'_x \cos \phi = (g_x/g) S'_z \sin \theta + (g_z/g) S'_x \cos \theta,$$

$$S_y = S'_y.$$



$x_e, y_e, z_e$ , повернутым вокруг оси  $y$  на угол  $\phi$  (фиг. 3.1), нужно выполнить преобразование

$$\begin{aligned} S_z &= S'_z \cos \phi - S'_x \sin \phi, \\ S_x &= S'_z \sin \phi + S'_x \cos \phi. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \beta H (g_x S_x \sin \theta + g_z S_z \cos \theta) = \\ &= \beta H \{ S'_x (g_x \sin \theta \cos \phi - g_z \cos \theta \sin \phi) + \\ &\quad + S'_z (g_x \sin \theta \sin \phi + g_z \cos \theta \cos \phi) \}, \end{aligned} \quad (3.12)$$

и мы можем обратить коэффициент при  $S'_x$  в нуль, выбрав угол  $\phi$  таким, чтобы

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{g_x}{g_z} \operatorname{tg} \theta. \quad (3.13)$$

Если определить  $g$  как

$$g^2 = g_x^2 \sin^2 \theta + g_z^2 \cos^2 \theta, \quad (3.14)$$

что, очевидно, является частным случаем соотношения (3.5), то получим

$$\sin \phi = \frac{g_x}{g} \sin \theta, \quad \cos \phi = \frac{g_z}{g} \cos \theta, \quad (3.13a)$$

и гамильтониан принимает вид  $\mathcal{H} = g\beta H S'_z$ .

Предположим, теперь, что поле  $\mathbf{H}_1$  приложено в направлении, образующем угол  $\eta$  с осью  $y$ , а его проекция на плоскость  $xz$  образует угол  $\theta_1$  с осью  $z$ . Тогда  $\mathbf{H}_1$  имеет компоненты  $H_x = H_1 \sin \eta \sin \theta_1$ ,  $H_y = H_1 \cos \eta$  и  $H_z = H_1 \sin \eta \cos \theta_1$ . При

переходе к осям  $x_e, y_e, z_e$  гамильтониан взаимодействия с переменным полем принимает вид

$$\mathcal{H}_1 = \beta H_1 \cos \omega t \left\{ S'_x \frac{g_x g_z}{g} \sin \eta \sin (\theta_1 - \theta) + S'_y g_y \cos \eta + S'_z g^{-1} (g_x^2 \sin \theta \sin \theta_1 + g_z^2 \cos \theta \cos \theta_1) \sin \eta \right\}. \quad (3.15)$$

Отсюда находим, что величина  $g_1$  равна

$$g_1^2 = \left( \frac{g_x g_z}{g} \right)^2 \sin^2 \eta \sin^2 (\theta_1 - \theta) + g_y^2 \cos^2 \eta. \quad (3.16)$$

Из этого выражения следует, что наимыгоднейшее значение  $\theta_1$  равно  $\theta \pm \pi/2$ , т. е. осциллирующее поле должно лежать в плоскости, нормальной к  $\mathbf{H}$ . Наилучшее значение  $\eta$  тогда равно либо нулю, либо  $\pi/2$  в зависимости от того, больше или меньше  $|g_y|$ , чем  $|(g_x g_z/g)|$ . При аксиальной симметрии ( $g_x = g_y = g_z, g_z = g_{\parallel}$ ) это условие приводит к  $\eta = 0$ , если  $|g_{\perp}| > |g_{\parallel}|$  и  $\eta = \pi/2$ , если  $|g_{\perp}| < |g_{\parallel}|$ ; так как значение  $g$  всегда лежит между  $|g_{\parallel}|$  и  $|g_{\perp}|$ .

Заметим, что если  $g_x = g_y = 0$ , то  $\theta_1 = 0$ , и это означает, что нет разрешенных переходов.

#### Определение знака $g$ -фактора

Хотя  $g$ -фактор свободного иона положителен, знаки главных значений  $g$ -тензора в спиновом гамильтониане, использующем эффективный спин, априори неизвестны, и возникает вопрос, в какой мере их можно определить экспериментально? Спектр не изменяется, если сменить направление  $\mathbf{H}$  на обратное, а обращение  $\mathbf{H}_1$  эквивалентно просто изменению фазы, когда  $\mathbf{H}_1$  линейно поляризовано. Однако, пользуясь излучением, поляризованным по кругу, можно получить информацию о знаках, если сравнить относительные интенсивности некоторого перехода, наблюдаемого при правом и левом вращениях. Обсудим это на примере рассмотренного выше случая, когда  $\mathbf{H}$  лежит в плоскости  $xz$  под углом  $\theta$  к оси  $z$ .

Гамильтониан взаимодействия с переменным полем в случае, когда поле  $\mathbf{H}_1$  (перпендикулярное  $\mathbf{H}$ ) вращается вправо относительно  $\mathbf{H}$ , имеет вид

$$\mathcal{H} = \beta H_1 \{ (+ g_x S_x \cos \theta - g_z S_z \sin \theta) \cos \omega t + g_y S_y \sin \omega t \}. \quad (3.17)$$

(Если изменить знак  $\omega$ , то учтем поле, вращающееся в противоположную сторону.) При переходе к координатам  $x_e, y_e, z_e$ , где зеемановская статическая энергия диагональна, гамильто-

ниан взаимодействия с переменным полем принимает вид [используем соотношения (3.11), (3.13а) и  $S'_\pm = S'_x \pm iS'_y$ ]

$$\mathcal{H} = \frac{1}{4} \beta H_1 \left[ S'_+ \left\{ \left( \frac{g_x g_z}{g} - g_y \right) e^{i\omega t} + \left( \frac{g_x g_z}{g} + g_y \right) e^{-i\omega t} \right\} + S'_- \left\{ \left( \frac{g_x g_z}{g} + g_y \right) e^{i\omega t} + \left( \frac{g_x g_z}{g} - g_y \right) e^{-i\omega t} \right\} + S'_z \left\{ \left( \frac{g_x^2 - g_z^2}{g} \right) \sin 2\theta (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \right\} \right]. \quad (3.18)$$

Теперь предположим, что величина  $g$  всегда положительна, и тем самым снимем неопределенность знака, вытекающую из соотношений (3.5) и (3.14). (Если либо  $g_x$ , либо  $g_z$  или оба сразу имеют отрицательные знаки, то это означает, что ось  $z_e$  на фиг. 3.1 лежит в другом квадранте, нежели  $\mathbf{H}$ .) Из этого следует, что уровень с  $S'_z = M$  лежит выше, чем уровень с  $M - 1$ , и вычисляя интенсивность перехода между этими двумя уровнями методами, изложенными в § 3 гл. 2, найдем, что она пропорциональна  $\{(g_x, g_z/g) + g_y\}^2$  для излучения, поляризованного по кругу вправо относительно  $\mathbf{H}$ , и пропорциональна  $\{(g_x g_z/g) - g_y\}^2$  для левополяризованного излучения. Поскольку  $g$  считается всегда положительным, то экспериментальное исследование случая наибольшей интенсивности дает знак  $g_x g_z$  относительно  $g_y$ , т. е. позволяет определить, является ли величина  $(g_x g_y g_z)$  положительной или отрицательной. В § 6 гл. 15 (т. 2) будет показано, что эта величина является инвариантом.

### § 3. Мультипольная тонкая структура

Если спин больше  $1/2$ , может появиться дополнительное расщепление уровней энергии, обусловленное косвенным влиянием кристаллического поля. Его можно описать, если добавить к спиновому гамильтониану члены, содержащие более высокие степени  $S_x$ ,  $S_y$ ,  $S_z$ . Удобно группировать эти члены в такие комбинации спиновых операторов, каждая из которых эквивалентна комбинации сферических гармоник. Это дает то преимущество, что необходимый спиновый гамильтониан вообще может быть написан без детальных расчетов, поскольку он должен отражать симметрию кристаллического поля. Если, например, поле имеет тригональную симметрию, то необходимо включить только спиновые операторы, соответствующие сферическим гармоникам, для которых тригональная ось является осью вращения третьего или шестого порядка. Далее, число спиновых операторов ограничено более общим требованием,

что спиновые операторы нечетной степени должны быть исключены, поскольку они не инвариантны относительно обращения времени. Также следует опустить операторы степени выше  $2S$ , поскольку они имеют нулевые матричные элементы; таким образом, если  $S = 1$  или  $S = 3/2$ , необходимы квадратичные члены, для  $S \geq 2$  нужно включать члены четвертой степени, а для  $S \geq 3$  — члены шестой степени. В общем виде спиновый гамильтониан (в отсутствие сверхтонкой структуры) можно записать так:

$$\mathcal{H} = \beta(\mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}) + \sum_{k, q} B_k^q O_k^q, \quad (3.19)$$

где  $O_k^q$  — спиновый оператор. Наиболее важные операторы-эквиваленты, записанные через оператор углового момента  $J$ , приведены в табл. 16 (т. 2); аналогичные выражения, но в которых  $J$  заменено на  $S$ , требуются для (3.19).

Использование спиновых операторов в такой форме дает некоторые преимущества. Матричные элементы этих операторов протабулированы, они являются диагональными для операторов с  $q = 0$  и недиагональными для операторов с  $q \neq 0$ . Следовательно, если сильное магнитное поле параллельно оси  $z$  спиновых операторов, то для расчетов в первом порядке теории возмущений потребуются только матричные элементы операторов с  $q = 0$ . Если магнитное поле приложено в другом направлении, то иногда удобно, используя стандартные формулы для поворота осей сферических гармоник, перейти к системе координат, где  $\mathbf{H}$  снова является полярной осью. Это означает, что соответствующие комбинации сферических гармоник можно преобразовать к новым осям, после чего можно написать новый набор спиновых операторов в соответствии с новой комбинацией сферических гармоник (см., например, [2, 3]). (При этой процедуре следует помнить, что сферические гармоники имеют нормирующий коэффициент, который, к сожалению, не включается систематически в спиновые операторы.) Тогда в случае сильного магнитного поля спектр определяется новым набором коэффициентов при операторах  $O_k^0$ , которые, конечно, известным образом связаны с первоначальным набором коэффициентов  $B_k^q$ . Таким образом, наблюдая спектр при различных углах, можно определить все коэффициенты  $B_k^q$ .

В случае, когда в спиновом гамильтониане фигурирует набор спиновых операторов различной мультиплетности, возможна, вообще говоря, не единственная интерпретация спектра в зависимости от того, с какими разрешенными переходами сопоставлять наблюдаемые линии. Однако тот факт, что различные переходы имеют разные интенсивности, существенно помогает при идентификации. Например, в сильном магнитном

поле (зеemanовская энергия много больше энергии мультиплетей) главными разрешенными переходами являются переходы с  $\Delta M = \pm 1$ , и интенсивность перехода  $M \leftrightarrow M - 1$  пропорциональна  $S(S + 1) - M(M - 1)$ .

Если измерена угловая зависимость положения спектральных линий, то можно определить как *относительный* знак коэффициентов  $B_k^q$ , так и их величину. Однако имеется неопределенность относительно общего знака, которая появляется следующим образом. Изменение направления времени на обратное («обращение времени») является операцией, которая не изменяет спектр эрмитового оператора, поскольку, как показано в гл. 15, обращение времени является антиунитарным оператором. Однако при такой операции компоненты спина  $S_x$ ,  $S_y$ ,  $S_z$  изменяют свой знак и гамильтониан (3.19), у которого все индексы  $k$  четные, принимает вид

$$\mathcal{H}' = -\beta(\mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}) + \sum_{k,q} B_k^q O_k^q. \quad (3.19a)$$

Гамильтониан (3.19a) должен иметь тот же спектр энергий, что и (3.19), а поскольку в экспериментах по резонансу измеряются только разности энергий, то (3.19a) должен давать тот же *резонансный* спектр, что и

$$-\mathcal{H}' = \beta(\mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}) - \sum_{k,q} B_k^q O_k^q. \quad (3.19б)$$

Сравнение (3.19) с выражением (3.19б), которое отличается изменением знака у всех  $B_k^q$ , но отвечает тому же резонансному спектру, показывает, что абсолютные знаки  $B_k^q$  остаются неопределенными.

Эту неопределенность можно устранить, если следить за относительными интенсивностями различных линий при понижении температуры вплоть до температур, когда величина  $kT$  сравнима с полным расщеплением уровней энергии. Заселенность нижних уровней будет увеличиваться при одновременном уменьшении заселенности верхних уровней, и вероятность перехода между нижними уровнями будет заметно выигрывать по сравнению с вероятностями переходов между верхними уровнями, что дает возможность определить порядок уровней. Из этой информации можно найти абсолютный знак коэффициентов у спиновых операторов; пример рассмотрен в § 6 этой главы.

#### § 4. Тонкая структура в кубических полях ( $S = 5/2$ , $S = 7/2$ )

Наиболее высокое вырождение, допускаемое кристаллическим полем даже кубической симметрии, обычно бывает только четырехкратным, и ему соответствует эффективный спин  $S = 3/2$ . Поэтому спектры магнитного резонанса, отвечающие спину

$S \geq 2$ , наблюдаются, как правило, только у ионов с наполовину заполненными электронными оболочками, когда свободный ион находится в  $S$ -состоянии, а уровень его в твердом теле слабо расщепляется кристаллическим полем в высоких порядках теории возмущений. Примеры:  $3d^5$ ,  ${}^6S_{5/2}$  ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) и  $4f^7$ ,  $5f^7$ ,  ${}^8S_{7/2}$  ( $Eu^{2+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ). В этих случаях  $g$ -фактор изотропен и очень близок к чисто спиновому значению; наибольший интерес представляет случай кубической симметрии.

Формулы для  $S = 5/2$

Потенциал, обладающий кубической симметрией, удовлетворяющий уравнению Лапласа и содержащий только члены в четвертых степенях, в декартовых координатах имеет вид

$$x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4. \quad (3.20)$$

Его оператор-эквивалент есть

$$\frac{a}{6} \left\{ S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - \frac{1}{5} S(S+1)(3S^2 + 3S - 1) \right\}. \quad (3.21)$$

Коэффициент  $a$  совпадает с тем, который фигурирует в ранних работах по парамагнитным солям со спином  $S = 5/2$ .

Оператор кубической симметрии, содержащий четвертые степени, можно записать через операторы-эквиваленты, приведенные в табл. 16 (т. 2), в следующем виде:

$$B_4 \{O_4^0 + 5O_4^4\} = \quad (3.22a)$$

$$= -\frac{2}{5} B_4 \{O_4^0 + 20\sqrt{2}O_4^3\}; \quad (3.22б)$$

первое выражение относится к осям четвертого порядка, а второе — к осям третьего порядка. Связь между этими и предыдущей формами потенциала выражается соотношением

$$a = 120B_4.$$

Матричные элементы спиновых операторов приведены в табл. 17 (т. 2). Как (3.22a), так и (3.22б) имеют по одному недиагональному элементу, так что уровни энергии определяются из уравнений второго порядка. Матричные элементы зеемановского взаимодействия диагональны, если мы выберем направление магнитного поля за ось  $z$ , а если магнитное поле направлено вдоль оси четвертого или третьего порядка, мы снова будем иметь только один недиагональный матричный элемент энергии кубического поля, если воспользуемся операторами, «полярная» ось которых совпадает с направлением  $H$ . Матрицы энергии, уровни энергии и состояния приведены в табл. 3.1 и 3.2.

ТАБЛИЦА 3.1

Уровни энергии и спиновые состояния для  $S \cong 5/2$  в поле кубической симметрии и магнитном поле, направленном вдоль оси четвертого порядка

$$\mathcal{H} = g\beta H S_z + \frac{a}{120} \{O_4^0 + 5O_4^4\} \quad (3.22в)$$

Матрица энергии

$$\begin{array}{l} \pm \frac{5}{2} \left| \begin{array}{cc} \pm \frac{5}{2} g\beta H + \frac{1}{2} a & \frac{1}{2} \sqrt{5} a \\ \mp \frac{3}{2} & \mp \frac{3}{2} g\beta H - \frac{3}{2} a \end{array} \right| \\ \pm \frac{1}{2} \left| \begin{array}{c} \pm \frac{1}{2} g\beta H + a \end{array} \right| \end{array}$$

Состояния

Уровни энергии

$$\begin{array}{l} \cos \alpha \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle + \sin \alpha \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle \quad \frac{1}{2} (\pm g\beta H - a) + \left\{ (a \pm 2g\beta H)^2 + \frac{5a^2}{4} \right\}^{1/2} \\ \sin \alpha \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle - \cos \alpha \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle \quad \frac{1}{2} (\pm g\beta H - a) - \left\{ (a \pm 2g\beta H)^2 + \frac{5a^2}{4} \right\}^{1/2} \\ \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle \quad \pm \frac{1}{2} g\beta H + a \end{array}$$

Примечание. Здесь для верхнего знака следует брать  $\operatorname{tg} 2\alpha = \sqrt{5} a / (2a + 4g\beta H)$ , а для нижнего  $\operatorname{tg} 2\alpha = \sqrt{5} a / (2a - 4g\beta H)$ .

В нулевом магнитном поле система уровней состоит из квартета с энергией  $+a$  и дублета с энергией  $-2a$ ; они являются четырехкратным  $\Gamma_8$  и двукратным  $\Gamma_7$  уровнями, на которые расщепляется уровень с угловым моментом  $5/2$  в кубическом поле [§ 4 гл. 14 (т. 2)]. Далее найдем состояния системы в нулевом поле, с их помощью рассчитаем эффект первого порядка от слабого зеемановского поля, когда магнитное поле лежит вдоль оси четвертого или третьего порядка. Полный набор выражений, включающий эффект Зеемана второго порядка в слабых полях ( $g\beta H \ll a$ ) при произвольном направлении магнитного поля, получен Кронигом и Баукампом [4].

### Эффект Зеемана в слабом поле ( $g\beta H \ll a$ )

Рассмотрим сначала дублет  $\Gamma_7$  с энергией  $-2a$ . Состояния, относящиеся к осям четвертого и третьего порядков, а также уровни энергии в слабом поле, направленном вдоль этих же осей, приведены в табл. 3.3. Мы видим, что зеемановские расщепления одинаковы, направлено ли поле вдоль оси четвертого

порядка или третьего; действительно, дублет  $\Gamma_7$  имеет изотропный  $g$ -фактор, как и следовало ожидать для дублета в кубическом поле. Если описать дублет спиновым гамильтонианом с эффективным спином  $\tilde{S} = 1/2$ , то мы должны отождествить состояние  $\tilde{S}_z = +1/2$  с состоянием на верхней строке, а состояние  $\tilde{S}_z = -1/2$  с состоянием на нижней строке, поскольку, чтобы перейти от первого состояния ко второму, в одном представлении нам потребуется оператор  $\tilde{S}_-$ , а в другом —  $\tilde{S}_+$ . Это означает, что эффективный  $g$ -фактор в случае эффекта Зеемана в слабом поле (и, следовательно, в представлении  $\tilde{S} = 1/2$ ) равен  $-5/3g$ ; это простой пример случая, когда эффективный  $g$ -фактор оказывается отрицательным.

ТАБЛИЦА 3.2

Уровни энергии и спиновые состояния для  $S = 5/2$  в поле кубической симметрии и магнитном поле, направленном вдоль оси третьего порядка

$$\mathcal{H} = g\beta HS_z - \left(\frac{a}{180}\right) \left\{ O_4^0 + 20\sqrt{2} O_4^3 \right\} \quad (3.22\Gamma)$$

Матрица энергии

$$\begin{array}{l} \pm \frac{5}{2} \left| \begin{array}{cc} \pm \frac{5}{2} g\beta H - \frac{1}{3} a & \mp \frac{1}{3} \sqrt{20} a \\ \mp \frac{1}{2} & \mp \frac{1}{2} g\beta H - \frac{2}{3} a \end{array} \right| \\ \pm \frac{3}{2} \left| \begin{array}{c} \pm \frac{3}{2} g\beta H + a \end{array} \right| \end{array}$$

Состояния

Уровни энергии

$$\begin{array}{l} \cos \alpha \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle + \sin \alpha \left| \mp \frac{1}{2} \right\rangle \\ \sin \alpha \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle - \cos \alpha \left| \mp \frac{1}{2} \right\rangle \\ \left| \pm \frac{3}{2} \right\rangle \end{array} \quad \begin{array}{l} \pm g\beta H - \frac{1}{2} a + \frac{1}{6} \{(a \pm 9g\beta H)^2 + 80a^2\}^{1/2} \\ \pm g\beta H - \frac{1}{2} a - \frac{1}{6} \{(a \pm 9g\beta H)^2 + 80a^2\}^{1/2} \\ \pm \frac{3}{2} g\beta H + a \end{array}$$

Примечание. Здесь для верхнего знака следует брать  $\operatorname{tg} 2\alpha = -\sqrt{80} a/(a + 9g\beta H)$ , а для нижнего знака  $\operatorname{tg} 2\alpha = \sqrt{80} a/(a - 9g\beta H)$ .

Рассмотрим теперь квартет  $\Gamma_8$  с энергией  $+a$ . Необычное поведение этого квартета будет рассматриваться в общем виде в гл. 18, где показано, что совокупность четырех состояний можно описать спиновым гамильтонианом вида

$$\mathcal{H} = g'\beta (H_x \tilde{S}_x + H_y \tilde{S}_y + H_z \tilde{S}_z) + g''\beta (H_x \tilde{S}_x^3 + H_y \tilde{S}_y^3 + H_z \tilde{S}_z^3), \quad (3.22\Delta)$$



где  $S = 3/2$ . Зеемановское взаимодействие, записанное в такой форме, соответствует частному случаю обобщенного вектора  $V$ , рассматриваемого в гл. 18, причем матричные элементы  $V_z$  имеют вид

$$\left\langle +\frac{3}{2} \left| V_z \right| +\frac{3}{2} \right\rangle = -\left\langle -\frac{3}{2} \left| V_z \right| -\frac{3}{2} \right\rangle = P = \beta H_z \left( \frac{3}{2} g' + \frac{27}{8} g'' \right),$$

$$\left\langle +\frac{1}{2} \left| V_z \right| +\frac{1}{2} \right\rangle = -\left\langle -\frac{1}{2} \left| V_z \right| -\frac{1}{2} \right\rangle = Q = \beta H_z \left( \frac{1}{2} g' + \frac{1}{8} g'' \right).$$

Здесь оси  $x, y, z$  являются осями куба четвертого порядка, так что матричные элементы  $V_z$  определяют величину зеемановского взаимодействия в случае слабого поля  $g\beta H \ll a$ , когда поле направлено вдоль одной из осей четвертого порядка.

ТАБЛИЦА 3.3

Уровни энергии и спиновые состояния для  $S = 5/2$ , дублет  $\Gamma_7$  в слабом магнитном поле ( $g\beta H \ll a$ )

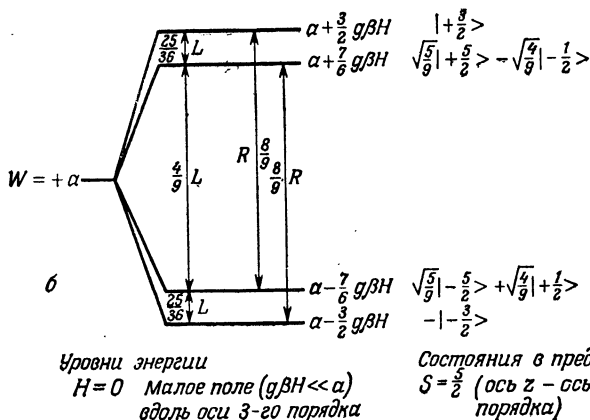
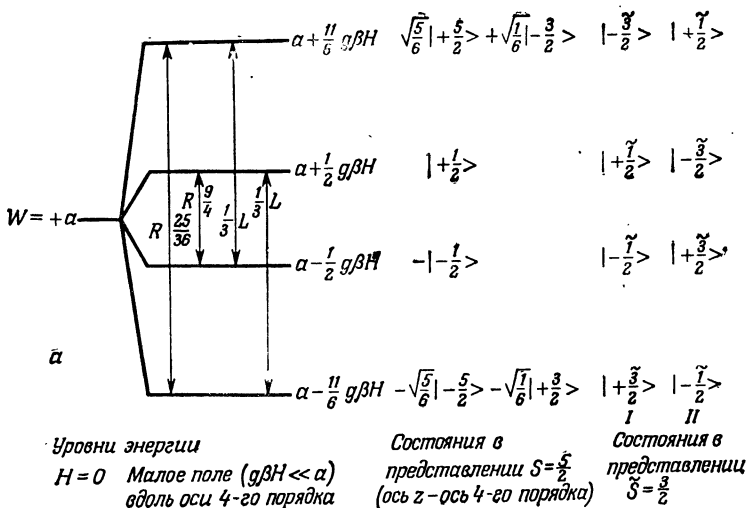
Состояния (ось четвертого порядка)	Энергия	Состояния (ось третьего порядка)
$\sqrt{\frac{1}{6}} \left  +\frac{5}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}} \left  -\frac{3}{2} \right\rangle$	$-2a - \frac{5}{6} g\beta H$	$\sqrt{\frac{4}{9}} \left  -\frac{5}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{5}{9}} \left  +\frac{1}{2} \right\rangle$
$\sqrt{\frac{1}{6}} \left  -\frac{5}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}} \left  +\frac{3}{2} \right\rangle$	$-2a + \frac{5}{6} g\beta H$	$\sqrt{\frac{4}{9}} \left  +\frac{5}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{5}{9}} \left  -\frac{1}{2} \right\rangle$

Уровни энергии квартета  $\Gamma_8$  спина  $S = 5/2$  и состояния, полученные из выражений (3.22в), для этого случая показаны на фиг. 3.2, а. Эти состояния можно отождествить с четырьмя состояниями эффективного спина  $S = 3/2$  двумя способами, как показано на диаграмме. Для этого необходимо, чтобы

$$P = -\frac{11}{6} g\beta H, Q = +\frac{1}{2} g\beta H \text{ либо } P = -\frac{1}{2} g\beta H, Q = +\frac{11}{6} g\beta H,$$

где  $g$  является, конечно, параметром уравнения (3.22в), но не является ни одним из параметров в уравнении (3.22д):

Зеемановское взаимодействие анизотропно; его величину при произвольном направлении магнитного поля можно найти либо из (18.30) (т. 2), либо из выражений, полученных Кронигом и Баукампом. Для частного случая поля, направленного вдоль оси третьего порядка, уровни энергии показаны на фиг. 3.2, б, где приведены также состояния, вычисленные из (3.22г), причем ось третьего порядка принята за ось  $z$  или полярную ось. Легко проверить, что зеемановские расщепления совпадают с вычисленными из (18.36) (т. 2).



Фиг. 3.2 Уровни энергии в слабом магнитном поле.

$\alpha$  - уровни энергии в слабом магнитном поле вдоль оси четвертого порядка в случае кванта  $\Gamma_8$  со спином  $S = \frac{1}{2}$  в сильном кубическом кристаллическом поле. Для состояний возможны два представления в терминах  $\tilde{S} = \frac{3}{2}$ ; согласно выражению (18.16), выбор, обозначенный выше индексом (I), требует  $P = -\frac{11}{6}g\beta H$ ,  $Q = +\frac{1}{2}g\beta H$ , тогда как для (II) требуется  $P = -\frac{1}{2}g\beta H$ ,  $Q = +\frac{11}{6}g\beta H$ . Символ  $R$  указывает на то, что переход наблюдается при правосторонней поляризации, а  $L$  - при левосторонней поляризации, если пользоваться излучением, поляризованным по кругу. Числа обозначают относительные интенсивности.

$\beta$  - уровни энергии в слабом магнитном поле вдоль оси третьего порядка в случае кванта  $\Gamma_8$  со спином  $S = \frac{3}{2}$  в сильном кубическом кристаллическом поле. Символы  $R$ ,  $L$  указывают, нужна ли правосторонняя или левосторонняя поляризация, если пользоваться излучением, поляризованным по кругу. Числа обозначают относительные интенсивности. Зеемановские расщепления совпадают с вычисленными из (18.36) (т. 2), если использовать любой из приведенных выше наборов значений  $P$ ,  $Q$ .

Если пользоваться поляризованным по кругу излучением, то одни из переходов наблюдаются при правой поляризации, другие — при левой. На языке состояний спина  $S = 5/2$  все переходы являются переходами типа  $\Delta M = \pm 1$ , т. е. они разрешены (как и следовало ожидать) между уровнями, состояния которых имеют значения  $S_z$ , отличающиеся на единицу. Правило поляризации можно сформулировать следующим образом: при переходах типа  $M \leftrightarrow M - 1$  требуется правая поляризация, если уровень  $M - 1$  лежит ниже уровня  $M$ , и левая поляризация, если он лежит выше. Правила поляризации и относительные интенсивности показаны на фиг. 3.2, а и б.

*Эффект Зеемана в сильном поле ( $g\beta H \gg a$ )*

Вычисленные во втором порядке теории возмущений уровни энергии в сильном магнитном поле с направляющими косинусами  $l, m, n$  (см. также [4]) приведены в табл. 3.4, а главные переходы в табл. 3.5. В этих таблицах  $p = 1 - 5(l^2m^2 + m^2n^2 + l^2n^2)$ ; квантовые числа, обозначающие состояния, и относительные интенсивности переходов, являются точными только в предельном случае очень сильного поля ( $a/g\beta H$ )  $\rightarrow 0$ .

ТАБЛИЦА 3.4

Уровни энергии для  $S = 5/2$  в кубическом поле и сильном магнитном поле  $H$ , имеющем направляющие косинусы  $l, m, n$  относительно оси четвертого порядка

Состояния	Уровни энергии
$\pm \frac{5}{2}$	$\pm \frac{5}{2} g\beta H + \frac{1}{2} pa \pm (212 - 24p - 113p^2) \frac{a^2}{240g\beta H}$
$\pm \frac{3}{2}$	$\pm \frac{3}{2} g\beta H - \frac{3}{2} pa \pm (12 + 8p - 15p^2) \frac{a^2}{16g\beta H}$
$\pm \frac{1}{2}$	$\pm \frac{1}{2} g\beta H + pa \pm (-2 - 3p + 5p^2) \frac{a^2}{3g\beta H}$

При достаточно сильном поле, когда можно пренебречь членами порядка  $a^2/g\beta H$ , резонансный спектр состоит из пяти линий, у которых  $\Delta M = \pm 1$ . Их относительные интенсивности определяются квадратом матричного элемента, который для перехода  $M \leftrightarrow M - 1$  равен  $S(S + 1) - M(M - 1)$ . Линии образуют симметричную группу, как показано на фиг. 3.3, а; спектр сохраняет форму при любых ориентациях  $H$ , но смещения боковых линий, которые зависят от величины  $p$ , меняются.

Они зависят от углов так же, как и кубический потенциал, поскольку  $p$  можно представить в виде

$$\frac{2}{5} p = l^4 + m^4 + n^4 - \frac{3}{5}.$$

Экстремальные значения  $p$  равны  $+1$  для направления  $\langle 100 \rangle$ ,  $-2/3$  для  $\langle 111 \rangle$  и  $-1/4$  для  $\langle 011 \rangle$ . В наиболее важных плоскостях  $p$  изменяется следующим образом:

плоскость  $\{111\}$ :  $p = -\frac{1}{4}$  (инвариант).

плоскость  $\{001\}$ :  $p = 1 - \frac{5}{4} \sin^2 2\theta$ ,  $\theta = 0$  вдоль оси  $\langle 100 \rangle$ ,

плоскость  $\{01\bar{1}\}$ :  $p = 1 - 5 \sin^2 \theta + \frac{15}{4} \sin^4 \theta$ ,  $\theta = 0$  вдоль оси  $\langle 100 \rangle$ .

Последняя плоскость особенно важна, поскольку она содержит оси  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 011 \rangle$ .

ТАБЛИЦА 3.5

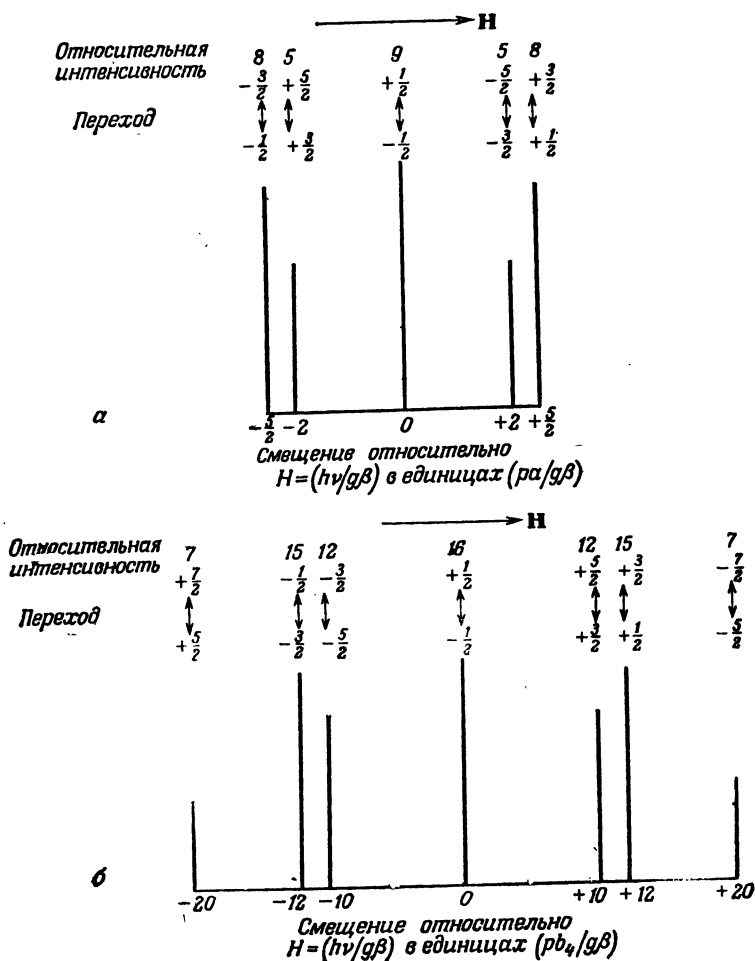
Резонансные переходы ( $\Delta M = +1$ ) и приближенные относительные интенсивности для  $S = 5/2$  в кубическом поле и сильном магнитном поле ( $g\beta H \gg a$ )

Переход	Положение	Относительная интенсивность
$+\frac{5}{2} \leftrightarrow +\frac{3}{2}$	$h\nu = g\beta H + 2pa + (2 - 9p + 7p^2) \frac{a^2}{15g\beta H}$	5
$+\frac{3}{2} \leftrightarrow +\frac{1}{2}$	$g\beta H - \frac{5}{2} pa + (68 + 72p - 125p^2) \frac{a^2}{48g\beta H}$	8
$+\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$	$g\beta H + (-2 - 3p + 5p^2) \frac{2a^2}{3g\beta H}$	9
$-\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{3}{2}$	$g\beta H + \frac{5}{2} pa + (68 + 72p - 125p^2) \frac{a^2}{48g\beta H}$	8
$-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{5}{2}$	$g\beta H - 2pa + (2 - 9p + 7p^2) \frac{a^2}{15g\beta H}$	5

Формулы для  $S = 7/2$

Для ионов с  $S \geq 3$  в потенциале кристаллического поля следует учитывать члены шестой степени. Полный оператор-эквивалент в случае кубической симметрии имеет вид

$$B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6(O_6^0 - 21O_6^4) = -\frac{2}{3} B_4(O_4^0 + 20\sqrt{2} O_4^3) + \frac{16}{9} B_6\left(O_6^0 - \frac{35}{\sqrt{8}} O_6^3 + \frac{77}{8} O_6^6\right), \quad (3.23)$$



Ф и г. 3.3. а — спектр для спина  $S = 5/2$  в кубическом поле и сильном магнитном поле; б — спектр для спина  $S = 7/2$  в кубическом поле, включающем только четвертые степени, и в сильном магнитном поле.

В обоих случаях предполагается, что частота постоянна, а поле изменяется.

где первое выражение относится к осям четвертого порядка, а второе — к осям третьего порядка. В наиболее общем виде рассмотрен случай  $S = 7/2$  для ионов с конфигурацией  $f^7$ . Замкнутые формулы для уровней энергии можно получить, если только магнитное поле направлено вдоль одной из осей  $\langle 001 \rangle$  (табл. 3.6).

ТАБЛИЦА 3.6

Уровни энергии и спиновые состояния для  $S = 7/2$  в кубическом поле и магнитном поле  $H$  вдоль оси  $(001)$

Состояния	Уровни
$\cos \alpha \left  \pm \frac{7}{2} \right\rangle + \sin \alpha \left  \mp \frac{1}{2} \right\rangle$	$\pm \frac{3}{2} g\beta H + 8b_4 - 2b_6 +$ $+ \{(\pm 2g\beta H - b_4 + 3b_6)^2 + 35(b_4 - 3b_6)^2\}^{1/2}$
$\sin \alpha \left  \pm \frac{7}{2} \right\rangle - \cos \alpha \left  \mp \frac{1}{2} \right\rangle$	$\pm \frac{3}{2} g\beta H + 8b_4 - 2b_6 -$ $- \{(\pm 2g\beta H - b_4 + 3b_6)^2 + 35(b_4 - 3b_6)^2\}^{1/2}$
$\cos \beta \left  \pm \frac{5}{2} \right\rangle + \sin \beta \left  \mp \frac{3}{2} \right\rangle$	$\pm \frac{1}{2} g\beta H - 8b_4 + 2b_6 +$ $+ \{(\pm 2g\beta H - 5b_4 - 7b_6)^2 + 3(5b_4 + 7b_6)^2\}^{1/2}$
$\sin \beta \left  \pm \frac{5}{2} \right\rangle - \cos \beta \left  \mp \frac{3}{2} \right\rangle$	$\pm \frac{1}{2} g\beta H - 8b_4 + 2b_6 -$ $- \{(\pm 2g\beta H - 5b_4 - 7b_6)^2 + 3(5b_4 + 7b_6)^2\}^{1/2}$

Примечание. Здесь использованы обозначения  $b_4 = 60B_4$ ,  $b_6 = 1260B_6$ ; величины  $\alpha$  и  $\beta$  определяются соотношениями

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{\sqrt{35}(b_4 - 3b_6)}{\pm 2g\beta H - b_4 + 3b_6}$$

$$\operatorname{tg} 2\beta = \frac{\sqrt{3}(5b_4 + 7b_6)}{\pm 2g\beta H - 5b_4 - 7b_6}$$

Эти результаты показывают, что величины  $\alpha$ ,  $\beta$  при  $H = 0$  не зависят от  $b_4$ ,  $b_6$ , так что состояния определены однозначно. В кубическом поле уровень с  $S = 7/2$  расщепляется на два дублета  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_7$  и кватреть  $\Gamma_8$ ; поскольку они встречаются только однажды, состояния не зависят от параметров кубического поля. Уровни энергии в слабом поле, параллельном оси четвертого порядка, и состояния в нулевом поле приведены в табл. 3.7.

Наиболее общие выражения для уровней энергии при произвольном направлении магнитного поля в случае сильного и слабого магнитных полей получены в виде разложения в ряд Лакруа [5]. Последний, как и Лоу [6], применил другие обозначения, связь которых с использованными здесь можно получить, если сравнить формулы для уровней энергии в нулевом магнитном поле (табл. 3.8). В сильных магнитных полях разрешены только переходы с  $\Delta M = \pm 1$  и состояния достаточно хорошо определяются одним значением  $M$ , где  $M$  — проекция углового

ТАБЛИЦА 3.7

Уровни энергии и спиновые состояния для  $S = 7/2$  в кубическом поле и слабом магнитном поле  $H$  вдоль оси  $\langle 001 \rangle$

Состояния	Уровни энергии
$\Gamma_6 \sqrt{\frac{5}{12}} \left  \pm \frac{7}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{7}{12}} \left  \mp \frac{1}{2} \right\rangle$	$14b_4 - 20b_6 \pm \frac{7}{6} g\beta H$
$\Gamma_7 \sqrt{\frac{3}{4}} \left  \pm \frac{5}{2} \right\rangle - \frac{1}{2} \left  \mp \frac{3}{2} \right\rangle$	$-18b_4 - 12b_6 \pm \frac{3}{2} g\beta H$
$\Gamma_8 \left\{ \begin{array}{l} \sqrt{\frac{7}{12}} \left  \pm \frac{7}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{5}{12}} \left  \mp \frac{1}{2} \right\rangle \\ \frac{1}{2} \left  \pm \frac{5}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{3}{4}} \left  \mp \frac{3}{2} \right\rangle \end{array} \right.$	$2b_4 + 16b_6 \pm \frac{11}{6} g\beta H$
	$2b_4 + 16b_6 \mp \frac{1}{2} g\beta H$

Примечание. Для этого квартета  $\Gamma_8$  значения  $P, Q$  те же самые, что и для квартета  $\Gamma_8$  спина  $S = 5/2$ .

момента на направление магнитного поля. Имеются семь разрешенных переходов, положение и относительные интенсивности которых даны в табл. 39. Здесь снова использованы обозначения  $b_4 = 60 B_4, b_6 = 1260 B_6; p$  определяется так же, как и для  $S = 5/2$ , а  $q$  имеет эквивалентное выражение для шестой степени:

$$q = \frac{21}{2} \left\{ 11l^2m^2n^2 - (l^2m^2 + m^2n^2 + n^2l^2) + \frac{2}{21} \right\},$$

его угловая зависимость совпадает с зависимостью шестых степеней кубического потенциала

$$11x^2y^2z^2 - (x^2y^2 + y^2z^2 + z^2x^2) r^2 + \frac{2r^6}{21}.$$

Значения  $q$  для направлений  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$  равны соответственно  $+1, +16/9$ . В плоскости  $\{111\}$

$$q = \frac{77}{72} \cos 6\theta - \frac{5}{9},$$

ТАБЛИЦА 3.8

Сравнение обозначений для  $S = 7/2$  в кубическом поле

	Обозначения, используемые в данной книге	Обозначения Лакруа	Обозначения Лоу
Дублет $\Gamma_6$	$32b_4 - 8b_6$	$(8 + \epsilon) \delta$	$8c - 2d$
Квартет $\Gamma_8$	$20b_4 + 28b_6$	$5\delta$	$5c + 7d$
Дублет $\Gamma_7$	0	0	0

где  $\theta$  измеряется относительно  $\langle 11\bar{2} \rangle$ . Поскольку в этой плоскости  $\rho$  является инвариантом, равным  $-1/4$ , член при шестых степенях можно измерить непосредственно, если вращать  $\mathbf{H}$  в плоскости  $\{111\}$ . Эти результаты также вытекают из (3.23), поскольку  $O_4^3$  и  $O_6^3$  оба имеют в этой плоскости среднее значение, равное нулю, а если (3.23) повернуть на  $90^\circ$  [формула (5.78), (5.79)], то получим для диагональной части выражение

$$-\frac{1}{4} B_4 O_4^0 + B_6 O_6^0 \left( \frac{77}{72} \cos 6\theta - \frac{5}{9} \right). \quad (3.23a)$$

В плоскости  $\{001\}$

$$q = 1 - \frac{21}{8} \sin^2 2\theta,$$

а в плоскости  $\{01\bar{1}\}$  (которая содержит оси  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 011 \rangle$ )

$$q = 1 - \frac{21}{8} (4 \sin^2 \theta - 14 \sin^4 \theta + 11 \sin^6 \theta),$$

причем угол  $\theta$  измеряется в каждом случае относительно оси  $\langle 100 \rangle$ .

ТАБЛИЦА 3.9

Резонансные переходы ( $\Delta M = \pm 1$ ) и их относительные интенсивности для спина  $S = 7/2$  в кубическом поле и сильном магнитном поле  $\mathbf{H}$  ( $g\beta H \gg b_4, b_6$ )

Переход	Положение	Интенсивность
$+\frac{7}{2} \leftrightarrow +\frac{5}{2}$	$h\nu = g\beta H + 20pb_4 + 6qb_6$	7
$+\frac{5}{2} \leftrightarrow +\frac{3}{2}$	$g\beta H - 10pb_4 - 14qb_6$	12
$+\frac{3}{2} \leftrightarrow +\frac{1}{2}$	$g\beta H - 12pb_4 + 14qb_6$	15
$+\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$	$g\beta H$	16
$-\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{3}{2}$	$g\beta H + 12pb_4 - 14qb_6$	15
$-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{5}{2}$	$g\beta H + 10pb_4 + 14qb_6$	12
$-\frac{5}{2} \leftrightarrow -\frac{7}{2}$	$g\beta H - 20pb_4 - 6qb_6$	7

Измерения положения линий в спектре не дают абсолютного знака параметров расщепления, хотя относительные знаки  $b_4, b_6$ ,



$b_6$  можно найти, когда присутствуют оба члена — четвертой и шестой степени. Однако абсолютный знак можно определить, если измерять изменение относительных интенсивностей линий при понижении температуры вследствие уменьшения заселенности состояний с положительными  $M$ , как и в случае расщеплений, обусловленных вторыми степенями (§ 6 этой главы). Как показывает опыт, расщепления, обусловленные  $b_6$ , обычно намного меньше расщеплений, вызванных  $b_4$ . Спектр в сильном магнитном поле ( $g\beta H \gg b_4$ ) при  $b_6 = 0$  показан на фиг. 3.3, б.

Результаты, изложенные в этом параграфе, основаны на предположении, что фактор спектроскопического расщепления  $g$  является изотропным; в кубическом поле следует ожидать, что  $g$  будет строго изотропным. На самом деле, за очень малыми исключениями, не обнаружено анизотропии  $g$  за пределами экспериментальных ошибок для ионов в  $S$ -состоянии.

### § 5. Электронная «квадрупольная» тонкая структура ( $S = 1, S = 3/2$ )

Если симметрия поля ниже кубической, то, вообще говоря, будут присутствовать члены второй степени, описывающие тонкую структуру. Такая структура встречается гораздо чаще, чем тонкая структура, обусловленная мультиполями высокого порядка, и поэтому нам следует рассмотреть эти случаи отдельно; другая причина, побуждающая нас так поступить, заключается в том, что при низкой симметрии  $g$  может быть анизотропным.

Как следует из табл. 16, члены второй степени, или «квадрупольные», члены имеют вид

$$B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2 = B_2^0 \{3S_z^2 - S(S+1)\} + \frac{1}{2} B_2^2 (S_+^2 + S_-^2). \quad (3.24)$$

Их можно записать в другой форме, представив в виде одного члена  $S \cdot D \cdot S$ , где  $D$  — тензор. Отнесенный к главным осям, этот член имеет вид

$$D_x S_x^2 + D_y S_y^2 + D_z S_z^2, \quad (3.25)$$

где сумму трех коэффициентов удобно положить равной нулю, т. е.  $D_x + D_y + D_z = 0$ . Если эта сумма отлична от нуля, ее можно приравнять нулю, вычтя величину

$$\frac{1}{3} (D_x + D_y + D_z) (S_x^2 + S_y^2 + S_z^2) = \frac{1}{3} (D_x + D_y + D_z) S(S+1),$$

которая является постоянной, т. е. сдвигает все уровни вверх или вниз на одинаковую величину и, таким образом, не влияет на резонансный спектр. Тот факт, что сумму трех коэффициен-

тов можно положить равной нулю, означает, что в действительности имеются только два независимых коэффициента, как в (3.24). Связь между этими двумя формами записи легко обнаружить, если преобразовать (3.25) следующим образом:

$$\begin{aligned} D_x S_x^2 + D_y S_y^2 + D_z S_z^2 &= \\ &= \frac{1}{2} (D_x + D_y) (S_x^2 + S_y^2) + \frac{1}{2} (D_x - D_y) (S_x^2 - S_y^2) + D_z S_z^2 = \\ &= D \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S (S + 1) \right\} + \frac{1}{2} E (S_+^2 + S_-^2), \quad (3.26) \end{aligned}$$

где

$$D = \frac{3}{2} D_z = 3B_2^0, \quad \frac{1}{2} (D_x - D_y) = E = B_2^2.$$

Форма (3.25) часто более удобна, когда все коэффициенты различны; так, если уровни энергии вычислены для случая магнитного поля вдоль одной из осей, то формулы для другой оси получаются циклической перестановкой индексов. Необходимая замена имеет вид (движение от столбца к столбцу)

$$\begin{array}{ccc} g_x & g_y & g_z \\ \frac{3}{2} D_x & \frac{1}{2} D_y & \frac{3}{2} D_z \\ = \frac{1}{2} (3E - D) & = -\frac{1}{2} (3E + D) & = D \\ \frac{1}{2} (D_y - D_z) & \frac{1}{2} (D_z - D_x) & \frac{1}{2} (D_x - D_y) \\ = -\frac{1}{2} (D + E) & = \frac{1}{2} (D - E) & = E \end{array}$$

В случае аксиальной симметрии  $D_x = D_y$ ,  $E = 0$ , и тогда предпочтительнее выражения (3.24) или (3.26), поскольку они содержат только один параметр. Даже если  $E \neq 0$ , они имеют преимущество, так как содержат лишь два параметра вместо трех (не все из которых независимы).

*Формулы для  $S = 1$*

Квадрупольные члены не влияют на энергию дублета с  $S = 1/2$ , но при больших  $S$  они вызывают расщепление уровней в отсутствие магнитного поля. В случае  $S = 1$  и  $S = 3/2$  уровни энергии можно записать в замкнутой форме, если магнитное поле приложено вдоль одной из трех главных осей  $\mathbf{D}$ -тензора. Остановимся подробно на случае  $S = 1$ , поскольку он простым образом иллюстрирует возникающие эффекты.

Когда магнитное поле приложено вдоль оси  $z$ , спиновый гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = g_z \beta H S_z + D \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S (S + 1) \right\} + E (S_x^2 - S_y^2). \quad (3.27)$$

Матрица энергии равна

$$\begin{array}{l} |+\rangle \\ |0\rangle \\ |-\rangle \end{array} \left| \begin{array}{ccc} \frac{1}{3} D + G & 0 & E \\ 0 & -\frac{2}{3} D & 0 \\ E & 0 & \frac{1}{3} D - G \end{array} \right|.$$

Состояния и уровни энергии можно записать как

$$\begin{aligned} |+\rangle &= \cos \alpha | +1 \rangle + \sin \alpha | -1 \rangle, & W_+ &= \frac{1}{3} D + (G^2 + E^2)^{1/2}, \\ |0\rangle &= |0\rangle, & W_0 &= -\frac{2}{3} D, \\ |-\rangle &= \sin \alpha | +1 \rangle - \cos \alpha | -1 \rangle, & W_- &= \frac{1}{3} D - (G^2 + E^2)^{1/2}, \end{aligned} \quad (3.28)$$

где  $\operatorname{tg} 2\alpha = E/G$  и  $G = g_z \beta H$ . Разрешенные переходы между этими уровнями имеют интенсивность, меняющуюся в зависимости от ориентации осциллирующего магнитного поля, как это показано в табл. 3.10. Поведение уровней энергии в частном случае  $E = 1/2 D$  показано на фиг. 3.4 вместе с переходами, для которых требуется квант, равный  $5/2 D$ .

ТАБЛИЦА 3.10

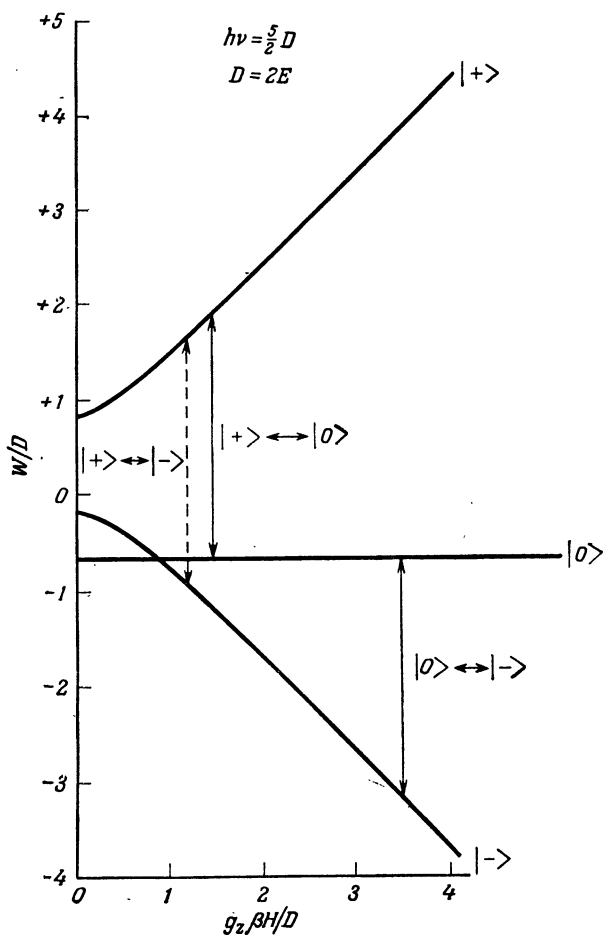
Переходы и относительные интенсивности для  $S = 1$  в ромбическом поле при  $H$ , параллельном оси  $z$

Переход	Необходимый квант	Интенсивность (величина $g_1^2  S_{ij} ^2$ )		
		$H_1$ вдоль оси $x$	$H_1$ вдоль оси $y$	$H_1$ вдоль оси $z$
$ +\rangle \leftrightarrow  0\rangle$	$D + (G^2 + E^2)^{1/2}$	$\frac{1}{2} g_x^2 (1 + \sin 2\alpha)$	$\frac{1}{2} g_y^2 (1 - \sin 2\alpha)$	0
$ 0\rangle \leftrightarrow  -\rangle$	$-D + (G^2 + E^2)^{1/2}$	$\frac{1}{2} g_x^2 (1 - \sin 2\alpha)$	$\frac{1}{2} g_y^2 (1 + \sin 2\alpha)$	0
$ +\rangle \leftrightarrow  -\rangle$	$2(G^2 + E^2)^{1/2}$	0	0	$g_z^2 \sin^2 2\alpha$

В нулевом магнитном поле  $\alpha = 45^\circ$ , и имеются следующие три состояния:

$$2^{-1/2} \{ | +1 \rangle \pm | -1 \rangle \}; | 0 \rangle,$$

для каждого из которых  $\langle S_x \rangle = \langle S_y \rangle = \langle S_z \rangle = 0$ . Таким образом, у системы нет постоянного магнитного момента, и ширина линии, обусловленная спин-спиновыми взаимодействиями, исклю-



Фиг. 3.4. Уровни энергии для случая  $S=1$  с учетом ромбических расщеплений ( $D=2E$ ) и магнитного поля вдоль оси  $z$  в единицах  $g_z \beta H/D$ .

Вертикальные стрелки обозначают разрешенные переходы для кванта  $h\nu = \frac{5}{2} D$ .

чительно мала. Благодаря этому можно измерять переходы в нулевом поле с очень высокой точностью, в результате чего оказалось возможным исследовать спектр фотовозбужденного триплетного состояния фенантрена [7]. Любопытно, что каждый из переходов в нулевом поле наиболее интенсивен тогда, когда осциллирующее магнитное поле линейно поляризовано вдоль соответствующей главной оси.

Когда магнитное поле, приложенное вдоль оси  $z$ , увеличивается, величина  $\alpha$  уменьшается, стремясь к нулю, три кванто-

вых состояния приближаются к простым  $|+1\rangle$ ,  $|0\rangle$  и  $|-1\rangle$ , а уровни энергии в конечном счете расходятся линейно с наклонами  $(\partial W/\partial H) g_z\beta, 0, -g_z\beta$ . Отсюда следует, что в сильных полях магнитный момент просто прецессирует вокруг направления магнитного поля, в то время как в нулевом поле его движение можно рассматривать состоящим из трех взаимно перпендикулярных линейных колебаний различных частот; в промежуточных полях движение имеет более сложный характер. В сильных полях интенсивность перехода  $|+\rangle \leftrightarrow |-\rangle$  падает; часто этот переход рассматривают как переход с  $\Delta M = \pm 2$ , но при этом предполагается, что для обозначения состояний используется метод описания в сильном поле, который является точным только в случае бесконечно больших полей, а каждое из состояний  $|+1\rangle$ ,  $|-1\rangle$  в конечных полях является суперпозицией обоих состояний  $|+1\rangle$ ,  $|-1\rangle$ . Было бы правильнее называть его переходом с  $\Delta M = 0$ , поскольку он разрешен только потому, что одно и то же значение  $M$  встречается у обоих состояний. Это согласуется с простым правилом поляризации: переход с  $\Delta M = 0$  наблюдается, если осциллирующее поле параллельно той оси, на которую проектируется вектор углового момента, тогда как для перехода  $\Delta M = \pm 1$  в сильных полях нужно, чтобы осциллирующее поле было перпендикулярно этой оси.

Хотя эти формулы получены для случая, когда поле направлено вдоль оси  $z$ , их легко можно использовать, когда поле направлено вдоль осей  $x$  или  $y$ , если сделать замену  $D = {}^{3/2}D_z$ ,  $E = {}^{1/2}(D_x - D_y)$  и произвести циклическую перестановку. Ими можно пользоваться также в случае, когда имеется аксиальная тонкая структура и магнитное поле перпендикулярно оси симметрии; для этого нужно выбрать направление магнитного поля за ось  $z$ , а член, описывающий тонкую структуру, переписать в виде

$$\begin{aligned}
 D' \left\{ S_x^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} &= \frac{1}{3} D' (2S_x^2 - S_y^2 - S_z^2) = \\
 &= -\frac{1}{2} D' \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} + \frac{1}{2} D' (S_x^2 - S_y^2),
 \end{aligned}$$

что эквивалентно  $D = -{}^{1/2}D'$ ,  $E = +{}^{1/2}D'$ .

Формулы для  $S = {}^{3/2}$

Если использовать спиновый гамильтониан (3.27), положив  $S = {}^{3/2}$ , то получим следующую матрицу энергии:

$$\begin{array}{c}
 \pm \frac{3}{2} \left| \begin{array}{cc} D \pm \frac{3}{3} G & \sqrt{3} E \\ \sqrt{3} E & -D \mp \frac{1}{2} G \end{array} \right|, \\
 \mp \frac{1}{2} \left| \begin{array}{cc} D \pm \frac{3}{3} G & \sqrt{3} E \\ \sqrt{3} E & -D \mp \frac{1}{2} G \end{array} \right|,
 \end{array}$$

с помощью которой находим состояния и уровни энергии.

Состояния

Энергия

$$\begin{aligned} \left| \pm \frac{\bar{3}}{2} \right\rangle &= \cos \alpha \left| \pm \frac{3}{2} \right\rangle + \sin \alpha \left| \mp \frac{1}{2} \right\rangle, & \pm \frac{1}{2} G + \{(D \pm G)^2 + 3E^2\}^{1/2}, \\ \left| \mp \frac{\bar{1}}{2} \right\rangle &= -\sin \alpha \left| \pm \frac{3}{2} \right\rangle + \cos \alpha \left| \mp \frac{1}{2} \right\rangle, & \pm \frac{1}{2} G - \{(D \pm G)^2 + 3E^2\}^{1/2}, \end{aligned}$$

где  $G = g_z \beta H$  и  $\operatorname{tg} 2\alpha = \sqrt{3} E / (D \pm G)$ . Обозначение  $|\bar{M}\rangle$  является удобным сокращением; оно служит корректным описанием состояний только в предельном случае очень сильных магнитных полей. Вероятности перехода для различных ориентаций осциллирующего поля приведены в табл. 3.11.

ТАБЛИЦА 3.11

Переходы и относительные интенсивности для  $S = 3/2$  в ромбическом поле,  $H$  параллельно оси  $z$

Переход	Ориентация поля $H_1$	Интенсивность (величина $g_1^2  S_{if} ^2$ )
$\left  + \frac{\bar{3}}{2} \right\rangle \leftrightarrow \left  - \frac{\bar{1}}{2} \right\rangle$	$z$ -ось	$g_z^2 \sin^2 2\alpha$
$\left  - \frac{\bar{3}}{2} \right\rangle \leftrightarrow \left  + \frac{\bar{1}}{2} \right\rangle$	$z$ -ось	$g_z^2 \sin^2 2\alpha$
$\left  + \frac{\bar{3}}{2} \right\rangle \leftrightarrow \left  - \frac{\bar{3}}{2} \right\rangle$	$x$ - $y$ -ось	$g_x^2 \{ \sin^2 \alpha \pm \sqrt{3} \cos \alpha \sin \alpha \}^2$
$\left  + \frac{\bar{1}}{2} \right\rangle \leftrightarrow \left  - \frac{\bar{1}}{2} \right\rangle$	$x$ - $y$ -ось	$g_x^2 \{ \cos^2 \alpha \mp \sqrt{3} \cos \alpha \sin \alpha \}^2$
$\left  + \frac{\bar{3}}{2} \right\rangle \leftrightarrow \left  + \frac{\bar{1}}{2} \right\rangle$	$x$ - $y$ -ось	$\frac{1}{4} g_x^2 \{ \sin 2\alpha \pm \sqrt{3} \cos 2\alpha \}^2$
$\left  - \frac{\bar{3}}{2} \right\rangle \leftrightarrow \left  - \frac{\bar{1}}{2} \right\rangle$	$x$ - $y$ -ось	$\frac{1}{4} g_x^2 \{ \sin 2\alpha \pm \sqrt{3} \cos 2\alpha \}^2$

Примечание. В предельном случае очень сильного магнитного поля  $\alpha \rightarrow 0$  и разрешены только три перехода с относительными интенсивностями 3 : 4 : 3, если осциллирующее поле перпендикулярно постоянному.

## § 6. Электронная «квадрупольная» тонкая структура в сильном магнитном поле

Для  $S > 3/2$  или для произвольного направления внешнего поля расчет уровней энергии делается громоздким и не приводит к простым формулам. Когда зеемановская энергия очень

велика или очень мала по сравнению с энергией тонкой структуры, можно использовать теорию возмущений. Первый случай на практике встречается наиболее часто, и последующее обсуждение будет относиться к нему.

При ромбической симметрии измерения в произвольно направленном поле полезны для нахождения главных осей, если они еще не известны; затем можно проделать точные измерения, направляя поле вдоль главных осей, для которых теория приводит к более простым вычислениям. Для промежуточных направлений формулы получены только с учетом первого порядка теории возмущений. При переходе к новой системе  $x_e, y_e, z_e$ , где зеемановская энергия оказывается диагональной, как в § 2, квадрупольный член

$$D_x S_x^2 + D_y S_y^2 + D_z S_z^2$$

преобразуется в набор всех возможных произведений второй степени из компонент спина. На основе соотношения  $D_x + D_y + D_z = 0$  диагональный член принимает вид

$$\frac{1}{2} D'' \left\{ S_z'^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\}, \quad (3.29)$$

где

$$g^2 D'' = 3(l^2 g_x^2 D_x + m^2 g_y^2 D_y + n^2 g_z^2 D_z), \quad (3.30)$$

а  $g$  определяется соотношением (3.5).

Переход  $M \leftrightarrow M - 1$  происходит при

$$h\nu = g\beta H + D'' \left( M - \frac{1}{2} \right) + \dots, \quad (3.31)$$

и в этом приближении, если пренебречь членами порядка  $D^2/h\nu$ , спектр состоит из  $2S$  линий, симметрично расположенных относительно положения, соответствующего  $D = 0$ , причем интервал между соседними линиями равен  $D''$ . Интервал зависит от углов, достигая экстремального значения вдоль главных осей и обращаясь в нуль при некоторых промежуточных направлениях, поскольку коэффициенты  $D_x, D_y, D_z$  не всегда имеют одинаковый знак. Это равенство интервалов нарушается членами второго порядка, которые мы оценим только для случая аксиальной симметрии.

### Аксиальная симметрия

Когда имеется аксиальная симметрия, то

$$g_z = g_{\parallel}, \quad g_x = g_y = g_{\perp}, \quad D_x = D_y = -\frac{1}{2} D_z = -\frac{1}{3} D, \quad (E = 0).$$

Проведем вычисления с учетом второго порядка теории возмущений, предполагая, что зеемановская энергия намного превосходит электронную квадрупольную энергию и что внешнее поле

лежит в плоскости  $xz$  под углом  $\theta$  к оси  $z$ . Спиновый гамильтониан в этом случае имеет вид

$$\mathcal{H} = \beta H (g_{\perp} S_x \sin \theta + g_{\parallel} S_z \cos \theta) + D \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\}. \quad (3.32)$$

Приведем зеемановскую энергию к диагональному виду, как в § 2, поворотом вокруг оси  $y$  на угол  $\phi$ , определяемый выражением (3.13). Тогда спиновый гамильтониан примет вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g\beta H S'_z + \frac{1}{2} D \left\{ S_z'^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} (3 \cos^2 \phi - 1) - \\ & - D (S'_x S'_z + S'_z S'_x) \cos \phi \sin \phi + \frac{1}{4} D (S_+'^2 + S_-'^2) \sin^2 \phi. \end{aligned} \quad (3.32a)$$

Два последних члена недиагональны, и учет их во втором порядке теории возмущений приводит к следующему выражению для энергии состояния с  $S'_z = M$ :

$$\begin{aligned} W = & g\beta H M + \frac{1}{2} D \left\{ \frac{3g_{\parallel}^2}{g^2} \cos^2 \theta - 1 \right\} \left\{ M^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} + \\ & + \frac{g_{\parallel}^2 g_{\perp}^2}{g^4} \frac{D^2 \cos^2 \theta \sin^2 \theta}{2G} M \{ 8M^2 + 1 - 4S(S+1) \} + \\ & + \frac{g_{\perp}^4}{g^4} \frac{D^2 \sin^4 \theta}{8G} M \{ 2S(S+1) - 2M^2 - 1 \}. \end{aligned} \quad (3.33)$$

Здесь  $g$  определяется, как в (3.14), а  $G = g\beta H$ . Отношения  $g_{\perp}/g$ ,  $g_{\parallel}/g$  появляются как следствие связи  $\sin \phi$ ,  $\cos \phi$  с  $\sin \theta$ ,  $\cos \theta$ .

Диагональный член в уравнении (3.33), конечно, является частным случаем (3.29) при

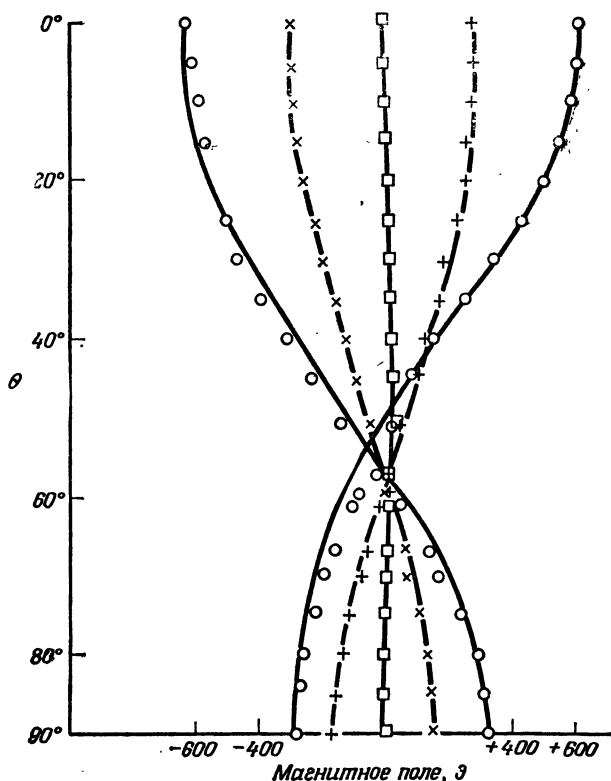
$$D'' = D \left\{ \frac{3g_{\parallel}^2}{g^2} \cos^2 \theta - 1 \right\}; \quad (3.34)$$

и в первом приближении спектр описывается соотношением (3.31) с этим конкретным значением  $D''$ . Угловая зависимость  $D''$  есть  $(3 \cos^2 \phi - 1)$  в соответствии с тем фактом, что  $3S_z'^2 - S(S+1)$  преобразуется подобно

$$3z_z'^2 - r^2 = r^2 (3 \cos^2 \phi - 1)$$

и  $\phi$  есть угол, образованный осью спина  $z_s$  с осью симметрии. Зависимость от углов показана на фиг. 3.5 для случая изотропного  $g$  и  $S = 5/2$ . При  $\theta = \pi/2$  интервал между линиями составляет половину значения, наблюдаемого при  $\theta = 0$ , а линии обмениваются порядком; в первом приближении интервал равен нулю при  $3 \cos^2 \theta = 1$ , или при  $\theta = 54^\circ 44'$ . Если  $g$ -фактор анизотропен, то нуль появляется при  $3 \cos^2 \phi = 1$ .





Фиг. 3.5. Угловая зависимость тонкой структуры (показаны экспериментальные точки и рассчитанные кривые) [8].

Разбавленный фторосиликат марганца,  $S=5/2$ , при  $\lambda=3,3$  см и 90 К [8].

Учет недиагональных членов в матрице энергии, которыми мы пренебрегли в выражении (3.31), но включили в (3.33), должен привести к малому смещению уровней энергии порядка  $D^2/G$ . Появляется соответствующее смещение линий, которое для перехода  $M \leftrightarrow M-1$  определяется добавлением к (3.31) величины

$$\frac{g_{\parallel}^2 g_{\perp}^2}{g^4} \frac{D^2 \cos^2 \theta \sin^2 \theta}{2G} \{24M(M-1) + 9 - 4S(S+1)\} + \frac{g_{\perp}^4}{g^4} \frac{D^2 \sin^4 \theta}{8G} \{2S(S+1) - 6M(M-1) - 3\}. \quad (3.35)$$

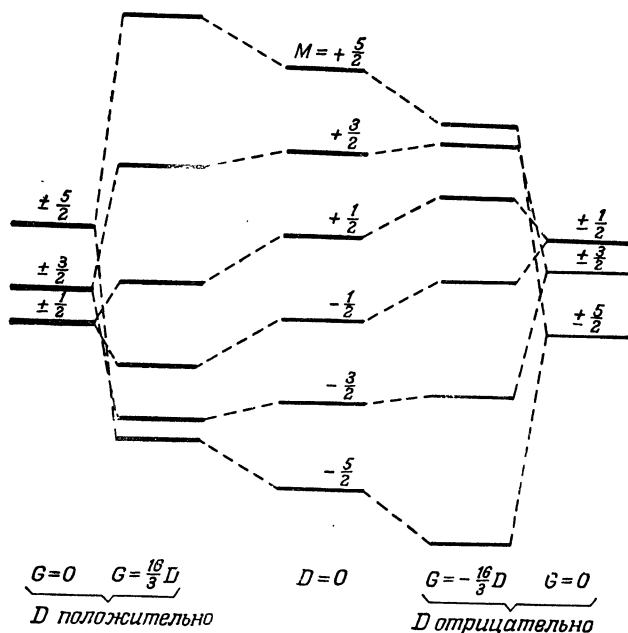
Эти сдвиги, ответственные за отклонение от простой функции  $(3\cos^2\theta - 1)$ , показаны на фиг. 3.5.

Существуют два типа недиагональных матричных элементов: элементы между состояниями  $|M\rangle$  и  $|M-1\rangle$ , величина которых изменяется как  $\sin 2\theta$  и которые, следовательно, обращаются в нуль при параллельной и при перпендикулярной к оси симметрии ориентациях магнитного поля, и элементы между  $|M\rangle$  и  $|M-2\rangle$ , которые изменяются как  $\sin^2 \theta$  и поэтому обращаются в нуль только при ориентации, параллельной оси симметрии. Элементы этих двух типов определяют интенсивность так называемых «запрещенных» переходов с  $\Delta M = \pm 2$  и выше. Когда магнитное поле направлено вдоль оси симметрии, такие переходы запрещены полностью; когда  $\mathbf{H}$  перпендикулярно этой оси, они разрешены, если только осциллирующее поле  $\mathbf{H}_1$  параллельно  $\mathbf{H}$ ; но при промежуточных направлениях они разрешены при  $\mathbf{H}_1$ , как параллельном, так и перпендикулярном  $\mathbf{H}$ . Переход  $M+1 \leftrightarrow M-1$  имеет место при условии

$$h\nu = 2G + 2D''M + \frac{g_{\parallel}^2 g_{\perp}^2}{g^4} \frac{D^2 \cos^2 \theta \sin^2 \theta}{G} \{24M^2 + 9 - 4S(S+1)\} + \\ + \frac{g_{\perp}^4}{g^4} \frac{D^2 \sin^4 \theta}{4G} \{2S(S+1) - 6M^2 - 3\}. \quad (3.36)$$

Когда спектр наблюдается при постоянной частоте, эти линии появляются, грубо говоря, при половинном значении поля, необходимого для обычных переходов, но среднее расстояние по полю между последовательными линиями то же самое, интенсивность же по порядку величины меньше в  $(D/G)^2$  раз. При промежуточных направлениях магнитного поля  $\mathbf{H}$  интенсивность обычных переходов ( $\Delta M = \pm 1$ ) не обращается в нуль, когда  $\mathbf{H}_1$  параллельно  $\mathbf{H}$ , но уменьшается по порядку величины в  $(D/G)^2$  раз.

Число главных переходов типа  $\Delta M = \pm 1$  равно  $2S$ , а интенсивность перехода  $M \leftrightarrow M-1$  в первом приближении пропорциональна  $\{S(S+1) - M(M-1)\}$ . В отличие от рассмотренного в § 4 случая, когда расщепление вызвано мультиполями высокого порядка, наиболее интенсивные линии находятся в центре и самые слабые — на краях спектра. По этому различию интенсивностей можно идентифицировать переход, соответствующий данной линии, за исключением знака величины  $M$ . Эту неопределенность знака можно устранить, если наблюдать изменение относительной интенсивности линий при понижении температуры, как уже упоминалось в § 3. Способ осуществления этой процедуры нетрудно понять из схемы уровней энергии, приведенной на фиг. 3.6 для  $S = 5/2$  в сильном магнитном поле. На диаграмме показаны уровни энергии для положительных и отрицательных значений  $D$  и видно, что один набор уровней обращен относительно другого. При низких температурах, когда



Фиг. 3.6. Электронное „квадрупольное“ расщепление уровней энергии спина  $S = 5/2$  в магнитном поле  $\mathbf{H}$ , направленном вдоль оси симметрии ( $G = g_z \beta H$ ), со спиновым гамильтонианом

$$\mathcal{H} = g_z \beta H S_z + D \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\}.$$

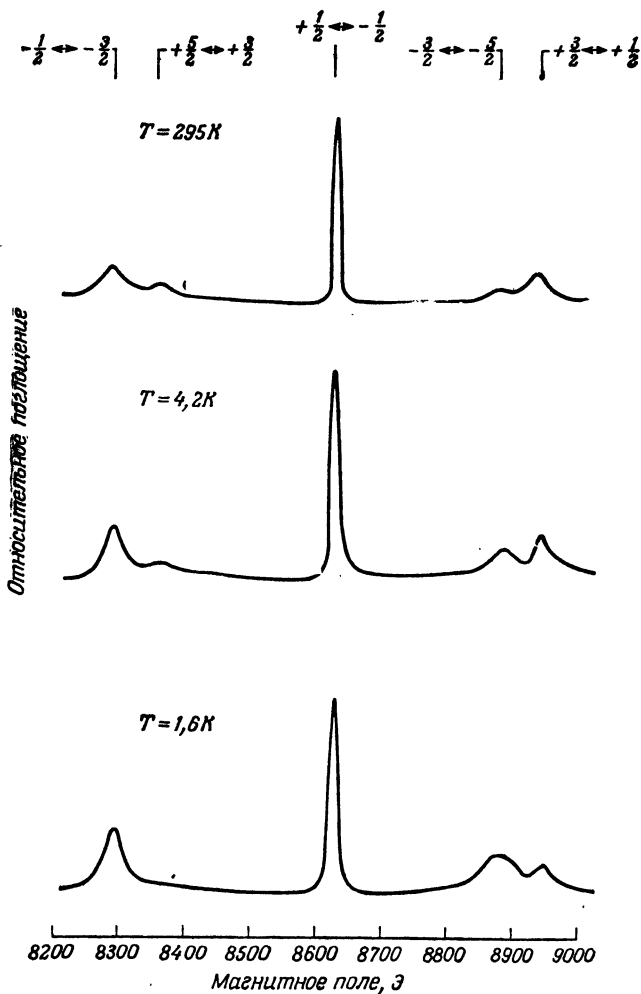
$kT$  сравнимо с полным расщеплением, заселенность верхних уровней будет заметно меньше заселенности нижних уровней и интенсивность переходов между верхними уровнями будет меньше, чем между нижними. Сравнение интенсивностей этих переходов легче всего проделать, если наблюдать спектр в сильном магнитном поле при постоянной частоте, когда различные переходы можно обнаруживать, изменяя поле. Легко видеть, что если  $D$  положительно, переход между верхними двумя уровнями, который при низких температурах имеет меньшую интенсивность, происходит в заданном поле при наибольшей частоте или при заданной частоте в более слабом поле; если  $D$  отрицательно, то ситуация меняется на противоположную. Таким способом можно определить порядок уровней и установить знак  $D$ .

Все это можно проделать и при измерениях в нулевом поле (уровни энергии при  $H = 0$  показаны с правой и левой сторон диаграммы), но тогда и расщепление, и разности заселенностей намного меньше, чем в случае переходов в сильных полях. Кро-

ме того, необходимо сравнивать относительные интенсивности переходов, наблюдаемых при различных частотах, поскольку  $H = 0$ , а сделать это с большой точностью экспериментально намного труднее.

Проиллюстрируем возможности этого метода, подставив некоторые численные значения. У иона с  $S = 5/2$ ,  $g = 2$  в поле около 10 кЭ разрешенные переходы происходят при длине волны порядка 1 см. Отношение интенсивностей крайних переходов  $+5/2 \leftrightarrow +3/2$  и  $-3/2 \leftrightarrow -5/2$  очень близко к  $\exp(-4h\nu/kT)$ . Даже при температуре 14 К, легко получаемой с помощью жидкого водорода при откачке, это отношение составляет почти 1:5, и в спектре его нетрудно обнаружить. Это дает возможность назвать переход и определить знак  $D$ ; следует заметить, что этим методом можно пользоваться и при очень малых значениях  $D$ , единственное ограничение заключается в том, что  $D$  должно быть больше ширины линии, чтобы были разрешены различные переходы.

Описанный выше метод определения знака  $D$  можно применить при мультипольных расщеплениях любых порядков. На фиг. 3.7 показан пример его использования при расщеплениях, вызванных в основном кубическим членом (3.21). Как было замечено в § 3, измеряя положение линий спектра при различных углах, можно получить величину коэффициентов всех членов, дающих мультипольные расщепления, вместе с их относительными знаками. Поэтому для определения всех знаков достаточно наблюдать, как меняется интенсивность линий с понижением температуры. Это можно проиллюстрировать на примере ромбических расщеплений, обусловленных вторыми степенями. Измерения тонкой структуры спектра, проводимые в тех случаях, когда магнитное поле направлено вдоль каждой из трех осей тензора  $D$ , дают три величины:  $|D_x|$ ,  $|D_y|$ ,  $|D_z|$ , а поскольку  $D_x + D_y + D_z = 0$ , то возможна только одна комбинация относительных знаков этих трех коэффициентов. Иными словами, только знак произведения ( $D_x D_y D_z$ ) неизвестен, и установление знака любого из этих трех параметров достаточно для того, чтобы определить все другие знаки. Например, в сильном поле, направленном вдоль оси  $x$ , уровни энергии совпадают с показанными на фиг. 3.6, за исключением того обстоятельства, что параметр  $D$  должен быть заменен на  $3D_x/2$ . Наблюдение изменения относительных интенсивностей с температурой дает знак  $D_x$ . Здесь следует заметить, что изменение заселенности уровней с температурой обуславливает также появление в восприимчивости члена типа  $T^{-2}$ , знак которого непосредственно связан со знаком  $D$  [формула (A.34), (т. 2)]; следовательно, в некоторых случаях знак  $D$  можно найти из измерений анизотропии (например, [8]). Но это недостаточно хороший метод, поскольку им



Фиг. 37. Парамагнитный резонанс  $Fe^{3+}$  в алюмо-рубидиевом сульфате на частоте 24000 МГц при поле  $H$ , параллельном направлению  $\langle 100 \rangle$ .

Изменение интенсивности при низких температурах показывает, что параметр кубического поля  $a$  положителен, так как переходы, которые выигрывают в относительной интенсивности, должны относиться к состояниям с малой зеемановской энергией (отрицательные значения  $M$ ); ср. фиг. 3.3, а [9].

можно пользоваться, если  $g$  изотропно, а кристалл некубический.

Последние ограничения относятся, вообще говоря, к измерениям восприимчивости, а не к измерениям парамагнитного резонанса. Кроме того, информация, получаемая из резонансных из-

мерений в сильных полях, намного больше, чем в случае нулевого поля. Например, в нулевом поле для  $S = 3/2$  уровни энергии представляют собой два дублета, разделенные интервалом  $(D^2 + 3E^2)^{1/2}$ , так что измерения в нулевом поле могут дать только эту величину. С другой стороны, из измерений в сильных полях можно найти отдельно значения  $D$  и  $E$ , а также определить направления осей, связанных с этими величинами, и главные значения  $g$ -тензора.

## § 7. Сверхтонкая структура

### I. Вводные замечания

Сверхтонкая структура у свободных атомов хорошо известна и обычно может быть описана с помощью гамильтониана

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_n = & a_J \mathbf{J} \cdot \mathbf{I} + \\ & + \frac{b}{2I(2I-1)J(2J-1)} \left\{ 3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{J})^2 + \frac{3}{2}(\mathbf{I} \cdot \mathbf{J}) - I(I+1)J(J+1) \right\} - \\ & - g_I \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{I}, \quad (3.37) \end{aligned}$$

где первый член представляет взаимодействие между ядерным магнитным моментом и магнитным полем электронов (статическая компонента которого параллельна вектору электронного углового момента  $\mathbf{J}$ ); второй член описывает взаимодействие между ядерным электрическим квадрупольным моментом и градиентом электрического поля электронов (также параллельным  $\mathbf{J}$ ) на ядре, а третий — зеемановское взаимодействие между ядерным магнитным моментом и внешним магнитным полем. Во внешнем магнитном поле появляется также зеемановское взаимодействие электронов  $\mathcal{H}_z = g_J \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{J}$ , но при этом нет ни одного члена тонкой структуры, обсуждавшейся ранее в этой главе. В сильном магнитном поле ( $g_J \beta H \gg a_J$ ) разрешены электронные переходы, при которых ядерное магнитное квантовое число  $m$  не меняется; заметим, что диагональная часть квадрупольного взаимодействия есть

$$\frac{b}{4I(2I-1)J(2J-1)} \{3J_z^2 - J(J+1)\} \{3I_z^2 - I(I+1)\}, \quad (3.37a)$$

где ось  $z$  параллельна внешнему полю. Поэтому для перехода  $(M, m) \leftrightarrow (M-1, m)$  нужен квант

$$h\nu = g_I \beta H + a_J m + \frac{3b}{4I(2I-1)J(2J-1)} (2M-1) \{3m^2 - I(I+1)\}, \quad (3.38a)$$

и, наблюдая достаточное число таких переходов, можно измерить все параметры, за исключением  $g_I$ , которое не входит в выражение (3.38a).

В сильных магнитных полях связь моментов  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$  может быть частично ослаблена, что на языке квантовой механики выражается в том, что к основному состоянию с  $J$  примешивается первое возбужденное состояние с  $J \pm 1$ . Наряду с другими эффектами это изменяет видимое ядерное зеемановское взаимодействие через перекрестные члены вида

$$\frac{\langle J | \mathcal{H}_Z | J+1 \rangle \langle J+1 | \mathcal{H}_n | J \rangle + \langle J | \mathcal{H}_n | J+1 \rangle \langle J+1 | \mathcal{H}_Z | J \rangle}{W_J - W_{J+1}}, \quad (3.38б)$$

где  $J$  относится к основному состоянию, а  $J+1$  — к возбужденному. Это выражение можно переписать в форме

$$\frac{2a_{J, J+1} \beta H \langle J+1 || \Lambda || J \rangle \{(J+1)^2 - M^2\} m}{W_J - W_{J+1}}, \quad (3.38в)$$

где

$$a_{J, J+1} = 2g_J \beta^2 \langle r^{-3} \rangle (J+1 || N || J),$$

а  $\langle J+1 || N || J \rangle$ ,  $\langle J+1 || \Lambda || J \rangle$  — числа, собранные для 4f-групп в табл. 20 (т. 2). Это приводит к дополнительной энергии перехода  $(M, m) \leftrightarrow (M-1, m)$

$$-\frac{2a_{J, J+1} \beta H \langle J+1 || \Lambda || J \rangle (2M-1) m}{W_J - W_{J+1}}, \quad (3.38г)$$

что дает полезную информацию о структуре атома (см., например, [10]). Можно увидеть, что дополнительная энергия, даваемая выражением (3.38в), имеет форму  $\mathbf{H} \cdot \mathbf{I}$ ; это по существу дает эффект, аналогичный «парамагнитному смещению» в ядерном резонансе. Энергия состояния атома под влиянием приложенного поля изменяется на величину, пропорциональную  $H$ , благодаря чему поле на ядре отличается от внешнего поля на величину, изменяющуюся как  $(2M-1)$ .

В случае слабого магнитного поля ( $g_J \beta H \ll a_J$ ) нельзя пренебречь недиагональными членами в (3.37), и вследствие этого поведение уровней энергии несколько усложняется. В нулевом поле векторы  $\mathbf{I}$  и  $\mathbf{J}$  можно сложить и получить результирующий вектор  $\mathbf{F}$ , движение которого в слабом магнитном поле является прецессией относительно  $\mathbf{H}$ . Поэтому зеемановское взаимодействие в слабом поле можно определить магнитным квантовым числом  $m_F = M + m$ . Мы не станем рассматривать возможные переходы в деталях, лишь заметим, что переходы, при которых  $m_F$  меняется на  $\pm 1$ , наблюдаются, если осциллирующее магнитное поле перпендикулярно постоянному магнитному полю, а переходы с  $\Delta m_F = 0$  происходят в осциллирующем поле, параллельном внешнему полю. В предельном случае очень сильного магнитного поля интенсивность последних падает до нуля, а первые распадаются на два класса: переходы

с  $\Delta M = \pm 1$ , которые имеют интенсивность, определяемую электронным магнитным моментом, и переходы с  $\Delta m = \pm 1$ , интенсивность которых определяется ядерным магнитным моментом и которые поэтому очень слабы по сравнению с  $\Delta M$ -переходами.

Методом электронного парамагнитного резонанса изучались свободные атомы в смеси газов и получен ряд значительных результатов. Они образуют довольно самостоятельную область, которая больше относится к результатам, полученным на атомных пучках, и к другим методам точных измерений сверхтонкой структуры, чем к парамагнетизму твердого тела, и мы не будем более их касаться. При написании приведенных выше уравнений мы имели в виду главным образом возможность подойти к более сложной задаче о сверхтонких взаимодействиях в твердом теле, а также возможность провести некоторые полезные сравнения с атомной сверхтонкой структурой.

В твердом теле электронный магнитный момент часто бывает сильно анизотропным, и мы можем ожидать, что его взаимодействие с ядерным моментом тоже будет анизотропным. Форма облака электронного заряда далека от сферической, и градиент электрического поля на ядре должен быть тензором, главные оси которого фиксированы в кристалле. Прежде чем рассмотреть основные следствия влияния этих эффектов на сверхтонкую структуру, остановимся на случае кубической симметрии. Для квартета  $\Gamma_8$  сверхтонкие магнитный дипольный и электрический квадрупольный члены нужно серьезно изменить; это может оказаться необходимым также в случае триплетов  $\Gamma_4$ ,  $\Gamma_5$  и даже дублета  $\Gamma_3$ , как показано в гл. 18 (т. 2). Наименьшие изменения могут быть необходимы для ионов с наполовину заполненными оболочками в  $S$ -состояниях с  $S = 5/2$ ,  $S = 7/2$ ; поправки обычно так малы, что их можно обнаружить только в экспериментах по ДЭЯР, и они будут рассмотрены в гл. 5. Последующее обсуждение применимо в основном к ионам, у которых нижним уровнем в кристаллическом поле является дублет, или к состояниям с высокой мультиплетностью, когда упомянутые выше осложнения либо вообще не имеют места, либо настолько малы, что ими можно пренебречь.

При наличии анизотропии взаимодействие между магнитным моментом ядра со спином  $\mathbf{I}$  и полем электронов иона с эффективным спином  $\mathbf{S}$  можно записать в виде  $\mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}$ . Природа величины  $\mathbf{A}$  обсуждается в гл. 15 (т. 2); для краткости мы будем рассматривать ее как «тензор» с той же мысленной оговоркой, что и для « $g$ -тензора». Отнесенный к главным осям этот член принимает вид

$$A_x S_x I_x + A_y S_y I_y + A_z S_z I_z, \quad (3.39a)$$



а в случае аксиальной симметрии можно использовать выражение

$$A_{\perp}(S_x I_x + S_y I_y) + A_{\parallel} S_z I_z \quad (3.39б)$$

(в литературе, вообще говоря, используются обозначения  $A$ ,  $B$  вместо  $A_{\parallel}$ ,  $A_{\perp}$ ).

Если ядро обладает спином  $I \geq 1$  и если имеется градиент электрического поля на ядре, то может появиться взаимодействие с электрическим квадрупольным моментом ядра, которое для иона с эффективным спином  $S = 1/2$  можно представить в виде  $\mathbf{I} \cdot \mathbf{P} \cdot \mathbf{I}$ . Здесь  $\mathbf{P}$  — тензорная величина. Градиент электрического поля создается анизотропным распределением электрического заряда на парамагнитном ионе и его непосредственных соседях, и тензор  $\mathbf{P}$ , вообще говоря, имеет те же главные оси, что и величины  $\mathbf{g}$ ,  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{A}$ . В общем виде взаимодействие можно записать так:

$$\begin{aligned} \mathbf{I} \cdot \mathbf{P} \cdot \mathbf{I} = & P_{xx} I_x^2 + P_{yy} I_y^2 + P_{zz} I_z^2 + P_{xy} I_x I_y + P_{yx} I_y I_x + \\ & + P_{yz} I_y I_z + P_{zy} I_z I_y + P_{zx} I_z I_x + P_{xz} I_x I_z, \end{aligned} \quad (3.40а)$$

а в главных осях просто

$$P_x I_x^2 + P_y I_y^2 + P_z I_z^2, \quad (3.40б)$$

как и в случае тензора  $\mathbf{D}$  [формула (3.25)]. На основе аналогичных соображений мы можем положить  $P_x + P_y + P_z = 0$ , так что имеются только два независимых параметра. Тогда можно преобразовать (3.40б) в выражение, подобное (3.26):

$$P_{\parallel} \left[ \left\{ I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right\} + \frac{1}{3} \eta (I_x^2 - I_y^2) \right], \quad (3.40в)$$

где  $P_{\parallel} = 3P_z/2$ ,  $\eta = (P_x - P_y)/P_z$ . Эта форма записи полезна при аксиальной симметрии, когда  $\eta = 0$ .

Так как принятые здесь обозначения несколько отличаются от обозначений, встречающихся в других областях радиоспектроскопии, заметим, что

$$P_{\parallel} = \frac{3eQq}{4I(2I-1)} = \frac{3eQ}{4I(2I-1)} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}, \quad (3.41)$$

где  $q = (\partial^2 V / \partial z^2)$  — градиент электрического поля на ядре.

Наконец, имеется член  $-\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{g}^{(I)} \cdot \mathbf{I}$ , описывающий взаимодействие ядерного магнитного момента с внешним полем  $\mathbf{H}$ . Если это просто прямое взаимодействие, то  $\mathbf{g}^{(I)}$  будет скалярной величиной, равной обычному ядерному  $g$ -фактору. Однако, когда приложено внешнее магнитное поле, электронные волновые функции меняются на величину, в первом приближении пропорциональную  $H$ ; меняется и поле электронов на ядре, создавая эквивалент парамагнитного экранирования (или антиэкраниро-

вания). Уравнение (3.38в) дает пример этого в случае атома. В твердом теле этот эффект может быть очень большим: когда имеются близко лежащие возбужденные электронные состояния, электронная волновая функция заметно изменяется в магнитном поле, и поправка от эффекта (анти)экранирования может превысить прямое взаимодействие. Например, Льюис и Сабиски [11] нашли, что для иона  $\text{Ho}^{2+}$  в  $\text{CaF}_2$  наблюдаемое значение  $g^{(I)}$  в сорок раз превышает истинную величину. К тому же, если основное электронное состояние зависит от углов, (анти)экранирование будет анизотропным, так что  $g^{(I)}$  становится «тензором» обычно с теми же главными осями, что и  $g$ -фактор.

## § 8. Сверхтонкая структура

### II. Сильное внешнее поле

Вообще уровни энергии системы со сверхтонким взаимодействием следует находить либо численно, либо методами теории возмущений. В большинстве случаев зеемановская энергия электронов представляет наибольший член в гамильтониане, и можно воспользоваться теорией возмущений, диагонализуя его первым. Эти методы являются достаточными для многих целей и к тому же качественно описывают поведение спектра в общем случае.

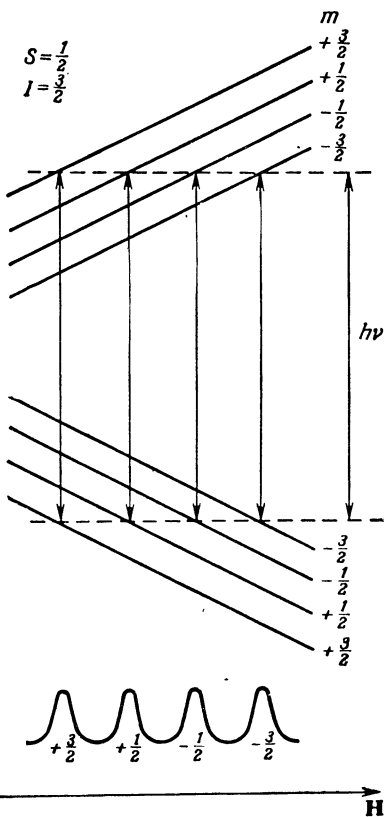
Члены сверхтонкого взаимодействия в спиновом гамильтониане имеют вид

$$\mathcal{H}_n = \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} + \mathbf{I} \cdot \mathbf{P} \cdot \mathbf{I} - \beta \mathbf{H} \cdot g^{(I)} \cdot \mathbf{I}. \quad (3.42)$$

Если член электронного зеемановского взаимодействия  $\beta \mathbf{H} \cdot g \cdot \mathbf{S}$  является самым большим, его следует диагонализировать первым. Это достигается переходом к новым осям, как в § 2. Если магнитное поле  $\mathbf{H}$  имеет направляющие косинусы  $l, m, n$  относительно главных осей  $g$ -тензора, то новая ось  $z_e$  должна иметь направляющие косинусы  $lg_x/g, mg_y/g, ng_z/g$ . Если в новой системе координат записать вектор  $\mathbf{S}$ , то оператор магнитного сверхтонкого взаимодействия  $\mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}$ , где  $\mathbf{A}$  предполагается симметричным тензором (см. ниже), имеющим те же главные оси, что и  $g$ -тензор, будет содержать произведения всевозможных пар компонент  $\mathbf{S}$  и  $\mathbf{I}$ . Произведения, содержащие  $S'_x, S'_y$ , являются недиагональными и связывают уровни, разделенные электронной зеемановской энергией; они могут быть рассмотрены во втором порядке теории возмущений. Член с  $S'_z$  имеет вид

$$\frac{S'_z (lg_x A_x I_x + mg_y A_y I_y + ng_z A_z I_z)}{g}. \quad (3.43)$$

Фиг. 3.8. Уровни энергии и разрешенные переходы для  $S = 1/2$ ,  $I = 3/2$  и магнитная сверхтонкая структура, наблюдаемая при постоянной частоте в сильном магнитном поле.



Коэффициенты при  $I_x$ ,  $I_y$ ,  $I_z$  можно рассматривать как совокупность направляющих косинусов; условие их нормировки требует, чтобы

$$g^2 A^2 = l^2 g_x^2 A_x^2 + m^2 g_y^2 A_y^2 + n^2 g_z^2 A_z^2. \quad (3.44)$$

Если теперь записать вектор  $\mathbf{I}$  в новых осях  $x_n$ ,  $y_n$ ,  $z_n$ , где  $z_n$  имеет направляющие косинусы  $l g_x A_x / gA$ ,  $m g_y A_y / gA$ ,  $n g_z A_z / gA$ , то член сверхтонкого взаимодействия первого порядка, определяемый выражением (3.43), сводится к

$$AS'_z I'_z, \quad (3.45)$$

где  $S'_z$  относится к «электронной» координатной системе ( $x_e$ ,  $y_e$ ,  $z_e$ ), а  $I'_z$  — к «ядерной» координатной системе ( $x_n$ ,  $y_n$ ,  $z_n$ ). Из выражения (3.45) следует, что в первом приближении энергия состояния  $(M, m)$  смещается на величину  $AMm$ , где  $A$  определяется из соотношения (3.44). Строго разрешены переходы типа  $(M, m) \leftrightarrow (M - 1, m)$ , и они смещены по энергии на величину  $Am$ . Таким образом, линия каждого электронного перехода распадается на  $2I + 1$  сверхтонкие линии, которые разделены равными интервалами в этом приближении (фиг. 3.8). Поскольку при обычных температурах все ядерные ориентации равновероятны, сверхтонкие линии каждого электронного перехода имеют равные интенсивности; это делает возможным быстро отличить сверхтонкие расщепления от электронных «тонких расщеплений», для которых линии имеют неравные интенсивности (§ 3 настоящей главы).

С физической точки зрения эти результаты можно понять следующим образом. Можно считать, что в достаточно сильном

внешнем магнитном поле магнитные электроны создают в центре иона магнитное поле  $H_e$ , направление и величина (до некоторой степени) которого зависят от направления внешнего поля. Обычно  $H_e$  много больше внешнего поля (и здесь мы предполагаем, что это так); его направление определяет ось, обозначенную выше как  $z_n$ , так что естественно использовать эту ось для обозначения  $(2I + 1)$  квантовых состояний ядра. В этом приближении энергия ядерных состояний равна  $-g_I \beta H_e m$ , где  $g_I$  — истинный ядерный  $g$ -фактор. При электронных переходах величина  $H_e$  изменяется; она пропорциональна  $M$ , а при переходе  $M = +1/2 \leftrightarrow -1/2$  она просто изменяет знак. Разность энергий для каждого электронного перехода, следовательно, различна для  $(2I + 1)$  ориентаций ядра и это приводит к появлению  $(2I + 1)$  линий. Другая возможная интерпретация состоит в том, что мы можем рассматривать электронный переход происходящим в суммарном поле  $H + H_n$ , где  $H_n$  — среднее магнитное поле, создаваемое ядром и действующее на электронный магнитный момент; величина  $H_n$  пропорциональна ядерному магнитному квантовому числу  $m$ .

В изложенном выше рассмотрении мы предполагали, что величина  $\mathbf{A}$  имеет те же главные оси, что и  $\mathbf{g}$ . Это не обязательно верно в случае низкой симметрии (см., например [12]); тогда член магнитного сверхтонкого взаимодействия в главных осях  $x, y, z$   $g$ -тензора может иметь вид

$$A_{xx}S_xI_x + A_{yy}S_yI_y + A_{zz}S_zI_z + A_{xy}S_xI_y + A_{yx}S_yI_x + A_{yz}S_yI_z + \\ + A_{zy}S_zI_y + A_{xz}S_xI_z + A_{zx}S_zI_x. \quad (3.45a)$$

Чтобы диагонализировать электронное зеемановское взаимодействие в случае, когда приложенное поле  $\mathbf{H}$  имеет направляющие косинусы  $l, m, n$ , перейдем к новой системе координат  $x_e, y_e, z_e$ , где ось  $z_e$  имеет направляющие косинусы  $g_x l/g, g_y m/g, g_z n/g$ , и тогда получим член с  $S_z'$

$$S_z' \left[ I_x \left( A_{xx} \frac{lg_x}{g} + A_{yx} \frac{mgy}{g} + A_{zx} \frac{ng_z}{g} \right) + \right. \\ + I_y \left( A_{xy} \frac{lg_x}{g} + A_{yy} \frac{mgy}{g} + A_{zy} \frac{ng_z}{g} \right) + \\ \left. + I_z \left( A_{xz} \frac{lg_x}{g} + A_{yz} \frac{mgy}{g} + A_{zz} \frac{ng_z}{g} \right) \right]; \quad (3.45b)$$

для него выражение (3.43) является частным случаем. Его можно сделать диагональным, если для вектора  $\mathbf{I}$  ввести новую систему координат  $x_n, y_n, z_n$ , причем направляющими косину-

сами  $z_n$  служат коэффициенты при  $I_x, I_y, I_z$  в выражении (3.45б), и условие нормировки для них дает соотношение

$$g^2 A^2 = (l g_x A_{xx} + m g_y A_{yx} + n g_z A_{zx})^2 + \\ + (l g_x A_{xy} + m g_y A_{yy} + n g_z A_{zy})^2 + \\ + (l g_x A_{xz} + m g_y A_{yz} + n g_z A_{zz})^2. \quad (3.45в)$$

Это есть уравнение эллипсоида в пространстве  $(l, m, n)$ , проекциями которого на плоскость являются эллипсы. При графическом представлении угловой зависимости величины  $g^2 A^2$  для случая, когда магнитное поле вращается в некоторой заданной плоскости, мы получим синусоидальное изменение, повторяющееся через каждые  $180^\circ$ . Если измерять угол от оси, соответствующей экстремуму величины  $g^2 A^2$ , то график зависимости  $g^2 A^2$  относительно  $\cos^2 \theta$  или  $\sin^2 \theta$  будет представлять собой прямую линию. Если плоскость содержит одну из главных осей  $\mathbf{g}$  и  $\mathbf{A}$  (по предположению совпадающих), то такой график можно использовать [13] для экстраполяции значений констант сверхтонкого взаимодействия для осей, вдоль которых резонанс не наблюдается.

Метод диагонализации, которым мы пользовались выше, зависит от того обстоятельства, что можно ввести разные системы координат для  $\mathbf{S}$  и  $\mathbf{I}$ . Такой прием не был бы возможен, если бы  $\mathbf{A}$  был истинным тензором. Это обстоятельство обсуждается в более общем виде в гл. 15 (т. 2). Наоборот, величины, подобные  $\mathbf{D}$  и  $\mathbf{P}$ , являются тензорами, компоненты которых умножаются на две составляющие одинаковых векторов  $\mathbf{S}$  и  $\mathbf{I}$  соответственно.

Полученные выше результаты не изменяются в первом приближении при учете второго и третьего членов  $\mathcal{H}_n$  в (3.42), если они малы по сравнению с первым членом, что обычно имеет место. (Другие возможности рассмотрены в § 11.) При этом условии мы можем диагонализировать магнитное сверхтонкое взаимодействие, введя новые оси  $x_n, y_n, z_n$  для вектора  $\mathbf{I}$ . Тогда диагональные члены  $\mathcal{H}'_n$  (предполагаем, что все «тензорные» величины имеют одни и те же главные оси) равны

$$\mathcal{H}'_n = A S'_z I'_z + P \left\{ I'^2_z - \frac{1}{3} I(I+1) \right\} - \\ - G I'_z + (\text{члены второго порядка}), \quad (3.46)$$

где

$$g^2 A^2 P = \frac{3}{2} (l^2 g_x^2 A_x^2 P_x + m^2 g_y^2 A_y^2 P_y + n^2 g_z^2 A_z^2 P_z), \quad (3.47)$$

$$g A G_I = \beta H (l^2 g_x A_x g_x^{(I)} + m^2 g_y A_y g_y^{(I)} + n^2 g_z A_z g_z^{(I)}), \quad (3.48)$$

а  $A$  определяется из (3.44). Диагональные члены, содержащие  $P$  и  $G_I$ , изменяют энергию уровней, но не переходов (в первом приближении), поскольку в главном переходе участвуют только уровни с одинаковыми  $m$ , которые смещаются на одинаковую величину благодаря этим членам. Следовательно, в первом приближении переход  $|M, m\rangle \leftrightarrow |M-1, m\rangle$  лишь смещается относительно положения, при котором происходит переход  $M \leftrightarrow M-1$  в отсутствие сверхтонкой структуры, на величину  $Am$ . Величину  $A$ , как и  $g$ , следует считать положительной.

Вывод соотношений (3.47) и (3.48) осуществляется следующим образом. При преобразовании члена  $P_x I_x^2 + P_y I_y^2 + P_z I_z^2$  к осям  $x_n, y_n, z_n$  возникает член

$$\left\{ \left( \frac{lg_x A_x}{gA} \right)^2 P_x + \left( \frac{mg_y A_y}{gA} \right)^2 P_y + \left( \frac{mg_z A_z}{gA} \right)^2 P_z \right\} I_z^2 = P'_z I_z^2$$

наряду с членами с  $I_x^2, I_y^2$  и перекрестными членами. Диагональным членом является комбинация

$$P'_z I_z^2 + \frac{1}{2} (P'_x + P'_y) (I_x^2 + I_y^2) = \\ = \frac{1}{2} P'_z (2I_z^2 - I_x^2 - I_y^2) = \frac{3}{2} P'_z \left\{ I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right\},$$

поскольку  $P'_x + P'_y + P'_z = P_x + P_y + P_z = 0$ . Аналогично член

$$\beta H (lg_x^{(I)} I_x + mg_y^{(I)} I_y + ng_z^{(I)} I_z)$$

преобразуется в

$$\frac{\beta H I'_z (l^2 g_x A_x g_x^{(I)} + m^2 g_y A_y g_y^{(I)} + n^2 g_z A_z g_z^{(I)})}{gA}$$

плюс члены с  $I'_x, I'_y$ . Видно, что метод приближенной диагонализации, использованный в этой главе, дает то преимущество, что члены первого порядка можно найти, когда известны направления осей  $z_e$  и  $z_n$  и нет необходимости определять направления осей  $x_e, y_e$  или  $x_n, y_n$ .

### Недиагональные члены

Недиагональные члены влияют на магнитную сверхтонкую структуру следующим образом: 1) из-за них разрешены переходы, при которых ядерное магнитное квантовое число  $m$  изменяется на  $\pm 1$ ; интенсивность этих переходов меньше интенсивности главных переходов приблизительно в  $(A/h\nu)^2$  раз; 2) из-за них в выражении для энергии появляется член порядка  $(A/h\nu)^2$ , содержащий  $m^2$ , и, следовательно, линии сверхтонкой структуры оказываются неэквидистантными; 3) для  $S > 1/2$  благодаря им возникают члены с  $Mm$ , которые изменяют рас-

стояние между сверхтонкими линиями для различных электронных переходов на величину порядка  $A^2/h\nu$ . Эти эффекты проиллюстрированы на фиг. 3.9. Влияние членов этого порядка можно исключить, если взять среднее расстояние между последовательными сверхтонкими линиями при нахождении величины  $A$ .

Недиагональные члены, возникающие из  $\mathbf{I} \cdot \mathbf{P} \cdot \mathbf{I}$ , тоже разрешают переходы, при которых  $m$  меняется; интенсивность этих переходов меньше почти в  $(P/A)^2$  раз. Положение главных переходов смещается на величину порядка  $P^2/A$ . Недиагональные члены у  $\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{g}^{(I)} \cdot \mathbf{I}$  обычно слишком малы, чтобы дать наблюдаемый эффект.

Мы рассмотрим эффекты второго порядка только в случае аксиальной симметрии.

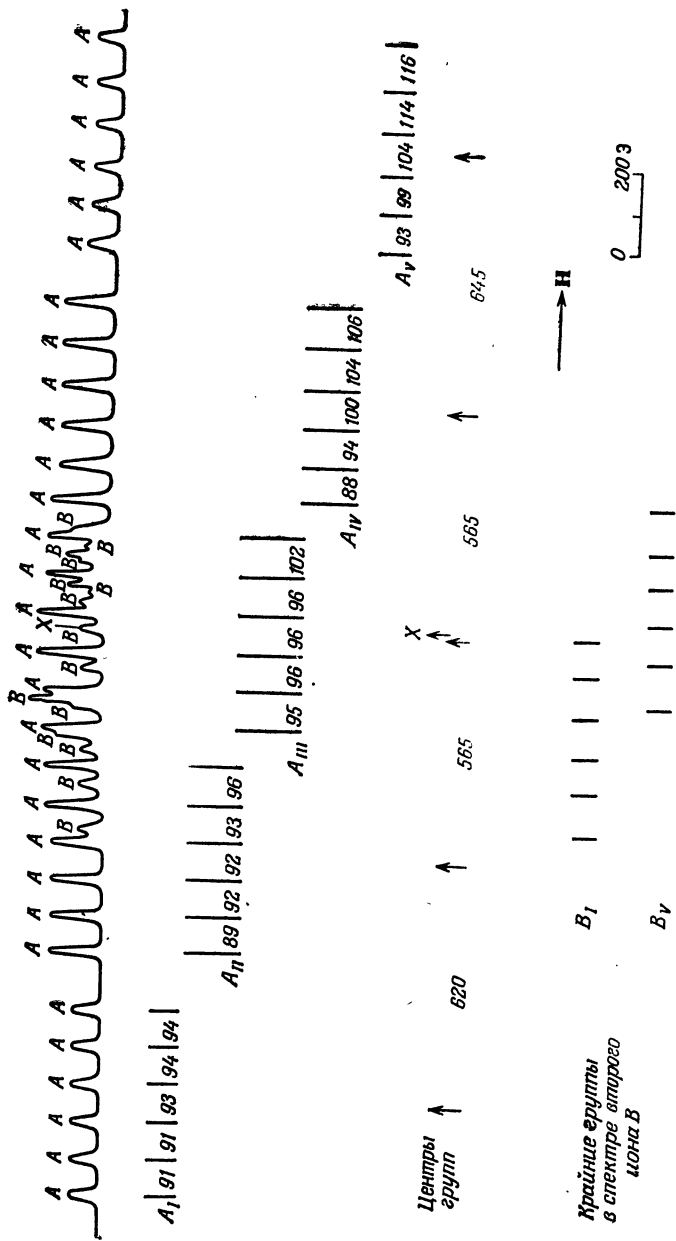
*Аксиальная симметрия; только магнитные сверхтонкие взаимодействия*

Чтобы детально рассмотреть поведение сверхтонкой структуры, полезно ограничиться обсуждением случая аксиальной симметрии и опустить члены как ядерного электрического квадрупольного взаимодействия, так и электронной тонкой структуры. При аксиальной симметрии мы можем выбрать направление оси  $x$  так, чтобы внешнее магнитное поле лежало в плоскости  $xz$ . Тогда гамильтониан можно записать в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \beta H (g_{\parallel} S_z \cos \theta + g_{\perp} S_x \sin \theta) + A_{\parallel} S_z I_z + \\ & + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) - \beta H (g_{\parallel}^{(I)} I_z \cos \theta + g_{\perp}^{(I)} I_x \sin \theta). \end{aligned} \quad (3.49)$$

При этом предполагается, что эффективный ядерный  $g$ -фактор  $g^{(I)}$  тоже имеет аксиальную симметрию. Электронный зеемановский член, который мы снова считаем наибольшим, диагонализуем первым, как и в § 2, путем выбора новых осей для  $\mathbf{S}$ , которые повернуты относительно первоначальных на угол  $\phi$  вокруг оси  $y$ . Это порождает в сверхтонком взаимодействии члены, содержащие  $S'_z I_x$ , а также члены  $S'_x I_x$  и  $S'_y I_y$ ; последние связывают уровни, энергии которых различаются на величину  $g\beta H$ , и их можно рассмотреть во втором порядке теории возмущений, если  $|A| \ll g\beta H$ . Но поступить так же с членом  $S'_z I_x$  невозможно, его следует устранить переходом к новым координатам для  $\mathbf{I}$ . Если «ядерную» систему повернуть относительно первоначальной (как показано на фиг. 3.10) на угол  $\psi$  вокруг оси  $y$ , то коэффициент при  $S'_z I_x$  после такого преобразования окажется равным

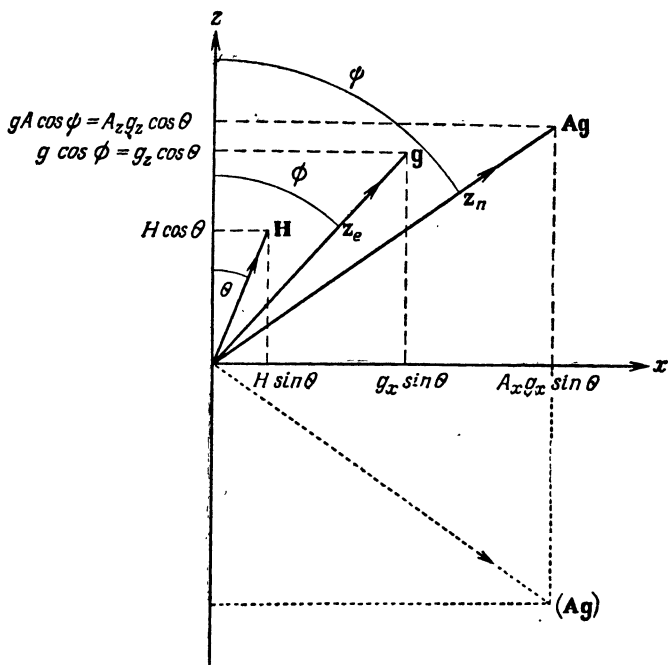
$$A_{\perp} \sin \phi \cos \psi - A_{\parallel} \cos \phi \sin \psi, \quad (3.50)$$



Ф и г. 3.9. Спектр разбавленного марганец-аммониевого сульфата, наблюдаемый при 20 К и  $\lambda = 3,3$  см в магнитном поле, параллельном тетрагональной оси иона А.

Интервалы тонкой и сверхтонкой структур приведены в эрстедах. Разрешены только две группы линий от иона В; X — узкая линия органического радикала, использованного для определения  $g$ . Видно, что внутри каждой группы сверхтонких линий (от I до V) интервалы увеличиваются слева направо (в сторону увеличения магнитного поля) и что различные группы имеют разные средние сверхтонкие расщепления, последнее может быть использовано для определения относительных знаков (см. текст) [8].





Фиг. 3.10. Ориентация магнитного поля  $\mathbf{H}$ , электронного спина  $\mathbf{z}_e$  и ядерного спина  $\mathbf{z}_n$  при наличии анизотропии.

Представлен случай  $g_x > g_z$ ,  $A_x > A_z$  (все положительные). Пунктирный вектор соответствует отрицательному значению  $A_z$ , все другие параметры оставлены положительными. Соотношения, связывающие компоненты вектора  $\mathbf{I}$  в двух системах (см. выражения (3.49), (3.51) и фиг. 3.1), имеют вид (штрих относится к системе  $x_n, y_n, z_n$ )

$$I_z = I'_z \cos \psi - I'_x \sin \psi,$$

$$I_x = I'_z \sin \psi + I'_x \cos \psi,$$

$$I_y = I'_y,$$

где

$$\cos \psi = (A_z/A) \cos \phi = (g_z A_z / gA) \cos \theta,$$

$$\sin \psi = (A_x/A) \sin \phi = (g_x A_x / gA) \sin \theta.$$

и он обращается в нуль, если  $\psi$  выбрать таким, чтобы:

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{A_{\perp}}{A_{\parallel}} \operatorname{tg} \phi = \frac{A_{\perp} g_{\perp}}{A_{\parallel} g_{\parallel}} \operatorname{tg} \theta.$$

Член с  $S'_z I'_z$  теперь можно записать как  $AS'_z I'_z$ , где

$$g^2 A^2 = g_{\parallel}^2 A_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 A_{\perp}^2 \sin^2 \theta. \quad (3.51)$$

Это выражение, очевидно, является частным случаем (3.44), соответствующим аксиальной симметрии.

Теперь спиновый гамильтониан принимает вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g\beta H S'_z + A S'_z I'_z + S'_x \left[ \frac{A_{\parallel} A_{\perp}}{A} I'_x - \frac{1}{2} \left( \frac{A_{\parallel}^2 - A_{\perp}^2}{A} \right) \frac{g_{\parallel} g_{\perp}}{g^2} \sin 2\theta I'_z \right] + \\ & + A_{\perp} S'_y I'_y - \beta H [I'_z (g_{\perp}^{(l)} \sin \theta \sin \psi + g_{\parallel}^{(l)} \cos \theta \cos \psi) + \\ & + I'_x (g_{\perp}^{(l)} \sin \theta \cos \psi - g_{\parallel}^{(l)} \cos \theta \sin \psi)]. \quad (3.52) \end{aligned}$$

Если  $g^{(l)}$  изотропно, то последний член можно записать в виде

$$- g^{(l)} \beta H \{ I'_z \cos(\theta - \psi) + I'_x \sin(\theta - \psi) \} \quad (3.53)$$

в соответствии с фактом, что угол между  $\mathbf{H}$  и осью  $z_n$  равен  $(\theta - \psi)$ . Угол  $\psi$  можно исключить, используя соотношения

$$\sin \psi = \frac{g_{\perp} A_{\perp}}{g A} \sin \theta, \quad \cos \psi = \frac{g_{\parallel} A_{\parallel}}{g A} \cos \theta.$$

В большинстве случаев ядерный зеемановский член настолько мал, что следует сохранить только его диагональную часть. Энергия состояния  $(M, m)$  с учетом первого и второго порядков теории возмущений оказывается равной

$$\begin{aligned} W_{M,m} = & g\beta H M + Am \left[ M + \frac{A_{\parallel} A_{\perp}^2}{2A^2 G} \{ M^2 - S(S+1) \} \right] + \\ & + (A_{\parallel}^2 + A^2) \frac{A_{\perp}^2}{4A^2 G} M \{ I(I+1) - m^2 \} - \\ & - \left[ \frac{(A_{\parallel}^2 - A_{\perp}^2)^2}{8A^2 G} \left( \frac{g_{\parallel} g_{\perp}}{g^2} \right)^2 \sin^2 2\theta \right] M m^2 - G_I m, \quad (3.54) \end{aligned}$$

где  $G = g\beta H$ , и  $G_I$  определяется соотношением

$$g A G_I = \beta H (g_{\parallel}^{(l)} g_{\parallel} A_{\parallel} \cos^2 \theta + g_{\perp}^{(l)} g_{\perp} A_{\perp} \sin^2 \theta). \quad (3.55)$$

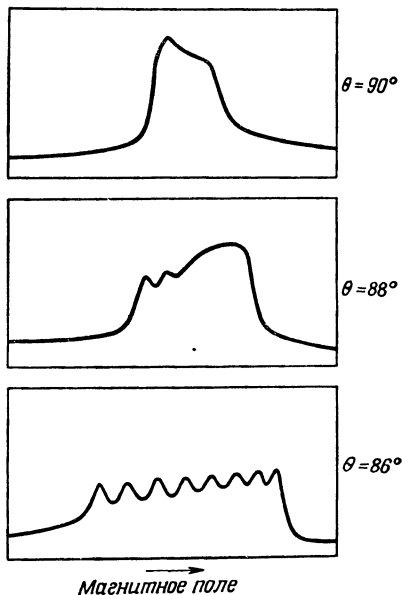
Следовательно, для перехода  $(M, m) \leftrightarrow (M-1, m)$  требуется квант

$$\begin{aligned} h\nu = & g\beta H + Am \left[ 1 + \frac{A_{\parallel} A_{\perp}^2}{2A^2 G} (2M-1) \right] + \\ & + (A_{\parallel}^2 + A^2) \frac{A_{\perp}^2}{4A^2 G} \{ I(I+1) - m^2 \} + \\ & + \left[ \frac{(A_{\parallel}^2 - A_{\perp}^2)^2}{8A^2 G} \left( \frac{g_{\parallel} g_{\perp}}{g^2} \right)^2 \sin^2 2\theta \right] m^2. \quad (3.56) \end{aligned}$$

Угол  $\psi$  имеет такой же смысл, как и угол  $\phi$ , и его можно истолковать следующим образом. Постоянная компонента электронного момента направлена вдоль оси  $z_e$  и имеет составляющие — параллельную и перпендикулярную оси симметрии, —

Фиг. 3.11. Спектр разбавленного кобальт-аммониевого сульфата при  $T = 20 \text{ K}$ ,  $\bar{\nu} = 0,8 \text{ см}^{-1}$  в ориентации, почти перпендикулярной тетрагональной оси.

Обычно члены второго порядка сближают линии сверхтонкой структуры со стороны высоких полей, но при наличии сильной анизотропии вблизи  $\theta = 90^\circ$  наблюдается обратная картина, обусловленная членом с  $\sin^2 2\theta$  в выражении (3.56) [8].



пропорциональные  $\cos \phi = (g_{\parallel}/g) \cos \theta$  и  $\sin \phi = (g_{\perp}/g) \sin \theta$ . Вследствие анизотропии сверхтонкого взаимодействия соответствующие компоненты магнитного поля  $\mathbf{H}_e$ , создаваемого электронами на ядре, пропорциональны  $A_{\parallel}(g_{\parallel}/g) \cos \theta$  и  $A_{\perp}(g_{\perp}/g) \sin \theta$ , и поэтому ядро прецессирует вокруг направления  $\mathbf{z}_n$ , определяемого сложением этих двух компонент, в поле  $\mathbf{H}_e$ , пропорциональном  $(g_{\parallel}^2 A_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 A_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{1/2}/g$ . Принято называть это направление «осью ядерного спина», хотя ядро не прецессирует в обычном смысле вокруг этой оси.

Члены второго порядка изменяются как  $(g\beta H)^{-1}$  или  $(h\nu)^{-1}$  и поэтому обращаются в нуль в сильном поле. Они бывают двух типов; сначала мы рассмотрим те, которые меняются как  $m^2$ . Эти члены вызывают нарушение эквидистантности в сверхтонкой структуре; в обычных условиях линии, наблюдаемые в более слабых полях, если работать при постоянной частоте, ближе расположены друг к другу, чем линии в области сильных полей, как показано на фиг. 3.9. При некоторых углах может наблюдаться обратная картина, если  $|A_{\parallel}| > |A_{\perp}|$ , так как член с  $\sin^2 2\theta$  и член, явно не зависящий от угла  $\theta$ , входят в уравнение (3.56) с противоположными знаками (имеется неявная зависимость от угла у обоих членов вследствие угловой зависимости  $A$ ). Этот эффект показан на фиг. 3.11.

Члены второго порядка другого типа линейно зависят от  $m$  и потому комбинируются с главным членом  $Am$ . Они существуют только при  $S > 1/2$  и обуславливают различие интервалов между сверхтонкими компонентами линий разных электронных переходов. Если тонкая структура не расщепляет эти линии, то сверхтонкие компоненты, принадлежащие различным электронным переходам, слегка расщепляются; величина расщепления увеличивается с ростом  $|m|$  и наибольшей она оказывается на краях группы сверхтонких компонент; в отсутствие расщепления влияние этих членов может проявиться в уширении крайних линий группы. Если имеется тонкая структура, то в спиновый гамильтониан должны быть включены соответствующие члены из § 3—6, и в первом приближении смещения линий, обусловленные этими членами, могут быть добавлены к выражению (3.56). Тогда можно экспериментально исследовать, будут ли интервалы между сверхтонкими линиями больше или меньше среднего у переходов, происходящих при более высоких частотах в постоянном поле (т. е. в слабых полях при постоянной частоте). Из этого факта можно получить некоторую информацию о знаках  $A_x$  и т. д. при условии, что знаки  $g$ -фактора и членов тонкой структуры определены способом, описанным ранее.

Для простоты рассмотрим электронные расщепления только квадрупольного типа (результаты легко обобщить), а также предположим сначала наличие аксиальной симметрии. Тогда, если поле  $\mathbf{H}$  направлено вдоль оси симметрии, то, как легко можно увидеть из фиг. 3.6, при положительном  $D$  переходы между уровнями с положительными значениями  $M$  происходят при более высоких частотах в постоянном поле (в более слабых полях при постоянной частоте) и, наоборот, при более низких, если  $D$  отрицательно. В этом случае, как следует из (3.56), сверхтонкая структура переходов с положительными значениями  $M$  имеет больший средний интервал, когда  $A_{\parallel}$  положительно; таким образом определяется относительный знак  $A_{\parallel}$  и  $D$ . Если поле  $\mathbf{H}$  перпендикулярно оси симметрии, то электронные переходы расположены в обратном порядке (фиг. 3.5) и средний интервал тоже изменяется. Однако из выражения (3.56) видно, что таким способом можно найти только знак  $A_{\parallel}$  относительно  $D$ , поскольку  $A_{\perp}$  входит лишь во второй степени в члены второго порядка.

В случае только ромбической симметрии коэффициентом при  $(2M-1)$  в выражении (3.56) служит  $(A_x A_y A_z / 2A^2 G)$ , причем величина  $A$  равна  $A_x$ ,  $A_y$ ,  $A_z$ , когда магнитное поле направлено вдоль соответствующей оси. (Этот коэффициент не был вычислен для промежуточного направления, хотя его форма

наводит на мысль, что он будет правильным, если использовать для  $A$  подходящее значение.) Таким образом, в этом случае из наблюдения изменения среднего интервала между линиями сверхтонкой структуры у различных электронных переходов определяется знак  $(A_x A_y A_z)$  относительно знаков  $D_x, D_y, D_z$ , если по очереди направлять магнитное поле вдоль трех осей. Ситуация подобна той, которая имеет место при рассмотрении роли  $g$ -фактора. При ромбической симметрии использование переменного поля, поляризованного по кругу, позволяет найти знак  $(g_x g_y g_z)$ , а из тонкой структуры определяется знак  $(D_x D_y D_z)$ , если можно измерить относительные интенсивности при низкой температуре; из сверхтонкой структуры находится знак  $(A_x A_y A_z)$ , если знаки главных значений тензора  $\mathbf{D}$  известны [в противном случае можно найти только относительный знак  $(A_x A_y A_z)$  и  $(D_x D_y D_z)$ ]. При аксиальной симметрии излучение с круговой поляризацией позволяет однозначно определить знак  $g_{\parallel}$ , а из сверхтонкой структуры можно найти относительный знак  $A_{\parallel}$  и  $D$ . Никакой информации о знаках  $A_x, A_y, A_z$  нельзя получить, если наблюдается только один электронный переход, например в случае  $S = 1/2$ .

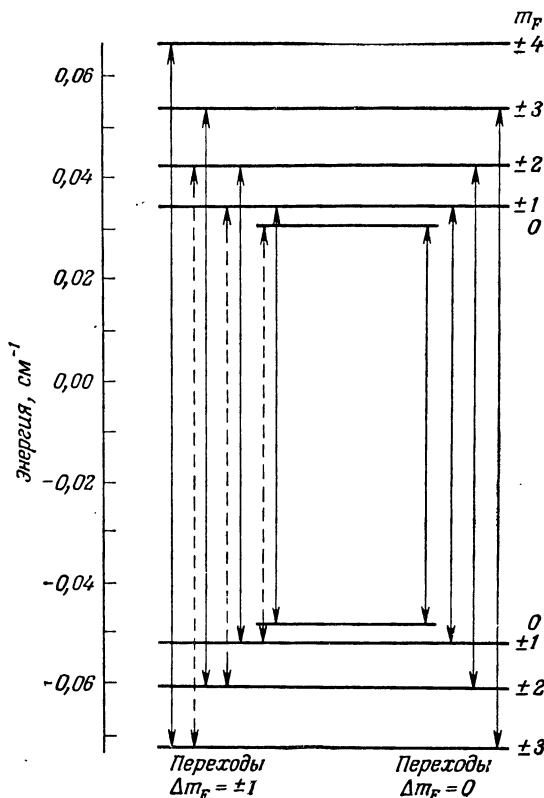
На первый взгляд может показаться, что приведенную выше аргументацию следует изменить на обратную, если одно из значений  $g$ -фактора отрицательно, поскольку  $G$  стоит в знаменателе членов второго порядка в выражении (3.56). Однако обозначение переходов тоже должно стать обратным вследствие изменения знаков и аргументация останется корректной. В этом проявляется преимущество того, что  $g$  и  $A$  всегда считаются положительными величинами; истинные знаки главных значений тензоров  $\mathbf{g}$ ,  $\mathbf{A}$  влияют тогда лишь на выбор квадрантов, в которых лежат углы  $\phi, \psi$ , и автоматически появляются в выражениях типа (3.56), где функции углов  $\phi, \psi$  снова преобразованы в функции угла  $\theta$ .

## § 9. Сверхтонкая структура

### III. Ядерное электрическое квадрупольное взаимодействие

Обсудим сначала частный случай, когда можно получить простые формулы для уровней энергии; он к тому же имеет некоторое сходство со случаем свободного атома: ион с  $S = 1/2$  и аксиальная симметрия. Если внешнее магнитное поле приложено вдоль оси симметрии, то спиновый гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = g_{\parallel} \beta H S_z + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) + P_{\parallel} \left\{ I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right\} - g_{\parallel}^{(I)} \beta H I_z. \quad (3.57)$$



Фиг. 3.12. Сверхтонкие уровни  $^{143}\text{Nd}$  в этилсульфате лантана в нулевом магнитном поле.

Ион  $\text{Nd}^{3+}$  в этой соли обладает аксиальной симметрией, так что уровни с  $\pm m_F$  вырождены и являются дублетами, за исключением уровня с  $m_F=0$ . Переходы с  $\Delta m_F = \pm 1$  показаны слева, пунктирные линии указывают слабые переходы; переходы с  $\Delta m_F = 0$  показаны справа. В отсутствие анизотропии ( $A_{\parallel} = A_{\perp}$ ,  $P_{\parallel} = 0$ ) верхняя и нижняя группы уровней были бы не расщеплены, отвечая  $F=4$  и  $F=3$  соответственно.

Член с  $A_{\perp}$  вызывает перемешивание состояний ( $M = +1/2, m$ ) и ( $M = -1/2, m+1$ ), где  $m$  — ядерное магнитное квантовое число. Оба состояния имеют одну и ту же проекцию полного углового момента на ось  $z$ ; эта составляющая равна  $m + 1/2$  (в единицах  $\hbar$ ), и мы можем обозначить ее как  $m_F$ , где  $m_F = M + m$ . Это число подобно магнитному квантовому числу  $m_F$ , которым мы пользовались для описания сверхтонкой структуры свободных атомов (фиг. 3.12) и которое представляло со-

бой компоненту полного углового момента вдоль оси  $z$ ; различие между ними заключается в том, что ось симметрии тензоров  $\mathbf{A}$  и  $\mathbf{P}$  (ось  $z$ ) фиксирована в кристалле, в то время как для свободного атома нет таких ограничений, и в качестве оси  $z$  может быть выбрано направление внешнего магнитного поля. Чтобы получить простые замкнутые формулы для уровней энергии, мы ограничим обсуждение случаем, когда поле  $\mathbf{H}$  направлено вдоль оси  $z$ . В этом случае энергия двух состояний с одинаковой величиной  $m_F$  равна

$$\begin{aligned} W = & -g_{\parallel}^{(I)}\beta H m_F - \frac{1}{4} A_{\parallel} + P_{\parallel} \left\{ m_F^2 + \frac{1}{4} - \frac{1}{3} I(I+1) \right\} \pm \\ & \pm \frac{1}{2} \left[ \{\beta H (g_{\parallel} + g_{\parallel}^{(I)}) + (A_{\parallel} - 2P_{\parallel}) m_F\}^2 + \right. \\ & \left. + A_{\perp}^2 \left\{ I(I+1) + \frac{1}{4} - m_F^2 \right\} \right]^{1/2}, \quad (3.58) \end{aligned}$$

где знак плюс должен быть взят для состояния, когда электронный спиновый момент параллелен полю, а минус — когда антипараллелен.

Между этими уровнями энергии имеются разрешенные переходы двух типов. Если осциллирующее поле  $\mathbf{H}_1$  перпендикулярно оси  $z$ , то разрешены только переходы типа  $\Delta m_F = \pm 1$ , но следует делать различие между переходами типа  $|M, m\rangle \leftrightarrow \leftrightarrow |M \pm 1, m\rangle$  и переходами типа  $|M, m\rangle \leftrightarrow |M, m \pm 1\rangle$ . В сильных внешних магнитных полях, когда  $h\nu \gg A_{\perp}$ , перемешивание состояний с заданными значениями  $m_F$  становится очень слабым, так что каждое состояние достаточно точно описывается просто как  $|M, m\rangle$ . Тогда переходы, при которых  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = 0$ , являются сильными, вовлекающими электронные моменты, и для их наблюдения требуется квант порядка

$$|g_{\parallel}\beta H + A_{\parallel}m|.$$

Переходы с  $\Delta M = 0$ ,  $\Delta m = \pm 1$  являются слабыми переходами, в которых участвуют (в предельном случае сильного поля) только ядерные моменты, и требуют кванта порядка  $A_{\parallel}M + P_{\parallel}(2m \pm 1) \mp g_{\parallel}^{(I)}\beta H$ .

В промежуточных полях интенсивность последних переходов увеличивается, поскольку благодаря перемешиванию состояний в них вовлекается отчасти и электронный магнитный момент.

Если осциллирующее поле параллельно оси  $z$ , то правило отбора имеет вид  $\Delta m_F = 0$ . Следовательно, разрешены переходы только между уровнями с одинаковыми значениями  $m_F$  и,

как следует из выражения (3.58), они наблюдаются при условии

$$\hbar\nu = \left[ \{\beta H (g_{\parallel} + g_{\parallel}^{(I)}) + (A_{\parallel} - 2P_{\parallel}) m_F\}^2 + A_{\perp}^2 \left\{ I(I+1) + \frac{1}{4} - m_F^2 \right\} \right]^{1/2}. \quad (3.59)$$

Квадрат матричного элемента для этих переходов равен (в пренебрежении вкладом ядерного магнитного момента)

$$|\mu_{ij}|^2 = \frac{1}{4} g_{\parallel}^2 \beta^2 \left( \frac{A_{\perp}}{\hbar\nu} \right)^2 \left\{ I(I+1) + \frac{1}{4} - m_F^2 \right\}. \quad (3.60)$$

Он зависит от значения  $m_F$ , и с увеличением частоты вероятность перехода становится пренебрежимо малой. Из выражения (3.59) следует, что измерение переходов этого типа позволяет найти величины  $|(g_{\parallel} + g_{\parallel}^{(I)})|$ ,  $|A_{\parallel} - 2P_{\parallel}|$  и  $|A_{\perp}|$ . Если присовокупить наблюдение переходов типа  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = 0$ , которые дают другие комбинации параметров, то можно найти величины  $|g_{\parallel}^{(I)}|$ ,  $|A_{\parallel}|$ ,  $|P_{\parallel}|$ , относительные знаки  $g_{\parallel}^{(I)}$  и  $g_{\parallel}$ , а также знаки  $P_{\parallel}$  и  $A_{\parallel}$ . Если знак  $g_{\parallel}$  известен, то можно определить знак  $g_{\parallel}^{(I)}$  (и наоборот); аналогично для  $P_{\parallel}$  и  $A_{\parallel}$ . На практике не всегда можно найти величину  $g_{\parallel}^{(I)}$ , поскольку она порядка  $10^{-3} g_{\parallel}$  и для получения данных, измеренных с достаточной точностью, наблюдения должны проводиться в таких полях, чтобы  $g^{(I)}\beta H$  было сравнимо с шириной линии; но тогда интенсивность переходов, удовлетворяющих условию (3.59), обычно оказывается недостаточной для их обнаружения.

### *Ядерные электрические квадрупольные взаимодействия — теория возмущений*

Продолжим теперь обсуждение сверхтонкой структуры в сильных внешних полях, начатое в § 8, включив ядерное электрическое квадрупольное взаимодействие. В первом приближении влияние этого взаимодействия уже было оценено [формула (3.47)] и было показано, что в этом приближении оно не сказывается на спектре. Поэтому становятся необычно важными эффекты второго порядка, поскольку только с их помощью удастся найти величину ядерного электрического квадрупольного взаимодействия. Вообще по величине это взаимодействие меньше магнитного сверхтонкого взаимодействия, и мы будем иметь это в виду, применяя теорию возмущений при рассмотрении случая аксиальной симметрии для любого значения  $S$ .

Если внешнее магнитное поле приложено под углом  $\theta$  к оси симметрии (ось  $z$ ) в плоскости  $xz$  и введена ядерная координата



натная система  $(x_n, y_n, z_n)$ , где ось  $z_n$  образует угол  $\psi$  с осью  $z$ , то ядерное электрическое квадрупольное взаимодействие

$$P_{\parallel} \left\{ I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right\}$$

приобретает вид

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} P_{\parallel} \left\{ I_z'^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right\} (3 \cos^2 \psi - 1) - P_{\parallel} (I_x' I_z' + I_z' I_x') \cos \psi \sin \psi + \\ + \frac{1}{4} P_{\parallel} (I_+'^2 + I_-'^2) \sin^2 \psi. \quad (3.61) \end{aligned}$$

Последние два члена являются недиагональными и имеют матричные элементы между состояниями  $|m\rangle$  и  $|m \pm 1\rangle$ ,  $|m \pm 2\rangle$  при одном и том же значении электронного магнитного квантового числа  $M$ . Это сильно усложняет матрицу энергии, к которой можно применить методы теории возмущений, только если  $|P| \ll |AM|$ , поскольку  $AM$  есть разность энергий двух последовательных ядерных уровней. Если это неравенство имеет место, строго разрешены только переходы, для которых  $\Delta m = 0$ ,  $\Delta M = \pm 1$ . Первый (диагональный) член выражения (3.61) добавляет к энергии состояния  $|M, m\rangle$ , задаваемой (3.54), величину

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} P_{\parallel} \left\{ m^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right\} \left\{ 3 \frac{g_{\parallel}^2 A_{\parallel}^2}{g^2 A^2} \cos^2 \theta - 1 \right\} = \\ = P \left\{ m^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right\}, \quad (3.62) \end{aligned}$$

которая представляет собой частный случай выражения (3.47). Недиagonальные члены, учтенные во втором порядке теории возмущений, увеличивают энергию на величину

$$\begin{aligned} \left( \frac{g_{\parallel} g_{\perp} A_{\parallel} A_{\perp}}{g^2 A^2} \right)^2 \left( \frac{P_{\parallel}^2 \sin^2 2\theta}{8AM} \right) m \{ 8m^2 + 1 - 4I(I+1) \} + \\ + \left( \frac{g_{\perp} A_{\perp}}{gA} \right)^4 \left( \frac{P_{\parallel}^2 \sin^4 \theta}{8AM} \right) m \{ 2I(I+1) - 2m^2 - 1 \}. \quad (3.63) \end{aligned}$$

Квант энергии, необходимый для наблюдения перехода  $|M, m\rangle \leftrightarrow |M-1, m\rangle$ , возрастает на

$$\begin{aligned} - \left( \frac{g_{\parallel} g_{\perp} A_{\parallel} A_{\perp}}{g^2 A^2} \right)^2 \left( \frac{P_{\parallel}^2 \sin^2 2\theta}{8AM(M-1)} \right) m \{ 8m^2 + 1 - 4I(I+1) \} - \\ - \left( \frac{g_{\perp} A_{\perp}}{gA} \right)^4 \left( \frac{P_{\parallel}^2 \sin^4 \theta}{8AM(M-1)} \right) m \{ 2I(I+1) - 2m^2 - 1 \}, \quad (3.64) \end{aligned}$$

причем в это выражение не входит член с  $P$  [формула (3.62)], так как он не зависит от  $M$ . Члены второго порядка не обращаются в нуль в случае сильных полей в отличие от членов

выражения (3.56), поскольку знаменатели содержат величину  $A$ , а не  $G$ . Наряду с членами, пропорциональными  $m$ , которые одинаково изменяют интервалы между всеми сверхтонкими линиями, появились члены с  $m^3$ , из-за которых эти интервалы оказываются больше для крайних линий, чем для линий в центре, когда  $\theta = 90^\circ$ ; при промежуточных углах картина обратная. Этот эффект исчезает при  $\theta = 0^\circ$ , когда нет недиагональных членов в случае аксиальной симметрии. Таким образом, вследствие квадрупольных эффектов компоненты сверхтонкой структуры расположены симметрично относительно центра в отличие от эффектов второго порядка, обусловленных магнитными сверхтонкими взаимодействиями, которые содержат члены с  $m^2$ .

Более важный и к тому же более легко наблюдаемый эффект состоит в том, что из-за недиагональных элементов квадрупольного взаимодействия оказываются возможными переходы, при которых ядерное магнитное квантовое число изменяется на единицу или на два ( $\Delta m = \pm 1, \Delta m = \pm 2$ ) и которые иначе были бы запрещены. В первом приближении, когда пренебрегают энергиями порядка  $(P/A)^2$ , такими переходами являются следующие.

Переходы  $|M, k \pm 1/2\rangle \leftrightarrow |M - 1, k \mp 1/2\rangle$ .

Энергия сверхтонкого взаимодействия =

$$= Ak \pm \left\{ A \left( M - \frac{1}{2} \right) + 2Pk - G_I \right\} \quad (3.65)$$

[в этих выражениях величина  $P$ , входящая в энергию, определяется из (3.62)]. Их интенсивности по отношению к интенсивностям переходов  $\Delta m = 0$  равны

$$\left( \frac{g_{\parallel} g_{\perp} A_{\parallel} A_{\perp}}{g^2 A^2} \right)^2 \left( \frac{P_{\parallel} \cos \theta \sin \theta}{AM(M-1)} \right)^2 k^2 \left\{ \left( I + \frac{1}{2} \right)^2 - k^2 \right\}. \quad (3.66)$$

Переходы  $|M, m \pm 1\rangle \leftrightarrow |M - 1, m \mp 1\rangle$ .

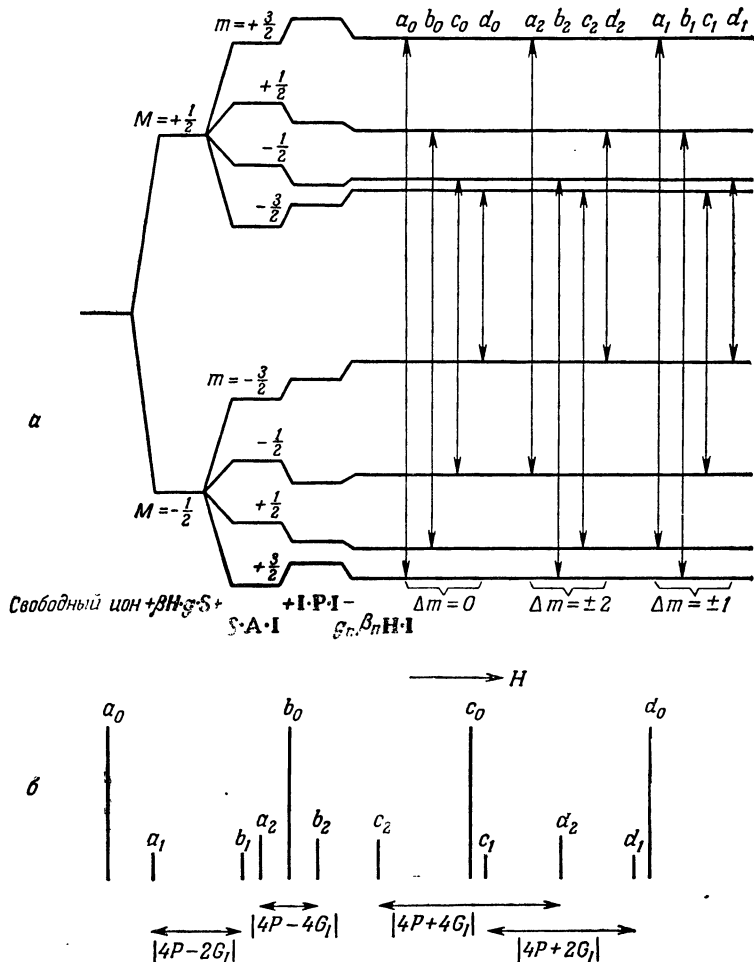
Энергия сверхтонкого взаимодействия =

$$= Am \pm \{ A(2M - 1) + 4Pm - 2G_I \}. \quad (3.67)$$

Их интенсивности по отношению к интенсивностям переходов  $\Delta m = 0$  равны

$$\left( \frac{g_{\perp}^2 A_{\perp}^2}{g^2 A^2} \right)^2 \left( \frac{P_{\parallel} \sin^2 \theta}{8AM(M-1)} \right)^2 \{ (I + 1)^2 - m^2 \} \{ I^2 - m^2 \}. \quad (3.68)$$

Здесь  $G_I$ , как и в общем случае, определяется из выражения (3.55), но если  $g^{(I)}$  изотропно, то довольно сложная угловая зависимость величины  $G_I$  заменяется просто на  $\cos(\theta - \psi)$ , как можно увидеть из (3.53). Если величины  $g_{\parallel} A_{\parallel}, g_{\perp} A_{\perp}$  имеют



Фиг. 3.13.  $a$  — диаграмма уровней энергии для  $S = 1/2$ ,  $I = 3/2$ .

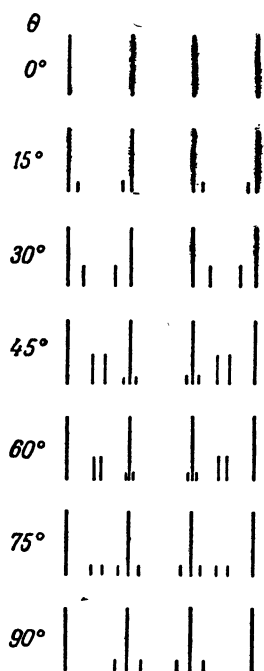
Переходы с  $\Delta m = 0$  и  $\Delta m = \pm 2$  разрешены, если внешнее магнитное поле направлено вдоль ромбической оси, тогда как переход с  $\Delta m = \pm 1$  разрешен только при промежуточных направлениях.

$b$  — схематическое изображение спектра, соответствующего  $a$ .

Эффектами второго порядка пренебрегли, интенсивности в масштабе не выдержаны.

противоположные знаки, то  $G_I$  может проходить через нуль, поскольку имеется угол, при котором  $\theta - \psi = 90^\circ$ ; это соответствует ситуации, когда электронное магнитное поле  $H_e$  на ядре перпендикулярно внешнему магнитному полю  $H$ .

Уровни энергии и возможные переходы показаны на фиг. 3.13.



Фиг. 3.14. Квадрупольные эффекты в спектре для  $S = 1/2$ ,  $I = 3/2$ , без анизотропии и при  $A_{\parallel} = A_{\perp} = 5P_{\parallel}$ .

Поведение линий сверхтонкой структуры можно лучше понять на простом примере. На фиг. 3.14 приведены спектры при различных углах, рассчитанные для гипотетического иона с  $S = 1/2$ ,  $I = 3/2$ ,  $A_{\parallel} = A_{\perp} = 5P_{\parallel}$ ,  $g_{\parallel} = g_{\perp}$ . При  $\theta = 0$  разрешены только четыре линии с  $\Delta m = 0$ . С увеличением угла  $\theta$  первыми появляются линии с  $\Delta m = \pm 1$  в виде дублетов, симметрично расположенных относительно средних точек интервалов между всеми линиями с  $\Delta m = 0$ , исключая центр всего спектра. Интервал между компонентами дублета, как следует из (3.65), равен  $(4Pk - 2G_I)$ , поскольку в этом случае  $M - 1/2 = 0$ , и, следовательно, он самый большой на краю спектра; но при этом не будет симметрии относительно центра спектра, потому что члены  $4Pk$  и  $2G_I$  складываются на одном краю и вычитаются на другом. Интенсивности линий [формула (3.66)] достигают максимума при  $\theta = 45^\circ$  и снова падают до нуля при  $90^\circ$ . Линии с  $\Delta m = \pm 2$  ведут себя аналогичным образом, за исключением того, что интервал между компонентами дублета в два раза больше [формула (3.67)] и расположены они с обеих сторон каждой линии с  $\Delta m = 0$ , исключая крайние линии; интенсивности достигают максимума при  $\theta = 90^\circ$ . На фиг. 3.14 представлен случай, когда анизотропии нет, но при наличии аксиальной анизотропии поведение остается качественно сходным. В этом случае ядерные квадрупольные эффекты существенно зависят от угла  $\psi$ , величина которого по сравнению с  $\theta$  может быть много ближе к нулю или  $\pi$ , когда  $|(g_{\parallel}A_{\parallel}/g_{\perp}A_{\perp})| \gg 1$ , или к  $\pm\pi/2$ , когда эта величина намного меньше единицы. Если  $|(g_{\parallel}A_{\parallel}/g_{\perp}A_{\perp})|$  намного больше единицы, то квадрупольные линии появляются только при  $\theta$ , близком к  $90^\circ$ , и полное изменение величины  $P$  (которая проходит через нуль при  $\cos\psi = 3^{-1/2}$ ) происходит за малый интервал изменений угла  $\theta$ , близкого к  $90^\circ$ . С другой стороны, если  $|(g_{\parallel}A_{\parallel}/g_{\perp}A_{\perp})| \ll 1$ , ква-

друпольные эффекты простираются на широкий интервал изменений угла  $\theta$  и могут появиться со значительной интенсивностью при совсем малых  $\theta$ .

В принципе наблюдение квадрупольных линий дает немало дополнительной информации, поскольку измерение интервала между компонентами дублета позволяет найти величину  $|P|$ , с помощью которой можно вычислить ядерный квадрупольный момент, если известен градиент электрического поля, а также значение  $|G_I|$ , из которого можно непосредственно получить величину ядерного магнитного момента. Определение относительных знаков этих величин требует сложного анализа.

Поскольку  $g$ , и  $A$  являются положительными величинами, то линии, для которых  $m$  или  $k$  положительны, наблюдаются всегда с высокочастотного (слабополевого) края группы сверхтонких линий. Если  $S = 1/2$ , то дополнительные линии, обусловленные квадрупольным взаимодействием, образуют дублеты, из интервала между компонентами которого можно определить относительные знаки  $P$  и  $G_I$ , так как этот интервал будет наименьшим на высокочастотном (слабополевым) краю, когда  $P$ ,  $G_I$  имеют одинаковые знаки, и наоборот (фиг. 3.13, б). Изучение выражений для  $P$ ,  $G_I$  показывает, что наблюдения при различных углах дают знак  $P_{\parallel}$  относительно знаков  $(A_{\parallel}g_{\parallel}/g_{\parallel}^{(I)})$ ,  $(A_{\perp}g_{\perp}/g_{\perp}^{(I)})$ , фигурирующих в выражении для  $G_I$  [формула (3.55)], а также значения  $|P_{\parallel}|$ ,  $|g_{\parallel}^{(I)}|$ ,  $|g_{\perp}^{(I)}|$ ,  $|A_{\parallel}|$ ,  $|A_{\perp}|$ .

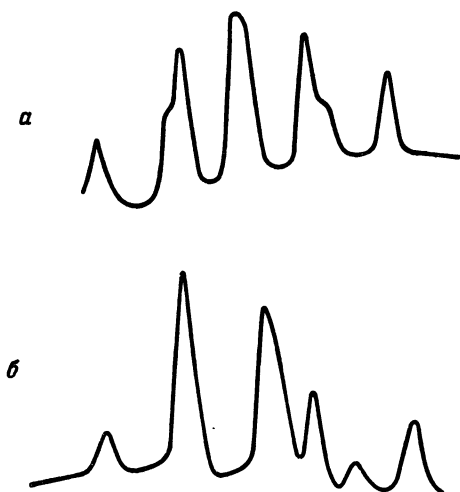
Дальнейшая информация о знаках может быть получена либо из теории, либо из рассмотрения эффектов второго порядка:

1) теория основного состояния электронов в атоме может дать знак и величину  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $(A_{\parallel}/g_{\parallel}^{(I)})$ ,  $(A_{\perp}/g_{\perp}^{(I)})$  и  $(P/Q)$ ; тем самым становятся известными знаки  $(A_{\parallel}g_{\parallel}/g_{\parallel}^{(I)})$ ,  $(A_{\perp}g_{\perp}/g_{\perp}^{(I)})$ , и из экспериментов можно получить знак  $P$  и, следовательно, знак  $Q$ , квадрупольного момента ядра;

2) члены второго порядка в выражении (3.64) имеют определенный знак, и если их влияние наблюдаемо, истинные знаки  $P$  и  $G_I$  можно найти.

3) члены второго порядка в выражении (3.56) также имеют определенный знак, и, наблюдая их эффект в промежуточных полях, можно найти знак  $P$ , а следовательно, и знак  $G_I$  (непосредственно или из экспериментов в сильных полях);

4) если  $S \geq 1$ , то знаки  $P$  и  $G_I$  можно найти из эффектов первого порядка благодаря членам с  $AM$  в выражениях (3.65), (3.67) при условии, что определен знак  $M$  для различных электронных переходов; в противном случае члены первого порядка дают только знаки  $P$  и  $G_I$  относительно членов тонкой структуры.



Фиг. 3.15. „Перпендикулярный“ спектр  $(\text{Mg, Cu})_3 \cdot \text{La}_2(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{D}_2\text{O}$  в направлении  $\langle 110 \rangle$  относительно локальных осей четвертого порядка.

$a$  — при  $0,3 \text{ см}^{-1}$ ,  $b$  — при  $0,8 \text{ см}^{-1}$ . Увеличение асимметрии при высоких частотах обусловлено взаимодействием сильного внешнего магнитного поля с ядерным магнитным моментом [14].

Во многих случаях оказывается недоступным разрешение, необходимое для определения всех этих величин. Член с  $G_I$  обычно довольно мал, он не может быть определен точно, если измерения не проводятся в достаточно сильных полях.

Следует подчеркнуть, что использованная выше теория возмущений справедлива, если только  $|P/A|$  совсем мало. Как следует из фиг. 3.14, даже для  $P/A = 0,2$  переходы с  $\Delta m = \pm 1$  при некоторых углах имеют интенсивность, составляющую 0,4 от интенсивности переходов с  $\Delta m = 0$ ; это отражает тот факт, что в матрице энергии недиагональные члены недостаточно малы по сравнению с диагональными членами. Величина  $G_I$  и члены порядка  $A^2/G$  также могут оказывать весьма существенное влияние на интенсивность, как это показано на фиг. 3.15.

## § 10. «Запрещенные» сверхтонкие переходы

В спектрах парамагнитного резонанса ионов, у которых основной более чем двукратно вырожденный уровень расщеплен кристаллическим электрическим полем на величины порядка  $10^{-2} - 10^{-1} \text{ см}^{-1}$  и которые к тому же обладают сверхтонкой структурой, часто наблюдаются дополнительные сверхтонкие линии, которые кажутся соответствующими переходам, при которых ядерное магнитное квантовое число  $m$  изменяется на  $\pm 1$ . Эти линии впервые наблюдали Блини и Ингрэм [8] в разбавленных марганец-аммониевом сульфате и фторосиликате марганца. Они появились, когда внешнее магнитное поле было направлено под углом к кристаллической оси, и имели необъяснимо боль-

шую интенсивность. Как показали Блини и Рубинс [15], эти линии обусловлены эффектами второго порядка, вызванными перекрестными членами спинового гамильтониана, описывающими тонкую и сверхтонкую структуры.

Рассмотрим ион, у которого  $S > 1/2$ , а тонкая структура описывается аксиально симметричным членом второй степени. Для простоты мы будем предполагать, что фактор спектроскопического расщепления и сверхтонкая структура изотропны, что часто имеет место в случае ионов с конфигурациями  $d^5$  и  $f^7$  или  $d^3$  в октаэдрическом поле, где рассматриваемые эффекты обычно наблюдаются. Спиновый гамильтониан в этом случае имеет вид

$$\mathcal{H} = g\beta\mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + D \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} + A\mathbf{S} \cdot \mathbf{I} - g_f\beta\mathbf{H} \cdot \mathbf{I}. \quad (3.69)$$

Если  $\mathbf{H}$  направлено под углом  $\theta$  к кристаллической оси и зеемановская энергия является наибольшим членом гамильтониана, то ее можно сделать диагональной, если выбрать направление  $\mathbf{H}$  за новую ось  $z$ . При аксиальной симметрии это преобразование эквивалентно вращению на угол  $\theta$  вокруг оси  $y$ , и гамильтониан тогда принимает вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g\beta HS_z + \frac{1}{2} D \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} (3 \cos^2 \theta - 1) + \\ & + D (S_z S_x + S_x S_z) \cos \theta \sin \theta + \frac{1}{4} D (S_+^2 + S_-^2) \sin^2 \theta + A\mathbf{S} \cdot \mathbf{I} - \\ & - g_f\beta\mathbf{H} \cdot \mathbf{I}. \end{aligned} \quad (3.70)$$

Волновые функции нулевого приближения  $|M, m\rangle$  (где  $M, m$  — электронное и ядерное магнитные квантовые числа), которые определяют состояние иона в очень сильном магнитном поле, перемешиваются недиагональными членами этого гамильтониана. Влияние на энергию перемешивания первого порядка из-за членов с  $A$  и  $D$  было оценено ранее, но существуют важные эффекты второго порядка, обусловленные перекрестными произведениями членов, содержащих  $A$  и  $D$ . Они состоят из произведений

$$(S_z S_+) (S_- I_+), \quad (S_z S_-) (S_+ I_-)$$

и произведений, отличающихся перестановкой компонент  $\mathbf{S}$ , коэффициенты при которых имеют порядок ( $DA$ /зеемановская энергия). Такие члены можно выразить через эквивалентный оператор как

$$\frac{1}{8} DA \sin 2\theta (I_+ + I_-) \left[ \frac{(2S_z - 1) \{S(S+1) - S_z^2 + S_z\}}{W_M - W_{M-1}} + \frac{(2S_z + 1) \{S(S+1) - S_z^2 - S_z\}}{W_M - W_{M+1}} \right], \quad (3.71)$$

и если  $D \ll g\beta H$ , то энергетический знаменатель можно записать как

$$W_{M+1} - W_M = W_M - W_{M-1} = g\beta H;$$

тогда (3.71) принимает вид

$$\frac{3DA \sin 2\theta}{4g\beta H} (I_+ + I_-) \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\}. \quad (3.72)$$

Важность членов в (3.71) и (3.72) вытекает из того факта, что они содержат операторы, которые связывают сверхтонкие уровни с одинаковыми  $M$ , разность энергии между которыми равна  $AM$ . Следовательно, ядерное состояние  $|m\rangle$  оказывается перемешанным с состояниями  $|m \pm 1\rangle$ , входящими с весом порядка

$$\frac{3D \sin 2\theta}{4g\beta H},$$

и становятся разрешенными переходы  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = \pm 1$ . Интенсивность этих переходов относительно интенсивности обычных переходов, при которых  $m$  не изменяется, по порядку величины равна квадрату коэффициента перемешивания. Детальный анализ дает для относительной интенсивности следующее выражение:

$$\left( \frac{3D \sin 2\theta}{4g\beta H} \right)^2 \left\{ 1 + \frac{S(S+1)}{3M(M-1)} \right\}^2 \{ I(I+1) - m^2 + m \} \quad (3.73)$$

для переходов

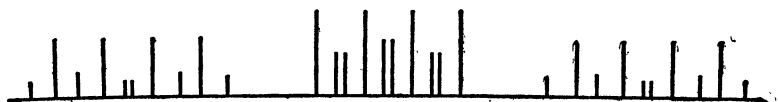
$$|M, m\rangle \leftrightarrow |M-1, m-1\rangle \quad \text{и} \quad |M, m-1\rangle \leftrightarrow |M-1, m\rangle.$$

Линии этих переходов наиболее интенсивны в случае электронного перехода  $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ , их угловая зависимость такова, что они исчезают при ориентациях, параллельной и перпендикулярной оси симметрии, достигая максимума при  $\theta = 45^\circ$ . Их интенсивность неожиданно велика, и в этой ориентации они конкурируют (по интенсивности) с переходами  $\Delta m = 0$  при величине  $D/g\beta H$  около  $1/12$ .

При этих условиях переходы с  $\Delta m = \pm 2$  тоже будут иметь заметную интенсивность. Легко видеть, что они обусловлены перемешиванием, появляющимся благодаря повторному применению уже рассмотренных перекрестных членов, а также вследствие перекрестных произведений типа  $(DS_+^2)(AS_-I_+)^2$  и  $(DS_-^2)(AS_+I_-)^2$ . С помощью теории возмущений можно показать, что относительная интенсивность перехода

$$|M, m \pm 1\rangle \leftrightarrow |M-1, m \mp 1\rangle$$





Ф и г. 3.16. Схема спектра для  $S = 3/2, I = 3/2$ , показывающая сильные линии  $\Delta m = 0$  и дополнительные линии  $\Delta m = \pm 1$ .

при условии  $D, A \ll g\beta H$  равна

$$\left[ \frac{1}{2} \left( \frac{3D \sin 2\theta}{4g\beta H} \right)^2 \left\{ 1 + \frac{S(S+1)}{3M(M-1)} \right\}^2 \pm \frac{3DA \sin^2 \theta}{16(g\beta H)^2} \left\{ 1 + \frac{S(S+1)}{3M(M-1)} \right\}^2 \right] [I^2 - m^2] \{ (I+1)^2 - m^2 \}. \quad (3.74)$$

*Положение линий*

Энергия состояния  $|M, m\rangle$ , обусловленная членами сверхтонкого взаимодействия, равна

$$AMm + m \frac{A^2}{2g\beta H} \{ M^2 - S(S+1) \} + M \frac{A^2}{2g\beta H} \{ I(I+1) - m^2 \} - g\beta H m + \left( \frac{D \sin 2\theta}{4g\beta H} \right)^2 \frac{2Am}{M} \{ [M^2 - S(S+1)]^2 - M^2 \} + \left( \frac{D \sin^2 \theta}{4g\beta H} \right)^2 (2AmM) \{ 2M^2 + 1 - 2S(S+1) \}. \quad (3.75)$$

Здесь включены все члены второго порядка наряду с важными членами третьего порядка, возникающими из-за перекрестных произведений, рассмотренных выше. Общее представление о спектре можно получить, опустив сначала члены, обращаемые в нуль при высоких частотах; тогда для иона с  $S = 3/2, I = 3/2$  и  $D$ , достаточно большим для того, чтобы разрешить три электронных перехода, спектр будет приблизительно таким, как на фиг. 3.16. Для центрального перехода линии с  $\Delta m = \pm 1$  появляются парами с интервалом  $2g_I\beta H$ , симметрично расположенными относительно средней точки участка между основными линиями; они имеют наибольшую интенсивность в центре спектра. Для крайних переходов половина линий с  $\Delta m = \pm 1$  смещена на величину  $A$  в сторону высоких частот, а другая половина линий смещена настолько же, но в противоположную сторону; следовательно, одна линия с каждого края группы сверхтонких линий оказывается снаружи от линий основной сверхтонкой структуры. Для иона с большим значением  $S$  эти смещения равны  $\pm 2A$  для переходов  $|\pm 5/2\rangle \leftrightarrow |\pm 3/2\rangle$  и  $\pm 3A$  — для переходов  $|\pm 7/2\rangle \leftrightarrow |\pm 5/2\rangle$ .

К этому следует добавить смещение второго порядка. Как следовало ожидать, член с  $A(D/g\beta H)^2$  оказывается наиболее важным при больших значениях  $D$ . Однако для электронного

перехода  $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$  этот член смещает обе компоненты дублета линий с  $\Delta m = \pm 1$  на одинаковую величину и таким образом не изменяет интервала между ними, равного

$$\left| \frac{A^2}{g\beta H} \left\{ S(S+1) - \frac{1}{4} \right\} + 2g_I \beta H \right|. \quad (3.76)$$

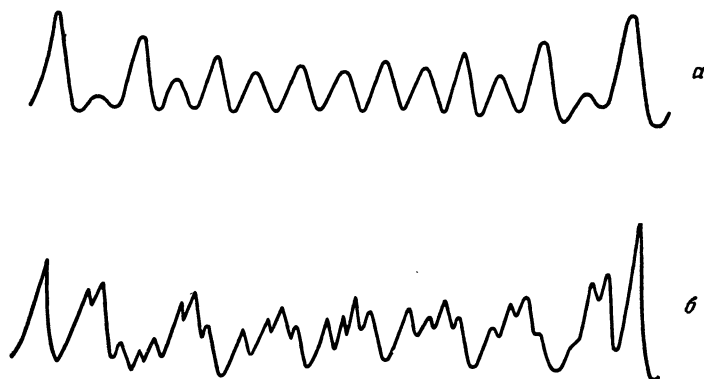
Измерение интервала в полях различной напряженности дает возможность определить обе величины, фигурирующие в (3.76). Обычно это не очень точный метод определения  $g_I$ , но он может быть полезен для установления знака этой величины (точнее, можно найти только относительный знак  $g_I$  и  $g$ ). Если бы имелось ядерное электрическое квадрупольное взаимодействие [с соответствующим членом  $P\{m^2 - 1/3I(I+1)\}$ , см. (3.62)], то член  $2P(2m-1)$  должен был быть включен под знак модуля в (3.76). Благодаря этому увеличился бы интервал между компонентами дублета на одном конце и уменьшился на другом. Таким образом, правило равных интервалов в дублетах является довольно чувствительным тестом для такого взаимодействия, однако при пользовании этим правилом должна соблюдаться осторожность, так как вследствие эффектов более высокого порядка, опущенных при рассмотрении, могут возникать члены с  $m^2$ , которые дали бы аналогичный результат.

Положение линий с  $\Delta m = \pm 2$  легко можно определить. Для центрального электронного перехода они образуют дублеты с интервалом, в два раза превышающим интервал, даваемый выражением (3.76); эти дублеты расположены симметрично относительно всех основных сверхтонких линий, за исключением крайних. У боковых электронных переходов они исключаются на величину, в два раза (в первом приближении) превышающую соответствующее значение для переходов с  $\Delta m = \pm 1$ .

Наблюдение этого смещения дает возможность установить знак  $A$  относительно  $g_I$ , если определить, добавляется или вычитается это смещение из значения  $g_I \beta H$  для бокового перехода с положительным  $M$ . Однако знак  $M$  лишь тогда определен, когда известен знак  $D$ ; в противном случае определяется знак произведения  $Dg_I$ .

Корректность этой теории была проверена Блини и Рубинсом [15] на примере монокристалла  $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ , содержащего около 1% ионов  $V^{2+}$ . Этот ион  $3d^3$  имеет синглетное основное состояние  $S = 3/2$ , а обогащенный стабильный изотоп  $^{51}V$  имеет  $I = 7/2$ . Спиновый гамильтониан (3.69) описывает спектр при следующих значениях параметров:

$$g = 1,971 \pm 0,002, \quad g_I = +0,80 \cdot 10^{-3}, \\ D = (+808 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \quad A = (-84,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}.$$



Фиг. 3.17. Центральный переход  $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$  в разбавленном фторосиликате ванадия, поле  $\mathbf{H}$  образует угол  $78^\circ$  с кристаллической осью.

*а* — длина волны 1,3 см ( $H \sim 8200$  Э), *б* — длина волны 3,2 см ( $H \sim 3400$  Э); крайняя линия справа имеет аномальную интенсивность вследствие случайного совпадения с линией, принадлежащей другому электронному переходу [15].

Значение  $D$  настолько велико, что теорией возмущений можно пользоваться лишь при углах, для которых  $\sin 2\theta$  довольно мал; на фиг. 3.17 показан центральный электронный переход  $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ , при этом поле  $\mathbf{H}$  образует угол  $78^\circ$  с кристаллической осью. При меньшей длине волны линии с  $\Delta m = \pm 1$  кажутся неразрешенными дублетами, интенсивность которых в центре почти равна интенсивности линий с  $\Delta m = 0$ . При большей длине волны интенсивность «запрещенных» переходов значительно больше: видны оба типа линий — с  $\Delta m = \pm 1$  и  $\Delta m = \pm 2$ ; в то же время интенсивность линий с  $\Delta m = 0$  сильно падает, за исключением двух крайних линий. Точная диагонализация матрицы энергии, полученная с помощью вычислительной машины, показала, что можно ожидать очень сложный спектр; например, вблизи  $\theta = 45^\circ$  переходы с  $\Delta m = \pm 3$  и  $\Delta m = \pm 4$  будут наиболее интенсивными.

Кривые, показывающие изменение интенсивности различных запрещенных переходов в зависимости от угла, рассчитаны Блини и Рубинсом; будучи применимы только в частном случае, они между тем иллюстрируют тот факт, что интенсивность запрещенных переходов может быть довольно большой, так что наблюдаемый спектр может иметь малое сходство с картиной, ожидаемой из простой теории. Очевидно, что другие члены тонкой структуры, а не просто  $DS_z^2$  могут привести к аналогичным эффектам; с этой точки зрения был проанализирован кубический член (см., например, [16], где проведено сравнение теории с экспериментальными результатами для  $Mn^{2+}$  в кубическом  $ZnSe$ ).

Появление и интенсивность запрещенных переходов составляют их наиболее замечательную особенность. Они, естественно, сопровождались смещениями линий с  $\Delta m = 0$  из ожидаемых положений. Эти смещения должны, конечно, приниматься во внимание при определении значений параметров спинового гамильтониана из результатов экспериментального исследования спектра. Однако до тех пор, пока не известна очень точно ориентация магнитного поля относительно кристаллических осей, лучше проводить измерения в экстремальных направлениях, где требуется меньшая точность в ориентации поля. Это довольно элементарное правило является вполне общим, и мы хотим подчеркнуть, что в экспериментах до ДЭЯР, где сверхтонкую структуру можно измерить с большой точностью, влияние недиагональных членов, рассмотренное в этом параграфе, может стать значительным. Во многих случаях можно избежать серьезных ошибок, обусловленных пренебрежением этими членами, если с очень высокой точностью ориентировать магнитное поле вдоль кристаллической оси.

### § 11. Сверхтонкая структура от лигандов

Когда магнитные электроны неполностью локализованы на центральном «магнитном» ионе и их волновые функции включают орбитали, принадлежащие соседним ионам, наблюдается дополнительное расщепление линий парамагнитного резонанса, если ядра лигандов обладают ядерными спинами. Эта сверхтонкая структура от лигандов (иногда называемая суперсверхтонкой) описывается дополнительными членами в спиновом гамильтониане, которые имеют аксиальную симметрию относительно оси «связи» — линии, проходящей через центр лигандного иона и центр магнитного иона. Если эта линия является осью  $z$ , то дополнительные члены, обусловленные лигандным ионом  $L$ , имеют вид

$$\mathcal{H}_L = A_{\parallel}^L I_z^L S_z + A_{\perp}^L (I_x^L S_x + I_y^L S_y) + P_{\parallel}^L \left\{ (I_z^L)^2 - \frac{1}{3} I^L (I^L + 1) \right\} - g_I^L \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{I}, \quad (3.77)$$

где  $I^L$  — спин ядра лиганда,  $\mathbf{S}$  — фиктивный спин магнитного иона, и параметры аналогичны тем, которые использовались для описания сверхтонкой структуры центрального иона.

Вообще величина этих параметров такова, что когда приложено магнитное поле, достаточно большое для того, чтобы сместить резонансный спектр в микроволновую область, мы можем рассматривать взаимодействие с лигандом по теории

возмущений, удерживая лишь члены первого порядка. Тогда разрешены электронные переходы, при которых ориентация ядра лиганда остается неизменной ( $\Delta m^L = 0$ ), и если внешнее магнитное поле образует угол  $\theta$  с осью связи, переход смещается на величину  $A^L m^L$ , где

$$(A^L)^2 = (A_{\parallel}^L)^2 \cos^2 \theta + (A_{\perp}^L)^2 \sin^2 \theta, \quad (3.78)$$

при условии, что центральный ион имеет изотропный  $g$ -фактор. Если  $g$ -фактор анизотропен и его главные оси совпадают с осями  $x$ ,  $y$ ,  $z$  [выражение (3.77)], а ось  $z$  является линией связи, то величина  $A^L$  определяется из соотношения, подобного (3.44),

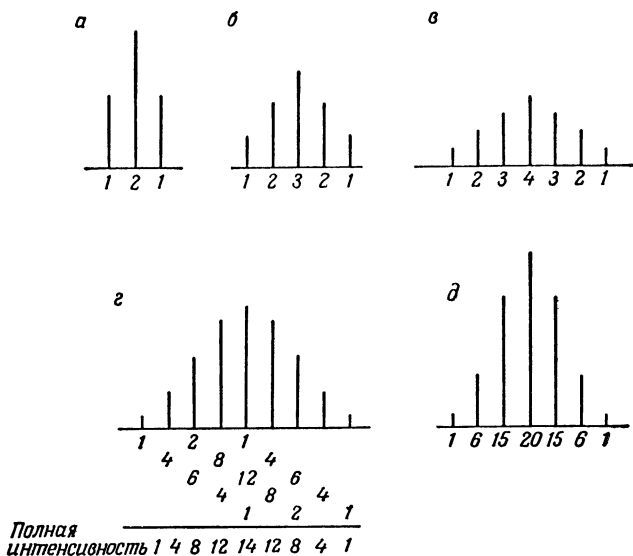
$$g^2 (A^L)^2 = (l^2 g_x^2 + m^2 g_y^2) (A_{\perp}^L)^2 + n^2 g_z^2 (A_{\parallel}^L)^2, \quad (3.79)$$

где  $l$ ,  $m$ ,  $n$  — направляющие косинусы магнитного поля относительно осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$ .

Под влиянием этого дополнительного взаимодействия каждый электронный переход или каждая сверхтонкая линия, если центральный ион имеет ядерный спин, должны расщепиться на  $(2I^L + 1)$  линий равной интенсивности с интервалом  $A^L$ . Если число лигандов равно  $n$  (и все они идентичны), то должно произойти расщепление на  $(2I^L + 1)^n$  линий, что для иона в октаэдрической конфигурации из шести лигандов с ядерными спинами  $I^L = 1/2$  даст  $2^6 = 64$  линии.

К счастью, проблема не так серьезна, как может показаться из этих вычислений, поскольку многие линии совпадают. Если магнитный ион является центром симметрии, то лигандные ионы всегда будут попарно идентичны, и линейное смещение, вызванное такой парой, будет равно  $A^L (m_1 + m_2)$ , где каждое из чисел  $m_1$ ,  $m_2$  принимает  $(2I^L + 1)$  возможных значений. Сверхтонкая структура от лигандов, обусловленная такой парой, показана на фиг. 3.18 для значений  $I^L$ , равных  $1/2$ ,  $1$  и  $3/2$ . Она состоит из группы равноотстоящих линий с интервалом  $A^L$ , но с интенсивностями, возрастающими в арифметической прогрессии по направлению к центру группы в соответствии с числом способов, которыми можно получить заданную сумму  $m_1 + m_2$ . Полная интенсивность в случаях  $a-v$  на фиг. 3.18 выбрана одинаковой; чем больше ядерный спин, тем больше число линий, между которыми должна быть распределена интенсивность, и тем меньше интенсивность отдельных линий.

На фиг. 3.18 приведены также два примера сверхтонкой структуры от шести ядер, когда простые численные соотношения между параметрами сверхтонкой структуры упрощают картину спектра. В случае  $z$  предположено, что сверхтонкое расщепление от двух одинаковых ионов в два раза превышает расщепление от четырех других, так что линии от различных ли-



Фиг. 3.18. а — в — сверхтонкая структура, обусловленная двумя одинаковыми лигандами с ядерными спинами: а)  $I = 1/2$ , б)  $I = 1$ , в)  $I = 3/2$ ; г, д — сверхтонкая структура от шести лигандов с ядерными спинами  $I = 1/2$ .

В случае г константа сверхтонкого взаимодействия двух ядер в два раза больше константы четырех других.

В случае д все константы сверхтонкого взаимодействия одинаковы.

гандов накладываются. Предполагается, что каждое ядро имеет  $I = 1/2$ , поэтому два идентичных иона дают группу из трех линий с интенсивностями, относящимися как 1:2:1, а четыре одинаковых иона — группу из пяти линий с интенсивностями 1:4:6:4:1. Спектр от 6 ионов можно рассматривать как суперпозицию пяти групп из трех линий с интенсивностями 1:2:1, относительные интенсивности которых 1:4:6:4:1, или как суперпозицию трех групп из пяти линий с интенсивностями 1:4:6:4:1, относительные интенсивности которых 1:2:1. Это можно легко установить, прочитав под фигурой отношения интенсивностей по горизонтали и по диагонали соответственно. Ситуация, когда четыре иона идентичны, но отличаются от двух других, является типичной для правильного октаэдра ионов лигандов, если магнитное поле лежит в одной из плоскостей отражения, перпендикулярной оси второго порядка. Отношение 2:1 для сверхтонких расщеплений может получиться при некоторых частных ориентациях магнитного поля; при чисто дипольном взаимодействии расщепление от двух ионов, линии связи которых параллельны магнитному полю, будет в два раза

больше, чем от четырех ионов, линии связи которых перпендикулярны полю.

Естественно, самая простая картина получается в том случае, когда все ионы дают одинаковое сверхтонкое расщепление. Этот случай приведен на фиг. 3.18, *д*, где шесть соседних ионов имеют  $I = 1/2$ . Интенсивности относятся как 1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1, т. е. как биномиальные коэффициенты разложения  $(x + y)^6$ . Довольно большие отношения интенсивностей, типичные для групп линий, возникающих от большого числа ядер, часто затрудняют наблюдение самых крайних линий спектра (чтобы вклад в полную интенсивность был таким же, как в случаях *а*—*в*, интенсивность крайних линий в случаях *г* и *д* должна быть уменьшена в два раза). Так, интенсивность крайних линий в случае *д* составляет только  $1/64 [= (1/2)^6]$  полной интенсивности любого данного электронного перехода (которая к тому же может быть уже распределена по компонентам сверхтонкой структуры, обусловленной ядерным моментом центрального иона). В случае восьмерной координации правильного куба, образованного ионами фтора (например, парамагнитный ион, замещающий ион  $\text{Ca}^{2+}$  в  $\text{CaF}_2$ ), отношения интенсивностей линий равны 1 : 8 : 28 : 56 : 70 : 56 : 28 : 8 : 1, если все ионы дают одинаковое сверхтонкое расщепление, так что интенсивность каждой крайней линии будет равна только  $1/128 = (1/2)^8$  полной интенсивности.

Ситуация, когда все параметры сверхтонкого расщепления лигандов равны, обычно возникает только при некоторых направлениях внешнего магнитного поля, а также требует высокой симметрии комплекса. Если лиганды образуют правильный октаэдр, то магнитное поле должно быть направлено вдоль осей третьего порядка; если они образуют правильный куб или тетраэдр, то магнитное поле должно быть направлено вдоль осей четвертого порядка. Конечно, эта ситуация может также возникнуть, если параметры сверхтонкого расщепления  $|A_{\parallel}^L|$ ,  $|A_{\perp}^L|$  в (3.77) будут равны; в этом случае линии сверхтонкой структуры, обусловленные лигандами, не зависят от ориентации магнитного поля. Поскольку имеется ряд вкладов в сверхтонкую структуру от лигандов, условие  $A_{\parallel}^L = \pm A_{\perp}^L$  может быть случайно выполнено; это соотношение остается приближенно справедливым также тогда, когда вклад от *s*-электронов иона лиганда намного больше вкладов от любых других источников (включая дипольное взаимодействие).

Гамильтониан, описывающий сверхтонкое взаимодействие с лигандами, был рассмотрен выше с помощью первого порядка теории возмущений. Это предполагает, что параметры сверхтонкого взаимодействия малы по сравнению с зееманов-

ской энергией электронов, и обычно это условие выполнено. Такое рассмотрение предполагает также, что член магнитного сверхтонкого взаимодействия велик по сравнению с другими членами в (3.77), поскольку при диагонализации основной части этого взаимодействия мы поступили так же, как в § 8 настоящей главы; но тогда разрешены переходы с  $\Delta m^L = 0$ , на положение которых не влияют (в первом порядке) ни ядерный электрический квадрупольный член, ни ядерное зеемановское взаимодействие с внешним полем. Очевидно, во втором порядке будут иметься смещения  $\sim [(A^L)^2/h\nu]$ , но обычно в экспериментах по электронному спиновому резонансу они оказываются не существенными, хотя могут играть важную роль в экспериментах по ДЭЯР, где точность намного выше. Для ядер со спином  $I > 1/2$  электрический квадрупольный член  $P_{\parallel}^L$  может быть сравним с  $A^L$ ; в этом случае переходы с  $\Delta m^L \neq 0$  могут иметь заметную интенсивность, и это напоминает ситуацию, рассмотренную в § 9, но теперь сверхтонкая структура оказывается более сложной, поскольку вовлекается целый ряд ядер. Другая возможность — сверхтонкая структура от лигандов довольно мала, так что величина  $A^L$  сравнима с ядерным зеемановским членом или меньше его. Для этой ситуации нужен свой подход, который мы приводим ниже.

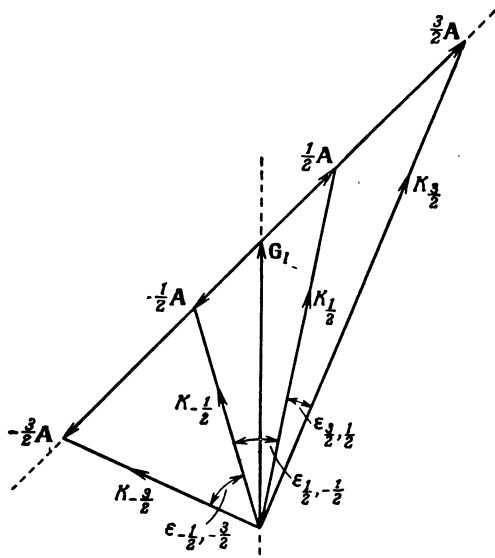
Для простоты мы рассмотрим только случай, когда ядерное электрическое квадрупольное взаимодействие равно нулю. Однако наше рассмотрение не предполагает, что сверхтонкая структура обязательно обусловлена ядром лиганда, поэтому мы опустим индекс  $L$  и не будем ограничиваться аксиальной симметрией. Гамильтониан сверхтонкого взаимодействия, включающий также ядерную зеемановскую энергию, имеет тогда вид

$$\mathcal{H}_n = A_x S_x I_x + A_y S_y I_y + A_z S_z I_z - \beta (g_x^{(I)} H_x I_x + g_y^{(I)} H_y I_y + g_z^{(I)} H_z I_z), \quad (3.80)$$

причем ядерный  $g$ -фактор может быть анизотропным вследствие косвенных эффектов, обсуждаемых в гл. 18 (т. 2), но мы будем предполагать, что он имеет те же главные оси, что и «тензор» сверхтонкого взаимодействия  $A$ . Пусть внешнее магнитное поле имеет направляющие косинусы  $l, m, n$  относительно этих осей. Тогда электронное зеемановское взаимодействие можно диагонализировать (§ 2 этой главы), и если оставить в магнитном сверхтонком взаимодействии только члены с  $S'_z$ , то ядерный гамильтониан принимает вид

$$\mathcal{H}_n = I_x \left\{ \frac{g_x A_x S'_z}{g} - g_x^{(I)} \beta H \right\} + m I_y \left\{ \frac{g_y A_y S'_z}{g} - g_y^{(I)} \beta H \right\} + n I_z \left\{ \frac{g_z A_z S'_z}{g} - g_z^{(I)} \beta H \right\}. \quad (3.81)$$





Фиг. 3.19. Диаграмма, иллюстрирующая векторное сложение взаимодействия электронов с ядрами  $AS'_z$  и ядерного зеемановского взаимодействия  $G_I$  для случая  $S = 3/2$ .

Если ядерный  $g$ -фактор  $g^{(I)}$  изотропен, то направление  $G_I$  совпадает с направлением внешнего магнитного поля. Полная энергия сверхтонкого взаимодействия в состоянии  $(M, m)$  равна  $mK_M$ .

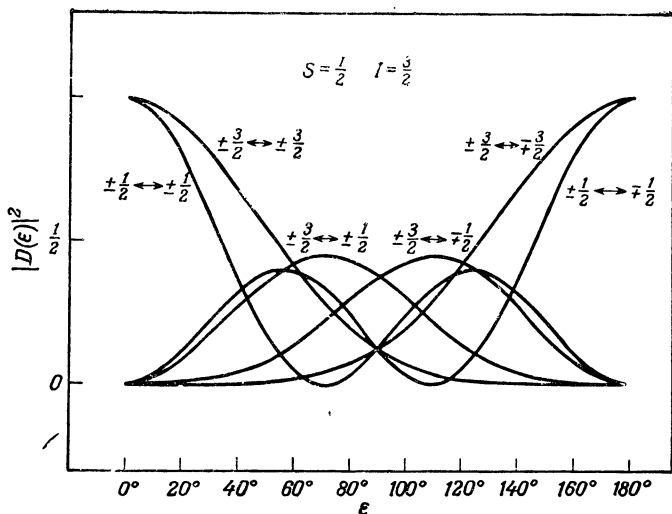
Коэффициенты при  $I_x, I_y, I_z$  можно рассматривать как компоненты вектора, и взаимодействие можно привести к диагональному виду, если преобразовать ядерные оси к системе координат  $x_n, y_n, z_n$ , где ось  $z_n$  имеет направляющие косинусы, пропорциональные коэффициентам при  $I_x, I_y, I_z$ . Тогда взаимодействие можно записать в форме  $KI'_z$ , где

$$K^2 = \sum_{x, y, z} I^2 \left\{ \frac{g_x A_x S'_z}{g} - g_x^{(I)} \beta H \right\}^2 \quad (3.82)$$

и энергия сверхтонкого взаимодействия равна просто  $Km$ , где  $m$  — ядерное магнитное квантовое число, определяемое проекцией ядерного спина на ось, параллельную вектору  $K$ . Последний можно рассматривать как сумму двух векторов, один из которых представляет взаимодействие с магнитным полем электронов, другой — взаимодействие с внешним полем (этот вектор, конечно, параллелен внешнему полю при изотропном  $g^{(I)}$ ), как показано на фиг. 3.19. Длина первого вектора пропорциональна  $S'_z$  и, следовательно, различна для разных электронов.

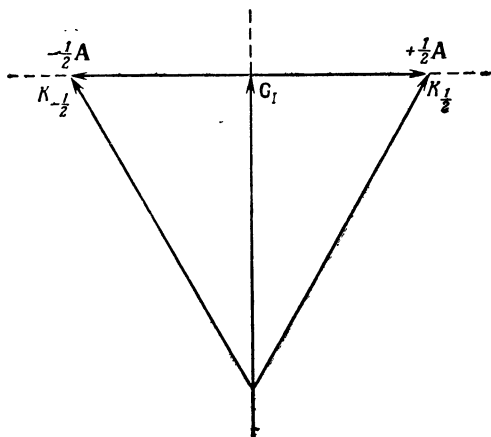
ных состояний; таким образом, результирующий вектор  $\mathbf{K}$  оказывается различным и по величине и по направлению для разных электронных состояний. Для состояния с  $S'_z = M$  мы будем обозначать его через  $\mathbf{K}_M$ . При переходе  $(M, m) \leftrightarrow (M', m')$  дополнительная энергия, обусловленная сверхтонким взаимодействием, равна  $mK_M - m'K_{M'}$ , если предположить, что энергия состояния  $M$  больше энергии состояния  $M'$ . При этом, вообще говоря, не будет ограничений, касающихся возможных значений  $m'$  относительно  $m$ ; другими словами, разрешены любые изменения ядерного магнитного квантового числа. Это объясняется тем, что  $m, m'$  представляет собой компоненты ядерного спина вдоль направлений  $\mathbf{K}_M, \mathbf{K}_{M'}$ , которые ориентированы по-разному. Если взять некоторое состояние  $m$ , отнесенное к оси  $\mathbf{K}_M$ , и преобразовать его с помощью вращения, которое переводит ось  $z_n$  из  $\mathbf{K}_M$  в  $\mathbf{K}_{M'}$ , то оно будет представлено линейной комбинацией состояний со всеми возможными  $m'$ , отнесенными к оси  $\mathbf{K}_{M'}$ . Таким образом, переход, при котором ориентация ядерного магнитного момента остается фиксированной в пространстве, должен быть представлен набором переходов, при которых ядерное магнитное квантовое число  $m$ , определенное выше, изменяется на всевозможные значения  $m'$  без ограничений, хотя и в некоторых определенных пропорциях, которые определяют относительные амплитуды различных переходов. Эти пропорции, являющиеся функциями угла  $\epsilon$  между  $\mathbf{K}_M$  и  $\mathbf{K}_{M'}$ , приведены для случая  $S = 1/2, I = 3/2$  на фиг. 3.20. Из этого графика видно, что при  $\epsilon = 0$  разрешены переходы, при которых  $m' = m$ ; это соответствует предельному случаю, когда магнитное поле электронов на ядре равно нулю ( $A = 0$ ) и единственным полем является внешнее поле, направление которого остается фиксированным во время перехода. Когда  $\epsilon = 180^\circ$ , разрешены только переходы, при которых  $m' = -m$ ; это соответствует (для  $S = 1/2$ ) случаю, рассмотренному раньше, когда магнитное поле электронов на ядре много больше внешнего поля, так что в хорошем приближении можно считать, что при переходе  $M = 1/2 \leftrightarrow -1/2$  просто изменяется направление поля на обратное. (Эти разрешенные переходы, конечно, являются переходами, которые мы в предыдущих параграфах обозначали как переходы с  $\Delta m = 0$ , так как тогда положительное направление для  $m$  считалось фиксированным, а при данном рассмотрении оно меняет направление на обратное, когда  $M$  изменяется с  $+1/2$  на  $-1/2$ .)

Сверхтонкое смещение  $mK_M - m'K_{M'}$  обращается в нуль при переходах, для которых  $m' = m$ , если  $K_M = K_{M'}$ . Последнее справедливо, когда  $A = 0$ , но может также иметь место при  $A \neq 0$ , если энергия сверхтонкого взаимодействия сравнима с ядерной зеемановской энергией. Для перехода  $M = 1/2 \leftrightarrow -1/2$  при этом



Фиг. 3.20. Относительные интенсивности различных переходов  $(+1/2, m) \leftrightarrow (-1/2, m')$  в зависимости от угла  $\epsilon$  между  $K_{1/2}$  и  $K_{-1/2}$  для  $S = 1/2$ ,  $I = 5/2$ .

$D_{mm'}$  ( $0, \epsilon, 0$ ) — матричный элемент трехмерного оператора вращения [17].



Фиг. 3.21. Когда векторы  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{G}_I$  перпендикулярны, величины  $K_{1/2}$  и  $K_{-1/2}$  равны, так что полная энергия сверхтонкого взаимодействия для перехода  $(+1/2, m) \leftrightarrow (-1/2, m)$  обращается в нуль.

Как следует из (3.82), для этого необходимо, чтобы

$$\sum l^2 \left\{ \frac{g_x A_x}{2g} - g_x^{(l)} \beta_H \right\}^2 = \sum l^2 \left\{ \frac{g_x A_x}{2g} + g_x^{(l)} \beta_H \right\}^2,$$

или

$$\frac{l g_x A_x}{g} l g_x^{(l)} + \frac{m g_y A_y}{g} m g_y^{(l)} + \frac{n g_z A_z}{g} n g_z^{(l)} = 0,$$

или  $\mathbf{A} \cdot \mathbf{G}_I = 0$ , т. е. векторы  $\mathbf{A}$  (направляющие косинусы  $l g_x A_x / g$  и т. д.) и  $\mathbf{G}_I$  (направляющие косинусы  $l g_x^{(l)}$  и т. д.) взаимно перпендикулярны.

необходимо, чтобы направление  $\mathbf{A}$  было перпендикулярно направлению  $\mathbf{G}_I$ , как показано на фиг. 3.21; это возможно только при некоторых ориентациях внешнего магнитного поля, причем необходимо, чтобы главные значения  $g_x A_x$ ,  $g_y A_y$ ,  $g_z A_z$  имели разные знаки или, что менее вероятно, чтобы  $g_x^{(I)}$ ,  $g_y^{(I)}$ ,  $g_z^{(I)}$  имели разные знаки. Случай, когда сверхтонкая структура таким путем проходит через нуль, наблюдались Вейлем и Андерсоном [17], а также Вудбери и Людвигом [18].

Когда  $A \gg G_I$ , имеется сверхтонкая структура обычного типа, рассмотренная в предыдущих параграфах, причем при любом электронном переходе крайние сверхтонкие линии смещены на  $\pm AI$ . Если происходит переход, для которого  $\Delta m \neq 0$ , то линии находятся между этими предельными значениями, когда  $S = 1/2$ . Это не всегда верно в обсуждаемом случае, когда  $A$  может быть меньше  $G_I$ . Например, в ситуации, представленной на фиг. 3.21, сверхтонкие переходы  $(+1/2, m) \leftrightarrow (-1/2, m)$  не смещены, а переходы с  $m' \neq m$  происходят при  $K(m - m')$ , где  $K = |K_{\pm 1/2}|$ . Такие переходы появляются как «сателлиты» с каждой стороны основной линии; если  $A \ll G_I$ , то они смещены на величину, почти равную частоте прецессии ядерного момента во внешнем поле (фиг. 1.39) или кратную ей. Такие переходы были впервые объяснены Трамелем, Зельдесом и Ливингстоуном [19] с помощью «флипплоп»-переходов ядерного момента протонов в спектрах электронного магнитного резонанса различных облученных кислот. Когда ядро лиганда имеет  $I = 1/2$ , мы вправе ожидать одну сателлитную линию с каждой стороны основной линии в силу того, что ядерное магнитное квантовое число изменяется от  $+1/2$  до  $-1/2$  и наоборот, но когда ряд ядер лигандов обладает ядерными моментами, могут быть видны более отдаленные сателлиты меньшей интенсивности, обусловленные переворачиванием более одного ядерного момента. Теория таких переходов была дана в деталях Бэйкером, Хейесом и О'Брайн [20] и сравнивалась с экспериментом для ряда ионов лантанидов в  $\text{CaF}_2$ .

В заключение мы подчеркнем, что такие сателлитные линии имеют простое классическое объяснение. Если внешнее магнитное поле направлено вдоль оси  $z$ , то гамильтониан может содержать члены типа  $A_{zx} S_z I_x$ . Для конкретности пусть магнитное поле параллельно оси четвертого порядка в  $\text{CaF}_2$ , содержащем парамагнитные ионы в узлах  $\text{Ca}^{2+}$ , окруженных кубом из восьми ионов фтора. Связи  $\text{Ca}-\text{F}$  лежат вдоль осей третьего порядка, так что диполь в узле  $\text{Ca}^{2+}$ , расположенный параллельно оси четвертого порядка или оси  $z$ , создает магнитное поле на ядре  $\text{F}^-$ , перпендикулярное оси  $z$ . Если направление

дипольного поля в этом узле принять за ось  $x$ , то взаимодействие ядерного момента фтора с этим полем будет давать член типа  $A_{zx}S_zI_x$ , поскольку  $x$ -компонента поля пропорциональна  $S_z$ . И наоборот,  $x$ -компонента ядерного момента иона фтора будет создавать магнитное поле в узле  $\text{Ca}^{2+}$  в  $z$ -направлении. Если внешнее поле много больше локального поля, создаваемого парамагнитным полем в узле  $\text{F}^-$ , то ядерный момент фтора будет прецессировать вокруг внешнего поля с частотой  $\nu_n = g_I \beta H / h$  и будет создавать в узле  $\text{Ca}^{2+}$  магнитное поле  $\Delta H$ , параллельное  $H$  и осциллирующее с этой частотой. Таким образом, электронный момент будет прецессировать вокруг поля  $H + \Delta H \cos 2\pi \nu_n t$ , так что его прецессия может рассматриваться как частотно-модулированная с несущей частотой  $\nu_e$  и боковыми частотами убывающей интенсивности, отстоящими от этой частоты на  $\pm \nu_n$  и на кратные ей частоты.

## § 12. Спектр порошка

Если спектр парамагнитного резонанса полностью изотропен, то его можно без потери разрешения изучать на порошке (под этим термином мы понимаем поликристаллический образец). Для этой цели локальная кубическая симметрия в месте расположения иона является необходимым, но не достаточным условием, например спектр иона с кубическим членом «тонкой структуры» типа рассмотренного в § 4 настоящей главы отнюдь не изотропен. В порошке всякого иона, который является анизотропным, спектр, естественно, будет размазан, в значительной степени детали будут потеряны и информация, извлекаемая из спектра, может резко уменьшиться. Такую информацию, когда ее можно найти, получают обычно из максимумов размазанного спектра, так как они, как правило, принадлежат ионам, ориентация которых такова, что магнитное поле случайно оказывается лежащим вдоль одной из главных осей тензорной части спинового гамильтониана.

Немного (если и было) предпринято исследований, касающихся спектра порошка ионов с симметрией более низкой, чем аксиальная, и мы ограничимся обсуждением последнего случая. Число ионов, для которых магнитное поле образует с выделенной осью угол, лежащий в интервале между  $\theta$  и  $\theta + d\theta$ , пропорционально  $\sin \theta d\theta$ , и поскольку спектр не изменяется при изменении направления магнитного поля на обратное, мы можем считать, что углы, которые следует учесть, лежат в интервале между 0 и  $\pi/2$ ; в этом случае коэффициент пропорциональности равен единице. Предполагая, что спектр наблюдается при постоянной частоте и изменяющемся магнитном поле, мы должны

связать угол  $\theta$  со значением магнитного поля, при котором должны наблюдаться линии спектра иона под этим углом. Для этой цели рассмотрим, во-первых, ион с анизотропным  $g$ -фактором аксиальной симметрии, для которого [формула (3.14)]

$$g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta.$$

Из этого соотношения находим, что

$$\cos \theta = \left( \frac{g^2 - g_{\perp}^2}{g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2} \right)^{1/2} = \left( \frac{H^{-2} - H_{\perp}^{-2}}{H_{\parallel}^{-2} - H_{\perp}^{-2}} \right)^{1/2}, \quad (3.83)$$

где через  $H$ ,  $H_{\parallel}$  и  $H_{\perp}$  обозначены поля, при которых должны появляться линии, соответствующие величинам  $g$ ,  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$ . Дифференцирование дает следующее выражение:

$$\begin{aligned} \sin \theta d\theta &= \frac{H^{-3} dH}{\{(H^{-2} - H_{\perp}^{-2})(H_{\parallel}^{-2} - H_{\perp}^{-2})\}^{1/2}} = \\ &= \frac{H_{\perp}^2 H_{\parallel} dH}{H^2 \{(H^2 - H_{\perp}^2)(H_{\parallel}^2 - H_{\perp}^2)\}^{1/2}}. \end{aligned} \quad (3.84)$$

Эта функция распределения справедлива только в случае хаотической ориентации кристаллитов и эквивалентна функции, полученной Сендсом [21]. Ее следует модифицировать, чтобы учесть тот факт, что вероятность перехода также является функцией угла [22]; другими словами, нужно принять во внимание анизотропию  $g^2$ . Из выражения (3.16) видно, что интенсивность максимальна, когда микроволновое поле перпендикулярно постоянному полю, и мы примем, что оно ориентировано именно так. Тогда в (3.16)  $\sin(\theta_1 - \theta) = 1$ , и для порошка после усреднения по  $\eta$  мы имеем  $\langle \sin^2 \eta \rangle = \langle \cos^2 \eta \rangle = 1/2$ , так что среднее значение  $g_{\perp}^2$  равно

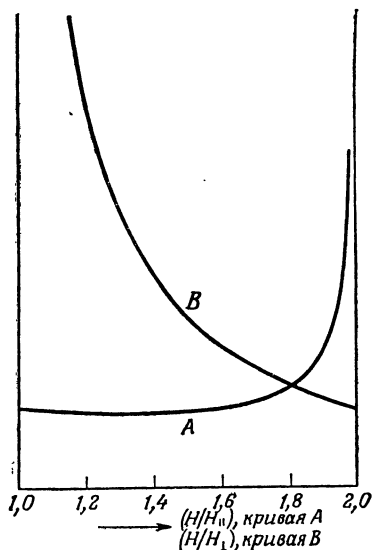
$$g_{\perp}^2 = \frac{g_{\perp}^2 (g_{\parallel}^2 + g^2)}{2g^2}. \quad (3.85)$$

Это выражение можно соотнести, как и выше, со значением магнитного поля, при котором происходит резонанс, и для получения выражения для распределения интенсивности, которая является безразмерной величиной, мы выделяем только множитель

$$\frac{g_{\parallel}^2 + g^2}{g^2} = \frac{H^2 + H_{\parallel}^2}{H_{\parallel}^2}.$$

Фиг. 3.22. Распределение относительной интенсивности в спектре порошка в случае иона с  $S = 1/2$  и аксиально симметричным  $g$ -фактором (3.86).

На кривой А  $H_{\parallel} = H_{\perp}/2$ ; на кривой В  $H_{\parallel} = 2H_{\perp}$ .



Умножая его на (3.84), находим

$$\text{Интенсивность в порошке} \sim \frac{H_{\perp}^2 (H^2 + H_{\parallel}^2) dH}{H_{\parallel} H^2 \{(H^2 - H_{\perp}^2)(H_{\parallel}^2 - H_{\perp}^2)\}^{1/2}}. \quad (3.86)$$

Основная особенность этой функции — бесконечность при  $H = H_{\perp}$  (фиг. 3.22), которая обусловлена тем, что не был включен ни один механизм уширения. Были сделаны попытки исправить этот недостаток (см., например, [23, 24]), которые дали прекрасное согласие с экспериментом в случае малой анизотропии. С ростом анизотропии точное знание формы линии (которая может быть функцией угла) становится гораздо важнее, особенно для концентрированных веществ.

В некоторых случаях в порошках можно наблюдать эффекты, обусловленные сверхтонким взаимодействием, когда каждая сверхтонкая линия имеет свой собственный предел для максимальных и минимальных полей. Пример приведен в [21] для иона  $\text{Cu}^{2+}$  в стекле, хотя следует заметить, что заключение автора о том, что  $A_{\parallel}$  и  $A_{\perp}$  имеют противоположные знаки, не может быть подтверждено наблюдаемым спектром, так как сверхтонкие линии не изменяют порядка (как он предположил) при переходе от параллельного к перпендикулярному направлению (§ 8 этой главы).

При изучении стекол Сендс нашел, что в большом числе образцов обнаруживаются линии, соответствующие наблюдаемым анизотропным  $g$ -факторам, равным приблизительно 6 и 4,2,

которые в более поздней работе [25] приписаны ионам  $F^{3+}$  с довольно большим расщеплением кристаллическим полем. Если член  $DS_z^2$  велик по сравнению с  $h\nu$ , мы находимся в области слабого эффекта Зеемана. У иона с  $S = 5/2$  энергетический спектр в нулевом поле состоит из трех дублетов, соответствующих  $S_z = \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$ . В слабом магнитном поле может наблюдаться только резонанс внутри последнего дублета, который ведет себя подобно иону с эффективными значениями:  $S = 1/2, g_{\parallel} = 2$  и  $g_{\perp} = 6$ . Последняя величина соответствует положению максимума интенсивности спектра в порошке и предположительно дает анизотропную линию при  $g = 6$ . Линия с  $g = 4,2$  была остроумно объяснена Кастнером и др. [25], предположившими, что она обусловлена ионом железа, имеющим член тонкой структуры типа  $E(S_x^2 - S_y^2)$ . В нулевом магнитном поле уровни энергии спина  $S = 5/2$  благодаря этому члену расщеплены на три эквидистантных дублета; при этом волновые функции среднего дублета суть  $(9/14)^{1/2} |\pm 5/2\rangle - (5/14)^{1/2} |\mp 3/2\rangle$ . В слабом магнитном поле изотропный  $g$ -фактор этого дублета равен  $(15g_s/7) = 30/7 = 4,28$ , что хорошо согласуется со значением 4,27, измеренным Кастнером и др. Этот неожиданный результат — изотропный  $g$ -фактор в слабых полях у иона с сильно анизотропным гамильтонианом — показывает, что часто требуется особая тщательность при интерпретации спектра спинового резонанса.

В случае иона с эффективным спином, большим  $1/2$ , наблюдается несколько электронных переходов, положение которых, вообще говоря, сильно зависит от ориентации вследствие «тонкой структуры», обсуждаемой в § 3—6 этой главы, даже когда  $g$ -фактор изотропен. Заметное исключение составляет переход  $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ , который не зависит от ориентации вплоть до членов, линейных по параметрам тонкой структуры, при условии, что  $g$ -фактор изотропен (что часто является хорошим приближением в таких случаях). Таким образом, если члены порядка (параметр тонкой структуры) $^2 \cdot g\beta H^{-1}$  относительно незначительны, центральный переход  $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$  может быть наблюдаем в порошке с достаточно хорошим разрешением. Если источник такой линии не известен, спектр оказывает малую помощь в идентификации, если нет характеристической сверхтонкой структуры; при изотропном  $g$ -факторе сверхтонкая структура обычно тоже изотропна и может быть хорошо разрешена для центрального перехода. На фиг. 3.23 показан спектр образца формовочной глины; при длине волны 1,3 см наблюдалось шесть почти равно отстоящих линий, которые можно довольно уверенно приписать  $Mn^{2+}$  с  $g = 2,0013 \pm 0,0006$  и  $|A| = (88,7 \pm \pm 0,3) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . При большей длине волны 3,2 см в спектре





Фиг. 3.23. Спектр формовочной глины на длине волны 1,3 см (а) и 3.2 см (б).

Спектр приписывается переходу  $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$  от следов  $^{55}\text{Mn}^{2+}$ . Сильные поля справа [15].

появляется ряд дополнительных линий, которые можно идентифицировать как «запрещенные» сверхтонкие линии, обсуждавшиеся в предыдущем параграфе. По их интенсивности можно оценить величину  $D$ , которую нельзя определить непосредственно, если использовать выражение (3.73), усредненное по всем значениям  $\theta$  от 0 до  $\pi/2$  с весовым множителем  $\sin \theta$ . Это приводит к тому, что  $\sin^2 2\theta$  должен быть заменен в выражении (3.73) на  $8/15$ .

Независимую оценку  $D$  в таком образце или в порошке можно получить из расщепления сверхтонких линий с  $\Delta m = 0$ , показанных на фиг. 3.23, б. Оно обусловлено комбинацией эффектов высокого порядка двух типов: смещений порядка  $D^2/g\beta H$ , которые можно найти из (3.35) и которые одинаковы для всех сверхтонких линий, и смещений порядка  $D^2A/(g\beta H)^2$ , обусловленных последними членами в (3.75), пропорциональными расстоянию сверхтонкой линии от центра спектра. Комбинируя все члены, зависящие от угла  $\theta$ , находим, что положение перехода  $|+1/2, m\rangle \leftrightarrow |-1/2, m\rangle$  смещено на величину

$$\Delta H = x (y \cos^2 \theta - z \sin^2 \theta) \sin^2 \theta, \tag{3.87}$$

причем  $x = (D^2/16g\beta H) \{4S(S+1) - 3\}$ ,  $y = 8(1 - \delta)$ , где

$$\delta = \frac{Am}{4g\beta H} \{4S(S+1) + 1\}$$

и  $z = 1 + (Am/g\beta H) = 1 + \epsilon$ . Число ионов, спектр которых лежит в интервале полей  $H$  и  $H + \Delta H$ , пропорционально величине

$$\Delta n = \sin \theta \cdot \frac{d\theta}{dH} \Delta H,$$

и максимумы интенсивности появляются на кривой тогда, когда  $\Delta n/\Delta H$  обращается в бесконечность. Как следует из (3.87), величина  $\sin \theta (d\theta/dH)$  обратно пропорциональна  $\cos \theta \{ (y + 2z) \times \times \sin^2 \theta - y \cos^2 \theta \}$  и, следовательно, обращается в бесконечность

при  $\theta_1 = \pi/2$  и при  $\theta_2$ , где  $\operatorname{tg}^2 \theta_2 = y(y + 2z)$ . Следовательно, пики, соответствующие двум значениям  $\theta$ , будут появляться в спектре при полях, различающихся на величину

$$\delta H = x \left\{ z + \frac{y^2}{4(y+z)} \right\}. \quad (3.88)$$

Поскольку  $y$  является функцией  $m$ , расщепление сверхтонких компонент меняется в пределах центрального электронного перехода. Когда  $\delta$  мало, выражение (3.88) принимает вид

$$\delta H = \frac{25x}{8} \left\{ 1 - \frac{32\delta - 13\varepsilon}{45} \right\}, \quad (3.89)$$

и поскольку  $\delta$  и  $\varepsilon$  пропорциональны  $m$ , то расщепление изменяется линейно от одного конца сверхтонкой структуры к другому. Фактически расщепление всегда оказывается наибольшим со стороны сильных полей (как на фиг. 3.23, б), так как это соответствует отрицательным значениям  $m$  при  $A > 0$  (и наоборот), а  $\delta$  и  $\varepsilon$  пропорциональны  $A m$ .

При выполнении аналогичных расчетов для «запрещенных» сверхтонких линий следует принять во внимание тот факт, что вероятность перехода пропорциональна  $\sin^2 2\theta$  [формула (3.73)], так что при  $\theta_1 = \pi/2$  не появляется пика интенсивности. Следовательно, запрещенные линии не расщепляются, хотя будут уширены.

В образцах формовочной глины, исследованных Блини и Рубинсом, среднее расстояние между «запрещенными» линиями с  $\Delta m = \pm 1$  при более короткой длине волны составляло  $16 \pm 1$  Э, что находится в хорошем согласии с величиной, вычисленной из (3.76), с использованием известного значения ядерного момента  $^{55}\text{Mn}$ . Разность расщеплений на двух концах была меньше 2Э, откуда следует, что ядерный электрический квадрупольный член  $P$  был меньше  $10^{-5}$  см $^{-1}$ . Значение  $|D|$ , полученное изложенным выше методом, составляет около 0,01 см $^{-1}$ . Это значение было подтверждено при наблюдении двух асимметричных линий, приписанных электронным переходам  $|\pm 3/2\rangle \leftrightarrow |\pm 1/2\rangle$ , которые перемещались как  $\pm D(3 \cos^2 \theta - 1)$  с пиком интенсивности при  $\theta = \pi/2$ .

### § 13. Влияние несовершенств кристалла

До сих пор мы предполагали, что все параметры имеют строго определенные значения; это может быть справедливо в случае идеальных кристаллов, но редко имеет место на практике. В данном параграфе мы рассмотрим уширение резонансных линий, обусловленное несовершенствами кристалла (уши-

рение вследствие спин-спинового взаимодействия и спин-решеточной релаксации обсуждается в гл. 9 и 10).

Мы различаем два типа несовершенств:

а) Мозаичная структура, когда кристалл не является монокристаллом, а содержит множество мелких кристаллитов со слегка различными ориентациями. Параметры спинового гамильтониана одинаковы для каждого кристаллита, так что в нулевом магнитном поле не наблюдается уширения резонансных линий, но линии становятся уширенными в магнитном поле, так как (за несколькими очевидными исключениями) положение резонансного перехода зависит от угла, образованного полем  $\mathbf{H}$  с индивидуальной кристаллической осью. Такое уширение оказывается минимальным в направлениях (например, главных осей), где резонансные линии достигают крайних положений в спектре, и в первом приближении влияние неправильной ориентации кристалла из-за малой величины угла исчезает.

б) Примеси, дислокации и другие дефекты, создающие напряжения в монокристалле, которые могут изменить точечную симметрию на парамагнитном ионе, или, сохранив ее, слегка изменить параметры кристаллического поля. Изменения параметров не являются независимыми друг от друга, поскольку для любого иона они связаны с определенным изменением поля лигандов. Простые примеры этого в большом количестве приведены в гл. 5, где показано, что при аксиальной симметрии величины  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  часто могут быть связаны одним параметром [см., например, (5.12)]; таким образом, даже деформация, сохраняющая аксиальную симметрию, может вызвать изменения в  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$ , которые просто связаны друг с другом.

В любом случае влияние изменения  $g$ -фактора отличается от влияния изменения других параметров спинового гамильтониана, поскольку  $H = h\nu/g\beta$ , так что при постоянной частоте  $\nu$  имеем

$$\langle \delta H^2 \rangle = \left( \frac{h\nu}{g^2\beta} \right)^2 \langle \delta g^2 \rangle, \quad (3.90)$$

и среднеквадратичная ширина по полю возрастает линейно с резонансной частотой. С другой стороны, для любого параметра, определяющего расщепление линии спектра, например при тонкой или сверхтонкой структуре, имеем  $h\nu = g\beta H \pm X$ , или  $H = (h\nu/g\beta) - (X/g\beta)$  и

$$\langle \delta H^2 \rangle = \left( \frac{1}{g\beta} \right)^2 \langle \delta X^2 \rangle. \quad (3.91)$$

Следовательно, в этом случае  $\langle \delta H^2 \rangle$  не будет зависеть от частоты.

Рассмотрим теперь кратко влияние мозаичной структуры. Разориентация кристаллитов означает, что вместо  $\mathbf{H}$ , лежащего вдоль некоторого направления с направляющими косинусами  $l$ ,  $m$ ,  $n$  относительно главных осей всех ионов, мы имеем разброс значений  $l$ ,  $m$ ,  $n$ . Для малых вариаций углов из-за соотношения  $l^2 + m^2 + n^2 = 1$  имеем

$$l \delta l + m \delta m + n \delta n = 0, \quad (3.92)$$

и если  $\mathbf{H}$  направлено вдоль главной оси для средней точки распределения (скажем, вдоль  $[100]$ ), то  $m = n = 0$  и, следовательно,  $\delta l = 0$ . Тогда, например, из формулы (3.5) получаем

$$g \delta g = l \delta l g_x^2 + m \delta m g_y^2 + n \delta n g_z^2 \quad (3.93)$$

и, очевидно,  $\delta g = 0$ , когда  $\mathbf{H}$  лежит вдоль главной оси. Поскольку все параметры спинового гамильтониана, например  $D''$ ,  $A$ ,  $P$  [формулы (3.30), (3.44), (3.47)], в случае сильного внешнего поля изменяются как функции переменных  $l^2$ ,  $m^2$ ,  $n^2$ , то разброс по полю  $\langle \delta H^2 \rangle$ , обусловленный мозаичной структурой, также исчезает в первом порядке, когда поле  $\mathbf{H}$  направлено вдоль главной оси.

Для простоты обсудим теперь случай аксиальной симметрии. Если написать в выражении (3.4)  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$  вместо  $g_z$ ,  $g_x$ , то получим

$$g \frac{\partial g}{\partial \theta} = (g_{\perp}^2 - g_{\parallel}^2) \sin \theta \cos \theta,$$

и, следовательно, используя (3.90), имеем выражение

$$\langle \delta H^2 \rangle = \left( \frac{h\nu}{g^3 \beta} \right)^2 (g_{\perp}^2 - g_{\parallel}^2)^2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta \langle \delta \theta^2 \rangle, \quad (3.94)$$

которое, очевидно, обращается в нуль всегда при  $g_{\parallel} = g_{\perp}$  (нет анизотропии), в других же случаях только при экстремальных значениях  $\theta = 0$  и  $\theta = \pi/2$ . Для параметра вторых степеней тонкой структуры в сильном магнитном поле ( $g\beta H \gg D''$ ) аналогично находим

$$D'' = D \left( \frac{3g_{\parallel}^2}{g^2} \cos^2 \theta - 1 \right),$$

откуда

$$\frac{\partial D''}{\partial \theta} = -2D \frac{3g_{\parallel}^2}{g^2} \sin \theta \cos \theta, \quad (3.95)$$

что тоже обращается в нуль при  $\theta = 0$  и  $\theta = \pi/2$ . В случае тонкой структуры, определяемой более высокими степенями, могут иметься промежуточные ориентации, где параметр расщепления не зависит от малых вариаций углов. Например,

в кубическом поле параметр расщепления  $\rho = 1 - 5(l^2m^2 + m^2n^2 + n^2l^2)$  имеет стационарное значение (не зависящее от малых вариаций в трех взаимно перпендикулярных направлениях) вдоль осей четвертого, третьего и второго порядков, что можно проверить с помощью формул § 4 этой главы. Следовательно, мы должны ожидать, что не будет расплывания резонансной линии, когда поле  $\mathbf{H}$  направлено вдоль любой из этих осей, если речь идет о малой беспорядочной вариации в ориентациях кристаллитов. Это подтвердили Шелтил и Лоу [26] для  $\text{Gd}^{3+}$  в  $\text{ThO}_2$ , где расщепление в основном определяется параметром четвертых степеней кубического поля (фактически расщепление, определяемое шестью степенями, имеет экстремум вдоль тех же осей).

Какой бы ни была причина разброса параметров тонкой структуры, ширина линии в сильном внешнем магнитном поле оказывается максимальной для линий, наиболее удаленных от центра спектра, будучи просто пропорциональной расстоянию от центра (это верно и для сверхтонких линий). Поскольку параметры тонкой структуры входят только с четными степенями магнитного квантового числа  $M$ , переходы типа  $|M\rangle \leftrightarrow |-M\rangle$  в первом приближении не уширяются, хотя уширение возможно во втором и более высоких порядках. Таким образом, для иона с полуцелым спином «разрешенный» переход  $|+1/2\rangle \leftrightarrow \leftrightarrow |-1/2\rangle$  в первом приближении не уширен, а также не уширены «запрещенные» переходы типа  $|+3/2\rangle \leftrightarrow \leftrightarrow |-3/2\rangle$ ; в случае целого спина это справедливо только для «запрещенных» переходов типа  $|+1\rangle \leftrightarrow \leftrightarrow |-1\rangle$ . Переходы с  $\Delta M = \pm 1$  (за исключением  $|+1/2\rangle \leftrightarrow \leftrightarrow |-1/2\rangle$ ) в любом случае уширены в первом порядке, и изменения ширины линий различных переходов в пределах спектра являются мерой вариации параметров тонкой (или сверхтонкой) структуры.

Были сделаны попытки [27—29] связать дополнительную ширину линии (которая не обязательно изотропна даже в кубических кристаллах, например в  $\text{MgO}$ ) с полями деформаций в кристалле. Дополнительная ширина линии, обусловленная изменениями параметров тонкой структуры, вообще говоря, больше, чем вследствие вариации  $g$ -фактора, хотя обе сильно зависят от величины орбитального момента в основном состоянии. Соответствующие значения дополнительной ширины (которая, конечно, может изменяться от кристалла к кристаллу) приведены в табл. 3.12 для ионов  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  в  $\text{MgO}$ . В двух последних случаях переход  $|+1\rangle \leftrightarrow \leftrightarrow |-1\rangle$  (который был бы запрещен в отсутствие деформаций) намного уже переходов типа  $|+1\rangle \leftrightarrow \leftrightarrow |0\rangle$ ; наблюдалась также узкая линия, положение которой совпадает с переходом  $|+1\rangle \leftrightarrow \leftrightarrow |0\rangle$  и которая приписана «двухквантовому» переходу. По существу это переход

ТАБЛИЦА 3.12

**Измеренные значения ширины линий трех ионов в MgO, показывающие ее зависимость от типа перехода для каждого иона и существенное изменение от иона к иону**

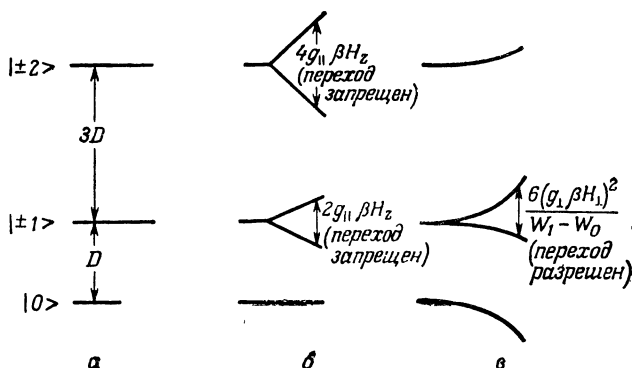
Поскольку дополнительная ширина линии обязана деформациям, следует ожидать вариаций от кристалла к кристаллу, и приведенные здесь значения должны рассматриваться только как результаты, дающие представление о порядке величины.

Ион	$g$	Переход	Ширина линии, Э	Литература
$Mn^{2+}$ , $3d^5$ , $S = 5/2$	2,0014	$ +1/2\rangle \leftrightarrow  -1/2\rangle$	0,7	[27]
		$ \pm 3/2\rangle \leftrightarrow  \pm 1/2\rangle$	0,9—2,4	
		$ \pm 5/2\rangle \leftrightarrow  \pm 3/2\rangle$	1,4—4,5	
$Ni^{2+}$ , $3d^8$ , $S = 1$	2,1728	$ \pm 1\rangle \leftrightarrow  0\rangle$	50	[30]
		$ +1\rangle \leftrightarrow  -1\rangle$	3	[31]
$Fe^{2+}$ , $3d^6$ , $\tilde{S} = 1$	3,428	$ \pm 1\rangle \leftrightarrow  0\rangle$	$10^3$	[28]
		$ +1\rangle \leftrightarrow  -1\rangle$	20	

$|+1\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$  (отсюда его малая ширина линии), который включает поглощение или излучение двух квантов вместо одного. Поэтому он происходит в точке, где происходили бы переходы  $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |0\rangle$  в отсутствие деформаций, в то время как обычный «запрещенный» одноквантовый переход  $|+1\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$  происходит на двойной частоте при постоянном поле или в половинном поле при постоянной частоте.

#### § 14. Зеемановское взаимодействие в слабом поле для некрамерсовых ионов

До сих пор не были получены формулы для эффекта Зеемана в слабом поле, когда зеемановское расщепление мало по сравнению с расщеплениями тонкой структуры, за исключением (§ 4 этой главы) случая ионов с  $S = 5/2, 7/2$  в кубическом поле. В поле лигандов аксиальной симметрии  $(2S + 1)$ -кратно вырожденный уровень расщепится на  $(S + 1/2)$  дублет, если  $S$  — полуцелое число, или на  $S$  дублетов и один синглет, если  $S$  — целое число. В случае, если расщепление в поле лигандов велико по сравнению с зеемановским или другими, например сверхтонкими, взаимодействиями, для каждого дублета можно написать эффективный спиновый гамильтониан с эффективным спином  $\tilde{S} = 1/2$ . Для набора крамерсовых дублетов это было сделано в § 8 гл. 1 на примере иона  $4f^1$  с основным состоянием  $J = 5/2$ . Для некрамерсовых ионов ситуация заметно отличается, и мы сначала проиллюстрируем проблему с помощью другого простого примера.



Фиг. 3.24. Уровни энергии спина  $S = 2$  со спиновым гамильтонианом (3.96) при  $H = 0$  (а),  $H$  параллельно оси  $z$  (оси симметрии) (б),  $H$  перпендикулярно оси  $z$  (в).

Допустим, что мы имеем ион с  $S = 2$ , на который действует сильное аксиально симметричное поле, представленное членом  $D\{S_z^2 - 1/3 S(S+1)\}$ . Тогда, если магнитное поле  $\mathbf{H}$  приложено в плоскости  $xz$  под углом  $\theta$  к оси симметрии (ось  $z$ ), спиновый гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = D \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} + g_{\parallel} \beta H S_z \cos \theta + g_{\perp} \beta H S_x \sin \theta. \quad (3.96)$$

При условии  $g\beta H \ll D$  уровни энергии и состояния в первом приближении (фиг. 3.24, а и б) таковы:

$$\begin{aligned} |\pm 2\rangle \quad W_{\pm 2} &= +2D \pm 2g_{\parallel} \beta H \cos \theta, \\ |\pm 1\rangle \quad W_{\pm 1} &= -D \pm g_{\parallel} \beta H \cos \theta, \\ |0\rangle \quad W_0 &= -2D, \end{aligned}$$

и переходы внутри каждого дублета запрещены. Вычисления во втором порядке теории возмущений усложняются тем обстоятельством, что каждое из состояний  $|\pm 1\rangle$ , которые вырождены, когда  $\cos \theta = 0$ , имеет матричный элемент от оператора  $g_{\perp} \beta H S_x \sin \theta$  с состоянием  $|0\rangle$ . Аналогичная трудность возникает, когда присутствует малый член ромбического расщепления  $E(S_x^2 - S_y^2) = 1/2 E(S_+^2 + S_-^2)$ ; он не только расщепляет уровень  $|\pm 1\rangle$  в первом порядке, но также расщепляет уровень  $|\pm 2\rangle$  во втором порядке из-за матричных элементов с состоянием  $|0\rangle$ . Полезный прием в таких случаях заключается в том,

что в качестве базиса используют состояния  $|2^s\rangle$ ,  $|2^a\rangle$ ,  $|1^s\rangle$ ,  $|1^a\rangle$ , которые являются простыми линейными комбинациями вида

$$|2^s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{|+2\rangle + |-2\rangle\}, \quad |2^a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{|+2\rangle - |-2\rangle\}.$$

Матрица энергий и уровни энергии спинового гамильтониана (3.96) плюс член  $E(S_x^2 - S_y^2)$  приведены в табл. 3.13, которая корректна вплоть до второго порядка теории возмущений.

ТАБЛИЦА 3.13

Матрица энергии и уровни энергии спина  $S=2$  со спиновым гамильтонианом

$$\mathcal{H} = D \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} + E(S_x^2 - S_y^2) + g_{\parallel} \beta H S_z \cos \theta + g_{\perp} \beta H S_x \sin \theta$$

Знаменатели поправок по теории возмущений записаны в виде  $W_2 - W_1$  и т. д., поскольку таким образом мы указываем на природу членов второго порядка и это позволяет легко учесть смещение уровней энергии вследствие диагонального члена четвертой степени вида  $B_4^0 O_4^0$ , если он присутствует.

Матрица энергии

	$ 2^s\rangle$	$ 2^a\rangle$	$ 1^s\rangle$	$ 1^a\rangle$	$ 0\rangle$
$ 2^s\rangle$	$2D$	$2g_{\parallel} \beta H \cos \theta$	$g_{\perp} \beta H \sin \theta$	$0$	$\sqrt{12} E$
$ 2^a\rangle$	$2g_{\parallel} \beta H \cos \theta$	$2D$	$0$	$g_{\perp} \beta H \sin \theta$	$0$
$ 1^s\rangle$	$g_{\perp} \beta H \sin \theta$	$0$	$-D + 3E$	$g_{\parallel} \beta H \cos \theta$	$\sqrt{3} g_{\perp} \beta H \sin \theta$
$ 1^a\rangle$	$0$	$g_{\perp} \beta H \sin \theta$	$g_{\parallel} \beta H \cos \theta$	$-D - 3E$	$0$
$ 0\rangle$	$\sqrt{12} E$	$0$	$\sqrt{3} g_{\perp} \beta H \sin \theta$	$0$	$-2D$

Уровни энергии

$$W_{\pm 2} = 2D + \frac{(g_{\perp} \beta H \sin \theta)^2}{W_2 - W_1} + \frac{1}{2} \Delta_2 \pm \left\{ (2g_{\parallel} \beta H \cos \theta)^2 + \left( \frac{\Delta_2}{2} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

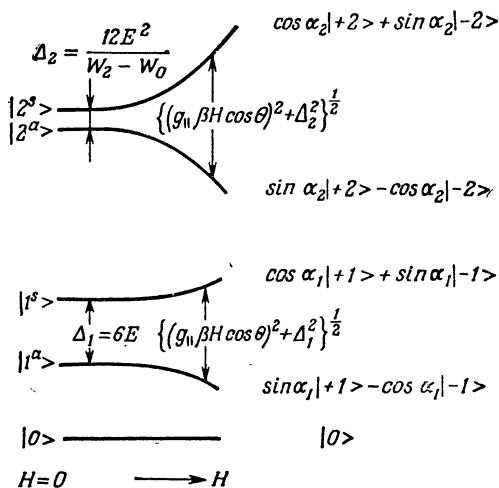
$$W_{\pm 1} = -D + \frac{(g_{\perp} \beta H \sin \theta)^2}{W_1 - W_2} + \frac{3(g_{\perp} \beta H \sin \theta)^2}{2(W_1 - W_0)} \pm \left[ (g_{\parallel} \beta H \cos \theta)^2 + \left\{ 3E + \frac{3(g_{\perp} \beta H \sin \theta)^2}{2(W_1 - W_0)} \right\}^2 \right]^{1/2}$$

$$W_0 = -2D + \frac{12E^2}{W_0 - W_2} + \frac{3(g_{\perp} \beta H \sin \theta)^2}{W_0 - W_1}$$

где

$$\Delta_2 = \frac{12E^2}{W_2 - W_0}$$





Фиг. 3.25. Уровни энергии и состояния, соответствующие табл. 3.13, в случае, когда пренебрегают членами порядка  $(g\beta H)^2/\Delta W$ , где  $\Delta W$  равно  $W_2 - W_1$  или  $W_1 - W_0$ .

Состояния в нулевом магнитном поле показаны слева, модифицированные состояния в поле  $\mathbf{H}$  с компонентой  $H \cos \theta$  вдоль оси  $z$  — справа.

Из нее вытекает следующее:

$$E = 0.$$

Запрещены переходы внутри дублета  $|\pm 2\rangle$ , каждое состояние дублета  $|\pm 1\rangle$  при произвольном значении  $\theta$  является суперпозицией вида  $|+1, 0, -1\rangle$ , причем из-за эффекта Зеемана второго порядка слабо разрешены переходы внутри этого дублета, кроме случая, когда  $\mathbf{H}$  вдоль оси  $z$  ( $\theta = 0$ ), как показано на фиг. 3.24, в. (Расщепление дублета  $|\pm 1\rangle$ , обусловленное эффектом Зеемана второго порядка, показано также на фиг. 1.7 для  $S = 1$ .)

$$E \neq 0.$$

Состояния обоих дублетов  $|\pm 1\rangle$  и  $|\pm 2\rangle$  перемешаны. Однако, если  $\theta = 0$  или мы можем пренебречь малым расщеплением порядка  $(g_{\perp} \beta H \sin \theta)^2 / (W_1 - W_0)$  у дублета  $|\pm 1\rangle$ , то уровни энергии обоих дублетов можно представить в виде (фиг. 3.25)

$$W_{\pm} = \pm \frac{1}{2} \{ (\tilde{g}_{\parallel} \beta H \cos \theta)^2 + \Delta^2 \}^{1/2}, \quad (3.97)$$

где для дублета  $|\pm 2\rangle$   $\tilde{g}_{\parallel} = 4g_{\parallel}$ ,  $\Delta_2 = 12E^2 / (W_2 - W_0)$ , а для дублета  $|\pm 1\rangle$   $\tilde{g}_{\parallel} = 2g_{\parallel}$ ,  $\Delta_1 = 6E$ , если пренебречь малыми поправками к  $\tilde{g}_{\parallel}$ , которые обусловлены примесью других состояний. При этом для каждого дублета состояния можно записать

в виде

$$\begin{aligned} |+\prime\rangle &= \cos \alpha |+\rangle + \sin \alpha |-\rangle, \\ |-\prime\rangle &= \sin \alpha |+\rangle - \cos \alpha |-\rangle, \end{aligned} \quad (3.98)$$

где  $\operatorname{tg} 2\alpha = \Delta/(\tilde{g}_{\parallel}\beta H \cos \theta)$ , а  $|+\rangle$ ,  $|-\rangle$  — состояния в предельном случае  $\Delta/H = 0$ , в то время как состояния в обратном предельном случае  $H/\Delta = 0$  суть  $(1/\sqrt{2})\{|+\rangle \pm |-\rangle\}$ . Состояния (3.98) имеют связывающий их матричный элемент

$$\langle +\prime | \tilde{g}_{\parallel}\beta S_z | -\prime \rangle = 1/2 \tilde{g}_{\parallel}\beta \sin 2\alpha,$$

поэтому переход между двумя уровнями дублета разрешен, когда осциллирующее магнитное поле направлено вдоль оси  $z$ , и вероятность перехода равна [формула (2.51)]

$$|\mu_{ij}|^2 = |\mu_z|^2 = \frac{1}{4} \tilde{g}_{\parallel}^2 \beta^2 \frac{\Delta^2}{(\tilde{g}_{\parallel}\beta H \cos \theta)^2 + \Delta^2} = \frac{1}{4} \tilde{g}_{\parallel}^2 \beta^2 \frac{\Delta^2}{(\hbar\omega)^2}; \quad (3.99)$$

для наблюдения этого перехода требуется квант

$$\hbar\omega = \hbar\nu = \{(\tilde{g}_{\parallel}\beta H \cos \theta)^2 + \Delta^2\}^{1/2}. \quad (3.100)$$

Примером таких переходов служат переходы внутри основного дублета ( $S_z = \pm 2$ )  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $3d^6$ ,  $S = 2$  в  $\text{ZnF}_2$  с ромбической симметрией [32]. Эти переходы являются разрешенными, хотя, как следует из (3.99), их вероятность уменьшается обратно пропорционально квадрату частоты; форма линии обычна. Величина  $\Delta$ , очевидно, для дублета  $|\pm 1\rangle$  будет больше, чем для дублета  $|\pm 2\rangle$ ; в первом случае она зависит от  $E$ , а во втором — от  $E^2/(W_2 - W_0)$ . Эти выводы по существу не изменяются из-за присутствия членов тонкой структуры четвертой степени, например  $B_4^0 O_4^0 + B_4^2 O_4^2 + B_4^4 O_4^4$ . Первый из них является диагональным, второй имеет матричные элементы между состояниями, у которых  $S_z$  отличается на 2, и, таким образом, ведет себя аналогично члену

$$B_2^2 O_2^2 = \frac{1}{2} B_2^2 (S_+^2 + S_-^2) = E (S_x^2 - S_y^2),$$

тогда как последний связывает состояния, у которых  $S_z$  отличаются на 4, и таким образом расщепляет уровень  $|\pm 2\rangle$  в первом порядке.

Если  $E = 0$  и  $H = 0$ , то возникает особая ситуация, когда при выборе состояний дублета в виде  $|\pm 2\rangle$ ,  $|\pm 1\rangle$  не оказывается разрешенных переходов внутри каждого дублета, а при составлении любых линейных комбинаций (которые должны быть равноценными в качестве базисных состояний), например  $|2^s\rangle$ ,  $|2^a\rangle$ ,  $|1^s\rangle$ ,  $|1^a\rangle$ , дающих матричные элементы от  $S_z$

$$\langle 2^s | S_z | 2^a \rangle = 2 \langle 1^s | S_z | 1^a \rangle,$$

мы будем иметь разрешенные переходы, если осциллирующее магнитное поле направлено вдоль оси  $z$ . Практически всегда будет иметься некоторое возмущение, например компонента  $H_z$ , обязанная внешнему или локальному полю, или отклонение от аксиальной симметрии, которое снимает вырождение и дает должным образом определенные состояния.

В этом случае деформации, которые нарушают аксиальную симметрию (т. е. деформации, для которых  $E \neq 0$ ), играют особую роль для некрамеровских дублетов. Если деформации отсутствуют и мы пренебрегаем эффектом Зеемана второго и более высоких порядков, то поле  $\mathbf{H}$  с компонентой  $H_z$  вдоль оси  $z$  расщепляет такой дублет; при этом образуются состояния типа  $|\pm 2\rangle$ ,  $|\pm 1\rangle$ , переходы между которыми запрещены, что соответствует  $\tilde{g}_\perp = 0$  в эффективном спиновом гамильтониане с  $S = 1/2$  для каждого дублета. Ромбическая деформация приведет к малому расщеплению  $\Delta$ , когда  $H = 0$ . Даже для конечного  $H_z$  состояния будут иметь форму (3.98), и между ними будут разрешены слабые переходы. Если деформации хаотичны, то уровни энергии будут размыты, и резонансная линия будет уширена. Подходящий спиновый гамильтониан в этих условиях [см. § 5 гл. 18 (т. 2)] с  $S = 1/2$  для каждого дублета имеет вид

$$\mathcal{H} = \tilde{g}_\parallel \beta H_z \tilde{S}_z + \Delta_x \tilde{S}_x + \Delta_y \tilde{S}_y; \quad (3.101)$$

для него уровни энергии и частоты переходов определяются выражениями (3.97), (3.100), а вероятность перехода — выражением (3.99), где

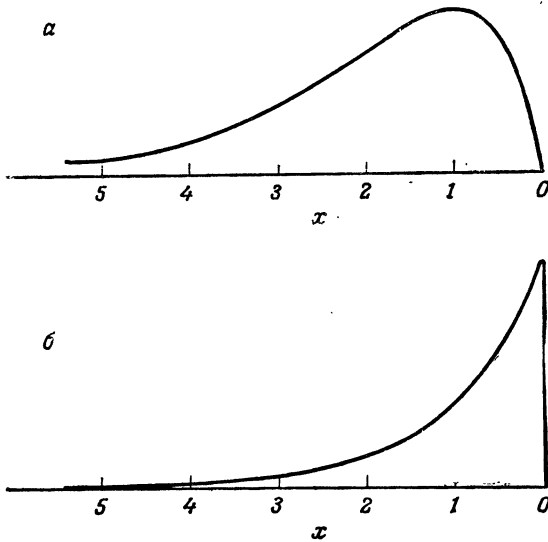
$$\Delta^2 = \Delta_x^2 + \Delta_y^2.$$

Резонансная линия лежит целиком с высокочастотной стороны кривой  $h\nu = \tilde{g}_\parallel \beta H_z$  при постоянном  $H$ , или со стороны меньших полей кривой  $H_0 = h\nu / (\tilde{g}_\parallel \beta H)$  при постоянной частоте; смещение определяется величиной  $\Delta^2$ . Если на форму линии наибольшее влияние оказывает разброс значений  $\Delta^2$ , то вместо (2.51) мы будем иметь в случае осциллирующего поля  $(H_1)_\parallel$  вдоль оси  $z$  следующую формулу:

$$\omega d(\Delta^2) = \frac{\pi}{2\hbar^2} \{ |\mu_z|^2 (H_1)_\parallel^2 \} P(\Delta^2) d(\Delta^2), \quad (3.102)$$

где  $P(\Delta^2)$  — нормированное распределение вероятностей для  $\Delta^2$ . Если предположить хаотическое гауссово распределение для  $\Delta_x$ ,  $\Delta_y$ , то получим

$$P(\Delta^2) d(\Delta^2) = \exp \left\{ -\frac{\Delta^2}{\Delta_0^2} \right\} d \left( \frac{\Delta^2}{\Delta_0^2} \right), \quad (3.103)$$



Фиг. 3.26. Сравнение формы резонансной линии для некрамерсова дублета, вызываемой осциллирующим магнитным полем  $(H_1)_\parallel$  вдоль оси симметрии (а), осциллирующим электрическим полем  $(E_1)_\perp$ , перпендикулярным оси симметрии (б).

$x = h/h_0$ , где  $h$ ,  $h_0$  определены в тексте;  $h = H_0 - H_z = (\hbar\omega/\tilde{g}_\parallel\beta) - H_z$ , так что увеличение  $h$  (или  $x$ ) означает уменьшение напряженности поля  $H_z$  при постоянной частоте. Интенсивность представлена в произвольных единицах, не одинаковых в случаях а и б.

где  $\Delta_0^2$  — наиболее вероятное значение  $\Delta^2$ . Если подставим (3.103) в (3.102) и используем (3.99), то мы увидим, что скорость перехода равна нулю при  $\Delta = 0$  и при  $\Delta = \infty$ , а форма линии асимметрична. Если резонанс наблюдается при постоянной частоте и переменном поле и  $\Delta_0 \ll \hbar\omega$ , то можно написать  $H_z = H_0 - h$ , где

$$\frac{\Delta^2}{(\hbar\omega)^2} = \frac{2\tilde{g}_\parallel\beta h}{\hbar\omega}, \quad (3.104)$$

и вместо распределения по частотам имеем

$$P(\Delta^2) d(\Delta^2) = \exp\left(-\frac{h}{h_0}\right) d\left(\frac{h}{h_0}\right), \quad (3.105)$$

где  $\tilde{g}_\parallel\beta h_0 = 1/2 \Delta_0^2 / (\hbar\omega)$ . Тогда скорость перехода как функция напряженности поля равна

$$\omega(h) dh = \frac{\pi}{2\hbar^2} \left\{ \frac{1}{2} \tilde{g}_\parallel\beta (H_1)_\parallel \right\}^2 \left\{ \frac{2\tilde{g}_\parallel\beta h}{\hbar\omega} \right\} \exp\left(-\frac{h}{h_0}\right) d\left(\frac{h}{h_0}\right); \quad (3.106)$$

типичная форма линии приведена на фиг. 3.26, а с максимумом интенсивности при  $h = h_0$ .

Если парамагнитные ионы занимают узлы, точечная симметрия которых такова, что имеется одна или несколько плоскостей, которые не являются плоскостями отражения, то может иметься электрический дипольный момент, перпендикулярный любой из таких плоскостей [§ 10 гл. 15 (т. 2)]. Для некрамеровских дублетов в поле лигандов аксиальной симметрии важным членом (анизотропного) взаимодействия такого электрического дипольного момента с приложенным электрическим полем, которое можно записать в форме

$$\mathcal{H}_E = \beta(\tilde{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{g}^{(E)} \cdot \mathbf{E}), \quad (3.107)$$

где  $\mathbf{E}$  — локальное поле (может отличаться от внешнего поля), будет член

$$g_{\perp}^{(E)}\beta(\tilde{S}_x E_x + \tilde{S}_y E_y). \quad (3.108)$$

Этот член разрешен, если симметрия в узле такова, что нет плоскости отражения, содержащей ось  $z$ , и, таким образом, он возможен, например, в случае симметрии  $C_{3h}$ , но не  $C_{3v}$ . Если осциллирующее электрическое поле  $(E_1)_{\perp}$  приложить перпендикулярно оси  $z$ , то можно вызвать переходы внутри дублета, и вместо (3.102) мы получим для скорости перехода

$$\omega d(\Delta^2) = \frac{\pi}{2\hbar^2} \{ |\mu_x|^2 + |\mu_y|^2 \} (E_1)_{\perp}^2 P(\Delta^2) d(\Delta^2), \quad (3.109)$$

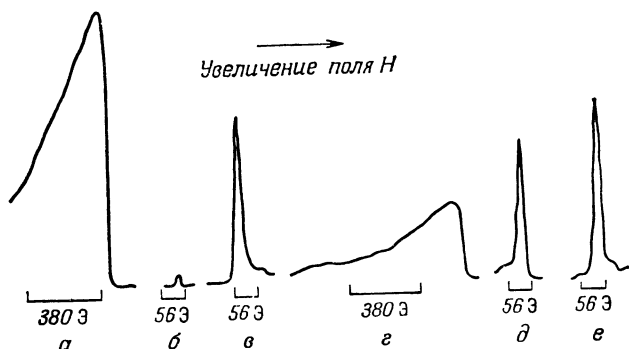
$$|\mu_x|^2 + |\mu_y|^2 = \left( \frac{1}{2} g_{\perp}^{(E)}\beta \right)^2 \left\{ 1 - \left( \frac{\Delta}{\hbar\omega} \right)^2 \right\}. \quad (3.110)$$

Важное отличие этого выражения от (3.99) заключается в том, что оно имеет максимум при  $\Delta^2 = 0$  и дает другую форму линии, у которой максимум интенсивности появляется на несмещенной частоте  $\hbar\omega = \tilde{g}_{\parallel}\beta H_0$ , поскольку деформация ( $\Delta^2 \neq 0$ ) более не нужна, чтобы вызвать разрешенный переход. При этих обстоятельствах вместо (3.106) для скорости перехода как функции напряженности магнитного поля  $h = H_0 - H_z$  при постоянной частоте имеем

$$\omega(h) dh = \frac{\pi}{2\hbar^2} \left\{ \frac{1}{2} g_{\perp}^{(E)}\beta (E_1)_{\perp} \right\}^2 \left( 1 - \frac{h}{H_0} \right)^2 \exp \left( -\frac{h}{h_0} \right) d \left( \frac{h}{h_0} \right). \quad (3.111)$$

Форма линии как функция  $h$  для случая, когда переход обусловлен только перпендикулярным осциллирующим электрическим полем, показана на фиг. 3.26, б; теперь максимум интенсивности наблюдается при  $h = 0$ .

При микроволновых частотах образец можно поместить в резонаторе в положение максимума  $(H_1)_{\parallel}$  или максимума  $(E_1)_{\perp}$



Фиг. 3.27. Сравнение интенсивности поглощения осциллирующих „электрического“ и „магнитного“ полей для некрамерсова дублета — основного состояния  $\text{Pr}^{3+}$  в этилсульфате иттрия.

Чистый „магнитный“ резонанс ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в образце и в другом кристалле использован в качестве опорного сигнала.

- |                      |  |
|----------------------|--|
| $a - \text{Pr}^{3+}$ | } для образца в положении максимума $(E_1)_\perp$ и минимума $(H_1)_\parallel$ ; |
| $b - \text{Nd}^{3+}$ |  |
| $v - \text{Nd}^{3+}$ | для второго образца, опорный сигнал для случаев $a$ и $b$ ;                      |
| $г - \text{Pr}^{3+}$ | } для образца в положении минимума $(E_1)_\perp$ и максимума $(H_1)_\parallel$ ; |
| $д - \text{Nd}^{3+}$ |  |
| $e - \text{Nd}^{3+}$ | для второго образца, опорный сигнал для случаев $г$ и $д$ [33].                  |

и (если образец достаточно мал) можно экспериментировать в одном поле без другого. Результаты эксперимента [33] для этилсульфата иттрия (симметрия  $C_{3h}$ ), содержащего небольшое количество ионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$ , основные состояния которых являются соответственно некрамерсовым и крамерсовым дублетами, показаны на фиг. 3.27. Из сравнения интенсивностей видно, что переход в некрамерсовом дублете обусловлен в основном  $(E_1)_\perp$ , а не  $(H_1)_\parallel$  с соответствующей формой линии, у которой максимум близок к  $h = 0$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Van Vleck J. H., Phys. Rev., 57, 426 (1940).
2. Bleaney B., Scovil H. E. D., Trenam R. S., Proc. Roy. Soc., A223, 15 (1954).
3. Baker J. M., Williams F. I. B., Proc. Phys. Soc., 78, 1340 (1961).
4. Kronig R. de L., Bouwkamp C. J., Physica, 's Grav., 6, 290 (1939).
5. Lacroix R., Helv. phys. Acta, 30, 374 (1957).
6. Low W., Paramagnetic Resonance in Solids, New York, 1960. (См. перевод: В. Лой, Парамагнитный резонанс в твердых телах, ИЛ, 1962.)
7. Brandon R. W., Gerkin R. E., Hutchison C. A., Journ. Chem. Phys., 37, 447 (1962).

8. *Bleaney B., Ingram D. J. E.*, Proc. Roy. Soc., **A205**, 336 (1951).
9. *Geschwind S.*, Phys. Rev. Lett., **3**, 207 (1959).
10. *Harvey J. S. M.*, Proc. Roy. Soc., **A285**, 581 (1965).
11. *Lewis H. R., Sabisky E. S.*, Phys. Rev., **130**, 1370 (1963).
12. *Bleaney B., O'Brien M. C. M.*, Proc. Phys. Soc., **B69**, 1216 (1956).
13. *Pryce M. H. L.*, Nature, **164**, 117 (1949).
14. *Bleaney B., Bowers K. D., Trenam R. S.*, Proc. Roy. Soc., **A228**, 157 (1955).
15. *Bleaney B., Rubins R. S.*, Proc. Phys. Soc., **77**, 103 (1961).
16. *Cavenett B. C.*, Proc. Phys. Soc., **84**, 1 (1964).
17. *Weil J. A., Anderson J. H.*, Journ. Chem. Phys. **35**, 1410 (1961).
18. *Woodbury H. H., Ludwig G. W.*, Phys. Rev., **124**, 1083 (1961).
19. *Trammel G. T., Zeldes H., Livingstone R.*, Phys. Rev., **110**, 630 (1958).
20. *Baker J. M., Hayes W., O'Brien M. C. M.*, Proc. Roy. Soc., **A254**, 273 (1960).
21. *Sands R. H.*, Phys. Rev., **99**, 1222 (1955).
22. *Bleaney B.*, Proc. Phys. Soc., **75**, 621 (1960).
23. *Searl J. W., Smith R. C., Wyard S. L.*, Proc. Phys. Soc., **A78**, 1174 (1961).
24. *Ibers J. A., Swalen J. D.*, Phys. Rev., **127**, 1914 (1962).
25. *Castner T., Newell G. S., Holton W. C., Slichter C. P.*, Journ. Chem. Phys., **32**, 668 (1960).
26. *Shaltiel D., Low W.*, Phys. Rev., **124**, 1062 (1961).
27. *Feher E. R.*, Phys. Rev., **136**, A145 (1964).
28. *McMahon D. H.*, Phys. Rev., **134**, A128 (1964).
29. *Stoneham A. M.*, Proc. Phys. Soc., **89**, 909 (1966).
30. *Orton J. W., Auzins P., Wertz J. E.*, Phys. Rev. Lett., **4**, 128 (1960).
31. *Smith S. R. P., Dravnieks F., Wertz J. E.*, Phys. Rev., **178**, 171 (1969).
32. *Tinkham M.*, Proc. Roy. Soc., **A236**, 535, 549 (1956).
33. *Williams F. I. B.*, Proc. Phys. Soc. **91**, 111 (1967).

# ГЛАВА

## 4

### ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНЫЙ РЕЗОНАНС (ДЭЯР)

#### Введение

В кристаллогидратах, таких, как многие парамагнитные соли группы железа, магнитный ион окружен несколькими молекулами воды. Ширина линии ЭПР даже при значительном разбавлении образца и низких температурах, когда время спинрешеточной релаксации столь велико, что она не дает заметного вклада, составляет примерно 10 Э, или около 30 МГц, если  $g = 2$ . Эта ширина линии обусловлена главным образом локальными магнитными полями, созданными протонными магнитными моментами молекул воды. В дейтерированных кристаллах ширина линии может быть уменьшена примерно в 3 раза вследствие меньшего магнитного момента дейтрона. В окисях типа  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $ThO_2$ , где минимальное количество ядер имеет магнитные моменты, ширина линии может составлять менее 1 Э (в зависимости от несовершенств кристалла), или в единицах частоты несколько мегагерц. Эта остаточная ширина линии устанавливает предел точности, с которой могут быть выполнены измерения положения линии. Очень приближенно в качестве предела можно взять величину порядка 1 МГц.

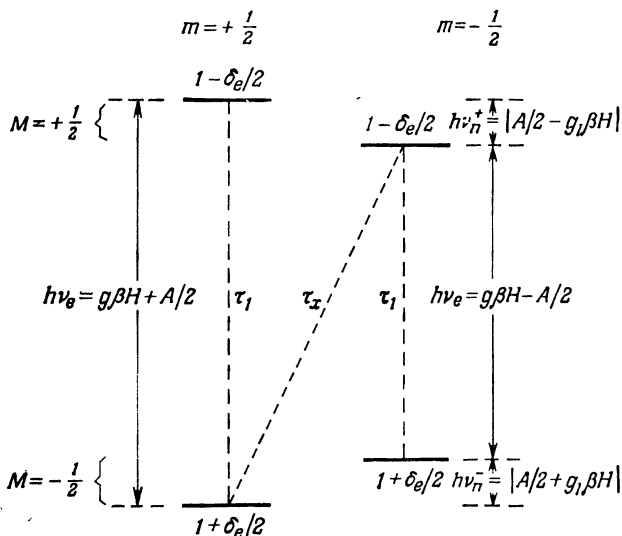
Для определения параметров сверхтонкой структуры из спектра ЭПР необходимо измерить относительные положения последовательности линий спектра. Если имеется анизотропия, то лучше провести измерения при ориентации внешнего поля вдоль каждой главной оси кристалла. Такие измерения не только прямо дают «диагональные» компоненты любого «тензорного» взаимодействия, но и наименее подвержены влиянию неточностей в ориентации кристаллических осей относительно



внешнего магнитного поля, так как положения линий ЭПР проходят через экстремумы. Точность определения параметра сверхтонкого взаимодействия  $A$  в этом случае ограничивается только шириной линии. Параметры других сверхтонких взаимодействий, например ядерного электрического квадрупольного или ядерного зеемановского с внешним магнитным полем, гораздо труднее определить, поскольку они обычно значительно слабее и их присутствие обнаруживается в спектре ЭПР только тогда, когда нарушаются простые правила отбора  $\Delta m = 0$ . Во многих случаях это означает, что должны быть проделаны измерения при условиях, когда внешнее магнитное поле направлено под углом к главным осям тензора сверхтонкого взаимодействия, чтобы могли наблюдаться другие «запрещенные» линии. Даже в тех случаях, когда это возможно, точность таких измерений сильно ограничена, а определение знаков параметров затруднительно.

Правда, если измерения проводятся в нулевом или в очень слабом магнитном поле, то матричные элементы переходов типа  $\Delta m \neq 0$  сравнимы по величине с матричными элементами переходов  $\Delta m = 0$  (см. § 9 гл. 3 и фиг. 3.12). Такие переходы наблюдали Блини, Сквилл и Тренам [1]. Ширины линий этих переходов сравнимы с ширинами линий вышеупомянутых переходов, но они наблюдаются обычно в диапазоне частот, где чувствительность спектрометра магнитного резонанса значительно меньше. Имеется также добавочное усложнение, связанное с необходимостью частотной развертки в широком диапазоне.

Точность измерений параметров сверхтонкой структуры и полный объем информации удалось бы значительно увеличить, если бы можно было непосредственно наблюдать ядерные переходы, особенно в сильном внешнем магнитном поле, где ядерное зеемановское взаимодействие не слишком мало. К сожалению, матричные элементы таких переходов содержат (в пределе полной развязки в сильном поле) лишь ядерный магнитный момент, и вероятности переходов соответственно малы, хотя практически имеется некоторое увеличение поля, осциллирующего с частотой ядерного перехода (см. ниже и § 3). В этой главе описывается техника, с помощью которой решаются указанные проблемы. В § 2—8 мы будем обсуждать главным образом сверхтонкое взаимодействие парамагнитного иона со своим собственным ядром. Это взаимодействие обычно приводит к разрешенной сверхтонкой структуре в спектре ЭПР, и оказывается справедливым приближение  $A \gg g_I \beta H$ . Обсуждение, изложенное в § 2—8, применимо также к неразрешенной сверхтонкой структуре, обусловленной ядрами лигандов (упоминавшаяся ранее причина уширения линии), параметры



Фиг. 4.1. Схема энергетических уровней системы с  $S = I = 1/2$ .

Показаны заселенности уровней при тепловом равновесии в приближении  $\delta_e = (h\nu_e/kT) \ll 1$  при условии пренебрежения величиной  $\delta_n = (h\nu_n/kT)$ . Релаксационные процессы указаны штриховыми линиями. Процессы, изображенные вертикальными линиями, являются более быстрыми ( $\tau_1 \ll \tau_x$ ). Остальные, более медленные релаксационные процессы не показаны.

которой обычно сравнимы с  $g_I\beta H$ . Более подробно этот особый случай обсуждается в § 9.

Трудности преодолеваются с помощью метода двойного электронно-ядерного резонанса, сокращенно ДЭЯР, предложенного Феером [2]. Этот метод в общих чертах описан в § 13 гл. 1. Здесь мы кратко рассмотрим его принципы на примере системы с  $S = 1/2$  и  $I = 1/2$ . В отсутствие анизотропии спиновый гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = g\beta(\mathbf{H} \cdot \mathbf{S}) + A(\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}) - g_I\beta(\mathbf{H} \cdot \mathbf{I}). \quad (4.1)$$

Схема уровней в сильном магнитном поле ( $g\beta H \gg A \gg g_I\beta H$ ) показана на фиг. 4.1. Электронные состояния  $M = +1/2$  расположены выше состояний  $M = -1/2$  на величину  $g\beta H$ . Ядерные состояния с одним и тем же значением  $M$  разделены интервалом  $(\pm A/2 - g_I\beta H)$ , если пренебречь членами порядка  $A^2/g\beta H$ .

При термодинамическом равновесии и при условии  $\delta_e = (g\beta H/kT) = (h\nu_e/kT) \ll 1$  заселенности уровней приближенно равны  $1 \pm \delta_e/2$ . Энергия кванта  $h\nu_e$ , возбуждающего переход ЭПР  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = 0$ , равна

$$h\nu_e = \left| g\beta H + \frac{A}{2} \right| \quad (4.2)$$

Здесь мы пренебрегаем поправкой к  $\delta_e$ , связанной с  $A$ . Это эквивалентно пренебрежению малыми разностями заселенностей порядка  $\delta_n = h\nu_n/kT$ , где  $h\nu_n$  — энергия кванта, возбуждающего переход ЯМР, равная

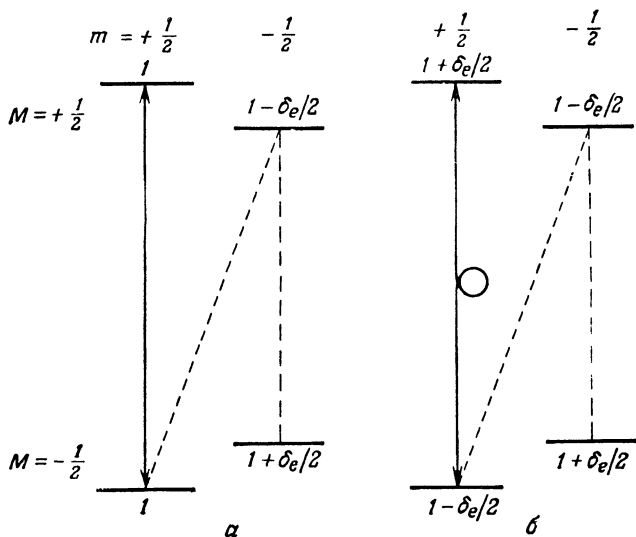
$$\begin{aligned} h\nu_n^+ &= \left| +\frac{A}{2} - g_I\beta H \right|, \\ h\nu_n^- &= \left| -\frac{A}{2} - g_I\beta H \right|. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Частоты  $\nu_n^+$  и  $\nu_n^-$  соответствуют переходам

$$\left(+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right) \leftrightarrow \left(+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) \text{ и } \left(-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right) \leftrightarrow \left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right).$$

Разности заселенностей устанавливаются и поддерживаются спин-решеточной релаксацией. Различные релаксационные процессы обозначены на схеме штриховыми линиями. Релаксационные процессы, представленные вертикальными линиями, обычно имеют большую скорость.

Если к любому из переходов  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = 0$  приложить слабое возбуждающее ЭПР магнитное поле, то заселенности уровней по существу не изменятся. Аналогичная ситуация возникает также, если одновременно прикладывается слабое осциллирующее магнитное поле с частотой ЯМР, и поскольку это возбуждение не влияет заметным образом на интенсивность сигнала ЭПР, ядерный переход невозможно обнаружить ни непосредственно, так как сигнал ЯМР слишком слаб, ни через сигнал ЭПР. Однако если любой из переходов  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = 0$  возбуждать сильным магнитным полем, разность заселенностей двух уровней, между которыми индуцируются переходы, уменьшается и в пределе полного насыщения заселенности сравниваются. Если насыщать электронный переход  $\Delta M = \pm 1$ ,  $m = +1/2$  (фиг. 4.2, а), то заселенности двух состояний, соответствующих  $m = -1/2$ , будут оставаться неизменными в течение промежутка времени, малого по сравнению с  $\tau_x$  — временем релаксации процесса, обозначенного наклонной пунктирной линией, и наоборот. Таким образом, между соседними ядерными уровнями, соответствующими  $m = \pm 1/2$  и одному и тому же значению  $M$ , возникает разность заселенностей порядка  $\delta_e$ . Эта разность до насыщения была принята равной нулю (в нашем приближении). Если теперь ядерный переход  $\Delta M = 0$ ,  $\Delta m = \pm 1$  возбуждать резонансным магнитным полем, то резонансный эффект значительно усилится, хотя обычно этого усиления недостаточно для непосредственного детектирования ЯМР. Но при довольно сильном возбуждающем ядерный переход поле, когда вероятность индуцируемых переходов становится больше  $1/\tau_x$ , заселенности двух уровней  $m = +1/2$  зна-



Фиг. 4.2. Заселенности уровней системы  $S = I = 1/2$ .

*a* — после насыщения электронного перехода  $(+1/2, +1/2) \leftrightarrow (-1/2, +1/2)$ ; *б* — после адиабатического быстрого прохождения через этот же переход. В каждом из этих двух случаев значения заселенности уровней показаны до того, как они начинают изменяться за счет релаксации, изображенной наклонной пунктирной линией. Заселенности двух уровней, между которыми индуцируются электронные переходы, в случае *a* выравниваются в случае *б* — обращаются.

чительно изменяются. Поэтому изменяется и интенсивность сигнала поглощения ЭПР. Очевидно, что этот эффект максимален, когда возбуждающее ядерный переход поле имеет частоту, равную одному из резонансных значений, определяемых формулами (4.3). Таким образом, мы имеем способ определения этих двух частот (и, следовательно, измерения величин  $A$  и  $g_I \beta H$ ), чувствительность которого сравнима с чувствительностью простого метода ЭПР.

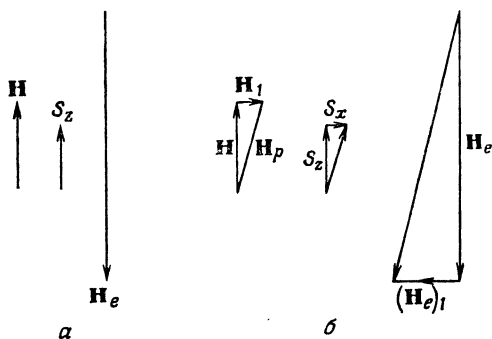
Если времена релаксации исключительно велики, как в оригинальных экспериментах Феера на донорах в кремнии, может оказаться более удобным применить технику адиабатического быстрого прохождения. В этом случае вместо выравнивания происходит инверсия заселенностей двух уровней, между которыми возбуждается переход, как показано на фиг. 4.2, б. Разность заселенностей между соседними ядерными уровнями изменяется в два раза сильнее, чем разность заселенностей в ситуации, изображенной на фиг. 4.2, а. Радиочастотное поле, возбуждающее ядерный переход, будет снова влиять на интенсивность сигнала ЭПР, который регистрируется либо при помощи слабого возбуждающего поля на частоте ЭПР при стационарных усло-

виях, либо путем адиабатического быстрого прохождения через линию ЭПР.

Главное достоинство эксперимента типа ДЭЯР состоит в том, что он позволяет с высокой точностью непосредственно измерять константы сверхтонкого и ядерного зеемановского взаимодействия. В действительности в эксперименте по ДЭЯР может быть получена значительно большая абсолютная точность измерения константы  $A$  по сравнению с точностью измерения  $g$  в простом эксперименте по ЭПР. Как отмечалось в § 13 гл. 1, это возможно лишь тогда, когда мы имеем дело с неоднородно уширенными линиями. Не будем повторять здесь причины получения высокой точности при выполнении этого требования (§ 13 гл. 1), полагая, что экспериментальные результаты, приведенные ниже в этой главе, будут служить адекватным подтверждением. По существу это обусловлено тем, что ядерный резонанс происходит в электронном магнитном поле  $H_e$  (§ 2 гл. 1.) порядка  $10^5$ — $10^6$  Э, а не в приложенном внешнем поле  $H$ , но ширина линии может составлять всего несколько эрстед.

Большое электронное поле также способствует увеличению вероятности ядерного перехода  $\omega_n$ . Как отмечалось выше, эта скорость должна быть по крайней мере сравнима с  $1/\tau_x$ , чтобы заметно влиять на заселенности уровней и существенно изменять интенсивность сигнала ЭПР. Если ядро имеет  $g_I \sim 10^{-3}$  и амплитуда высокочастотного поля  $H_1 = 1$  Э, то  $\omega_n \sim 10^3$  с<sup>-1</sup> для линии ДЭЯР, имеющей ширину порядка 10 кГц, и  $\omega_n \sim \sim 10^2$  с<sup>-1</sup> для линии шириной около 100 кГц. Эти значения вероятности достаточны, если только  $\tau_x$  больше  $10^{-3}$  или  $10^{-2}$  с соответственно, поэтому любой способ увеличения  $\omega_n$  приобретает важное значение. Увеличение амплитуды осциллирующего поля за счет электронного поля  $H_e$  на ядре можно понять из классических соображений, проиллюстрированных на фиг. 4.3.

Предположим, что постоянное внешнее поле  $\mathbf{H}$  приложено в направлении оси  $z$ , тогда в отсутствие анизотропии электронный магнитный момент, соответствующий данному значению  $S_z$ , также направлен вдоль оси  $z$ . Этот момент создает на ядре электронное поле  $\mathbf{H}_e$ , соответствующее члену гамильтониана  $AS_z I_z = -g_I \beta H_e I_z$ , которое также направлено вдоль оси  $z$  в направлении, противоположном  $S_z$ , если  $(A/g_I)$  положительно. Включение осциллирующего поля  $\mathbf{H}_1$  перпендикулярно оси  $z$  приводит к появлению результирующего поля  $\mathbf{H}_p$ , наклоненного под углом  $\theta \sim H_1/H$  (предполагается малым) к оси  $z$ . Если  $\mathbf{H}_1$  — вращающееся поле, то  $\mathbf{H}_p$  вращается вокруг оси  $z$ ; если  $\mathbf{H}_1$  — линейно поляризованное поле (скажем, вдоль оси  $x$ ), то  $\mathbf{H}_p$  осциллирует около оси  $z$  в плоскости  $zx$ . При условии, что  $\mathbf{H}_1$  осциллирует с частотой, малой по сравнению с элек-



Фиг. 4.3. *a* — постоянное магнитное поле  $\mathbf{H}$  направлено вдоль оси  $z$ ,  $S_z$  — проекция электронного спина на ось  $z$ , электронное поле на ядре равно  $\mathbf{H}_e = -(AS_z/g_I\beta)$ ; *б* — когда перпендикулярно  $\mathbf{H}$  приложено низкочастотное осциллирующее поле  $\mathbf{H}_1$ , электронный спин и электронное поле  $\mathbf{H}_e$  следуют за результирующим внешним полем  $\mathbf{H}_p$ , создавая на ядре добавочное осциллирующее поле  $(\mathbf{H}_e)_1$ , которое больше внешнего  $\mathbf{H}_1$  в  $|H_e/H|$  раз.

электронной ларморовской частотой (§ 4 гл. 2), направление электронной намагниченности будет следовать за направлением  $\mathbf{H}_p$ , создавая осциллирующее поле  $(\mathbf{H}_e)_1$  на ядре, как показано на фиг. 4.3, б. Хотя здесь поле  $(\mathbf{H}_e)_1$  направлено противоположно  $\mathbf{H}_1$ , оно имеет значение порядка  $\theta H_e = (H_1/H)H_e = H_1(H_e/H)$  и поэтому может в 100 раз или более превышать внешнее приложенное поле  $H_1$ . Видно, что степень увеличения поля  $H_1$  пропорциональна  $H_e$ , т. е.  $S_z = M$ , и, таким образом, она максимальна для максимальных значений  $|M|$ , обращаясь в нуль для  $M = 0$ .

Этот процесс увеличения является просто формой «парамагнитного антиэкранирования» (эквивалентного огромному «химическому сдвигу») и подобен увеличению, которое встречается *внутри* домена в ферромагнитном веществе. В парамагнитном веществе ситуация может быть усложнена наличием анизотропии. Квантовомеханический анализ дан в § 3.

В § 2 мы проведем до некоторой степени утомительный, но необходимый анализ по выяснению информации, которую можно получить из измерений ДЭЯР. В § 3 содержится довольно подробный анализ увеличения вероятности ядерного перехода. Поэтому читатель, который желает получить общее представление о возможности метода ДЭЯР, может ознакомиться сначала с описанием элегантных экспериментов Феера, приведенным в § 4 и 5.

## § 2. Спектр ДЭЯР

Вообще говоря, точность измерений ДЭЯР такова, что их необходимо сравнивать с численным расчетом на основе спинового гамильтониана, выполненным с помощью ЭВМ (приближенные методы решения, использующие теорию возмущений, недостаточны). Однако для того, чтобы выяснить, какую информацию можно получить из спектра ДЭЯР, удобно использовать формулы для энергии уровней, полученные в предыдущей главе на основании теории возмущений. Возникает важный вопрос: какую информацию действительно дают эксперименты относительно знаков параметров, входящих в спиновый гамильтониан, а также их численных величин? Чтобы упростить ответ на этот вопрос, мы используем приближенные формулы, выведенные в предыдущей главе для энергии уровней в сильном магнитном поле с произвольной ориентацией. Как и ранее, будем предполагать, что величины, такие, как  $G = g\beta H$  и  $A$ , с необходимостью положительны, хотя главные значения «тензоров»  $\mathbf{g}$  и  $\mathbf{A}$  могут иметь любой знак. Для дальнейшего упрощения рассмотрим сначала случай иона с эффективным спином  $S = 1/2$ , имеющего лишь магнитную сверхтонкую структуру.

*Случай только магнитной сверхтонкой структуры и аксиальной симметрии,  $S = 1/2$*

В типичном ДЭЯР-переходе ядерное магнитное квантовое число изменяется на единицу, тогда как электронное квантовое число остается фиксированным. Поэтому мы всегда будем рассматривать переход  $|M, m\rangle \leftrightarrow |M, m - 1\rangle$ . Из формулы для энергии уровней (3.54) следует, что энергия кванта ДЭЯР-перехода равна

$$|h\nu_n| = AM - \frac{A_{\parallel}A_{\perp}^2}{4AG} - G_I - M(2m - 1) \left\{ (A_{\parallel}^2 + A^2) \frac{A_{\perp}^2}{4A^2G} + \frac{(A_{\parallel}^2 - A_{\perp}^2)^2}{8A^2G} \left( \frac{g_{\parallel}g_{\perp}}{g^2} \right)^2 \sin^2 2\theta \right\}. \quad (4.4)$$

Эта формула применима в случае, когда поле  $\mathbf{H}$  приложено под углом  $\theta$  к единственной оси иона с аксиальной симметрией, так что  $G = g\beta H$ , а величины  $\mathbf{g}$  и  $A$  определяются соответственно уравнениями (3.14) и (3.51). Величина  $G_I$  является диагональной частью ядерного зеемановского члена, определенного уравнением (3.55), т. е. мы делаем неявное предположение, что  $A \gg G_I$ . Если для возбуждения ДЭЯР-перехода используется линейно поляризованное излучение, то мы не можем сказать, какой из двух уровней, включенных в переход, расположен выше, и поэтому пишем  $h\nu_n$  под знаком модуля.

В уравнении (4.4) содержатся члены трех типов:

1. Член  $AM$  имеет значения  $+A/2$  или  $-A/2$  в соответствии с энергией рассматриваемого электронного уровня. Поскольку ДЭЯР-переход детектируется по изменению интенсивности электронного перехода  $M \leftrightarrow M - 1$ , то, вообще говоря, будут наблюдаться переходы в пределах обеих групп уровней  $M = +1/2$  и  $M = -1/2$  при настройке на данную сверхтонкую линию в спектре ЭПР (§ 6).

2. Два члена  $(A_{\parallel}A_{\perp}^2/4AG) + G_I$ , появляются совместно и не зависят от  $M$  и  $m$ . Их можно разделить, проводя измерения при различных частотах ЭПР (в различных магнитных полях), поскольку член с  $G$  в знаменателе изменяется пропорционально  $H^{-1}$ , тогда как  $G_I$  изменяется пропорционально  $H$ . Чтобы получить хорошую точность измерения каждого члена в отдельности, желательно проводить измерения в широком диапазоне полей, но можно также вычислить первый член с достаточной точностью из известных значений параметров сверхтонкого взаимодействия и величины  $g$ .

3. Последний член включает оба квантовых числа в форме  $M(2m - 1)$ . Он обращается в нуль для  $m = 1/2$ , а в других случаях может быть вычислен с достаточной точностью, как и в п. 2.

Различные зависимости от  $M$  и  $m$  позволяют отдельно оценить все три члена, производя достаточное число измерений. Две величины во втором члене могут быть разделены путем измерений при разных частотах ЭПР. При этом возникает вопрос о полном числе возможных различных измерений. Ясно, что это число может быть неограниченно увеличено путем увеличения числа частот ЭПР, при которых проводятся измерения ДЭЯР. Поэтому мы ограничимся только одной такой частотой.

Практически ДЭЯР-переходы  $|M, m\rangle \leftrightarrow |M, m \pm 1\rangle$  и  $|M - 1, m\rangle \leftrightarrow |M - 1, m \pm 1\rangle$  обычно могут быть продетектированы при возбуждении только одной сверхтонкой линии ЭПР  $|M, m\rangle \leftrightarrow |M - 1, m\rangle$ . Это означает, что при одном значении  $H$  могут быть измерены четыре частоты ДЭЯР, за исключением сверхтонких линий  $m = \pm I$ , для каждой из которых, очевидно, возможны лишь две частоты ДЭЯР. Всего для иона с эффективным спином  $S$  можно измерить  $16/S$  частот ДЭЯР. Обычно это число измеренных частот превышает число, необходимое для определения параметров сверхтонкого взаимодействия, давая ценную возможность проверить внутреннюю согласованность метода.

Рассмотрим теперь вопрос об определении знаков параметров. Поскольку мы можем измерить лишь абсолютное значение  $|\hbar\nu_n|$ , то можно найти лишь модуль величины



$|(A_{\parallel}A_{\perp}^2/4AG) + G_I|$ . Однако, как указано выше, два члена, входящие в эту величину, могут быть определены в отдельности путем измерений при различных напряженностях поля. Их относительные знаки также можно определить этим методом, и поскольку величины  $A$  и  $G$  берутся положительными, мы найдем знак  $G_I$  относительно знака  $A_{\parallel}$ . Из уравнения (3.55) следует, что

$$gAG_I = \beta H (g_{\parallel}^{(I)} g_{\parallel} A_{\parallel} \cos^2 \theta + g_{\perp}^{(I)} g_{\perp} A_{\perp} \sin^2 \theta).$$

Поэтому, если измерения провести при  $\theta = 0$ , можно найти знак произведения  $g_{\parallel}^{(I)} g_{\parallel} A_{\parallel}$  относительно знака  $A_{\parallel}$  и в конце концов знак  $g_{\parallel}^{(I)}$  относительно знака  $g_{\parallel}$ . Точно такой же результат получается из наблюдения «запрещенных» линий в самом спектре ЭПР (§ 8 гл. 3). Измерения при  $\theta = 90^\circ$  дадут знак  $G_I$  (т. е.  $g_{\perp}^{(I)} g_{\perp} A_{\perp}$ ) относительно знака  $A_{\perp}$ , но так как знаки  $g_{\perp}$  и  $A_{\perp}$  не определены, то новой информации мы не получаем.

Для возбуждения ДЭЯР-переходов можно, конечно, использовать излучение, поляризованное по кругу. Если  $AM$  — наибольший член в уравнении (4.4), то для возбуждения переходов типа  $m \leftrightarrow m - 1$  в пределах электронного уровня  $M = +1/2$  необходимо излучение, поляризованное по правому кругу, а для возбуждения тех же переходов в пределах электронного уровня  $M = -1/2$  — излучение, поляризованное по левому кругу. Для простоты рассмотрим лишь переходы  $m = +1/2 \leftrightarrow m = -1/2$ . Если возбуждение этих переходов правополяризованным излучением происходит на больших частотах, то величина  $G_I + (A_{\parallel}A_{\perp}^2/4AG)$  отрицательна (и наоборот). Таким образом, мы однозначно находим знак  $A_{\parallel}$  вместе со знаком произведения  $(g_{\parallel}^{(I)} g_{\parallel})$ , которое, однако, даёт знак  $g_{\parallel}^{(I)}$  лишь относительно знака  $g_{\parallel}$ .

*Случай аксиальной симметрии, включая электрическое квадрупольное взаимодействие,  $S = 1/2$*

Добавим теперь к гамильтониану член  $P_{\parallel} \{I_z^2 - 1/3 I(I+1)\}$ . Это означает, что при произвольной ориентации внешнего магнитного поля мы должны добавить к энергии системы в первом порядке (если  $P \ll A$ ) величину

$$P \left\{ m^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right\}, \quad (3.62)$$

где  $P$  определяется из уравнения

$$P = \frac{1}{2} P_{\parallel} \left( 3 \frac{g_{\parallel}^2 A_{\parallel}^2}{g^2 A^2} \cos^2 \theta - 1 \right).$$

Существуют также члены второго порядка по  $m/M$  и  $m^3/M$ , коэффициенты которых включают лишь квадраты величин  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $A_{\parallel}$ ,  $A_{\perp}$  и которые поэтому фиксированы по знаку. Эти члены содержатся в уравнении (3.63). В случае  $S = 1/2$  они дают вклады в ДЭЯР-переход, пропорциональные  $M$ ,  $Mm$  и  $Mm^2$ , которые можно классифицировать по их угловой зависимости. Новой информации эти вклады не дают. Они обращаются в нуль, если измерения проводятся при ориентации магнитного поля вдоль оси симметрии кристалла и таким образом исключаются связанные с ними осложнения.

Следовательно, по существу мы должны добавить к энергии  $|\hbar\nu|$  перехода  $m \leftrightarrow m-1$  величину  $P(2m-1)$ . Она отличается от всех других, содержащихся в уравнении (4.4), зависимостью только от одного квантового числа  $m$ . Следовательно, величину  $P$  можно определить отдельно, проделав достаточное число измерений частот различных сверхтонких линий. Так как величина  $A$  положительна, то линии ЭПР для положительных  $m$  приходятся на край спектра со стороны меньших напряженностей поля при постоянной частоте (и наоборот). Если взять среднее значение частоты ДЭЯР-переходов для данного значения  $m$  (т. е. среднее значение частоты при измерениях для  $M = +1/2$  и  $M = -1/2$ ), то получим величину

$$\left| P(2m-1) - G_I - \frac{A_{\parallel}A_{\perp}^2}{4AG} \right|.$$

Зная знак  $m$ , можно определить знак  $P$  относительно знаков  $A_{\parallel}$  и  $G_I$ . Но, как уже было показано, можно найти знак  $G_I$  относительно знака  $A_{\parallel}$ , так что оказывается возможным определить знак  $P$  (и, следовательно,  $P_{\parallel}$ ) относительно знака  $A_{\parallel}$ .

Сделанные нами выводы в отношении возможности определения знаков констант в случае  $S = 1/2$  согласуются с заключениями Хелфорда [3] и могут быть сформулированы следующим образом:

- 1) ДЭЯР дает знак  $g_{\parallel}^{(I)}$  относительно знака  $g_{\parallel}$ .
- 2) ДЭЯР дает знак  $P_{\parallel}$  относительно знака  $A_{\parallel}$ .

Кроме того, если используется поляризованное по кругу излучение с частотой ядерного перехода, то

3) можно найти знак  $A_{\parallel}$  (и, следовательно,  $P_{\parallel}$ ). [Тот факт, что результирующее осциллирующее поле на ядре может быть направлено противоположно внешнему осциллирующему полю (см. конец § 1), не вызывает здесь каких-либо осложнений, поскольку оба поля должны вращаться в одном и том же направлении.]

В случаях, когда ион с  $S = 1/2$  взаимодействует с двумя ядерными спинами, информация об относительных знаках двух сверхтонких параметров может быть получена возбуждением одновременно двух ДЭЯР-переходов [4, 5].

*Случай магнитной дипольной и электрической квадрупольной сверхтонкой структуры при аксиальной симметрии,  $S > 1/2$ .*

Теперь можно весьма просто разрешить более общий случай  $S > 1/2$ . Из уравнений (3.54) и (3.62) следует, что энергия кванта ДЭЯР-перехода  $m \leftrightarrow m - 1$  равна

$$|h\nu_n| = AM + \frac{A_{\parallel}A_{\perp}^2}{2AG} \{M^2 - S(S+1)\} - G_I + P(2m-1) - \\ - M(2m-1) \left\{ (A_{\parallel}^2 + A^2) \frac{A_{\perp}^2}{4A^2G} + \frac{(A_{\parallel}^2 + A_{\perp}^2)^2}{8A^2G} \left( \frac{g_{\parallel}g_{\perp}}{g^2} \right)^2 \sin^2 2\theta \right\}. \quad (4.5)$$

Выражение (4.5) отличается от предыдущих тем, что второй член содержит величину  $\{M^2 - S(S+1)\}$ , которая равна  $-1/2$  для  $S = 1/2$ . Это означает, что мы можем отделить этот член от  $G_I$ , проводя измерения на различных электронных переходах, и нет необходимости проводить измерения при двух различных частотах ЭПР. ДЭЯР-переходы, соответствующие различным значениям  $|M|$ , имеют различные частоты, и, поэтому нет затруднений в идентификации значения  $|M|$ . Что касается знаков констант, то спектр ДЭЯР дает (как и прежде) знак  $g_{\parallel}^{(I)}$  относительно знака  $g_{\parallel}$  и знак  $P_{\parallel}$  относительно знака  $A_{\parallel}$ . Однако измерения спектра ЭПР при низких температурах позволяют найти знаки констант тонкой структуры и, следовательно, как описано в § 3 и 6 гл. 3, знак  $A_{\parallel}$  из эффектов второго порядка в спектре ЭПР. В этом случае можно установить знак  $P_{\parallel}$ .

В уравнении (4.5) опущены члены второго порядка по  $P^2/A$ . В действительности же они исчезают, если измерения проводятся при ориентации внешнего поля вдоль единственной оси симметрии. Проведение таких измерений полезно из соображений точности. Недиagonальные члены не только утомительно вычислять (хотя это можно сделать с помощью электронной вычислительной машины), но их невозможно вычислить правильно, если не известна точная ориентация внешнего магнитного поля относительно кристаллических осей (которая не может быть найдена машиной). Если  $S > 1/2$ , члены второго порядка типа рассмотренных в § 10 гл. 3, равные по порядку величины  $(A/G) \times$  (параметр тонкой структуры), становятся чрезвычайно важными. Их следует исключить путем тщательной ориентации кристалла до точного совпадения главной оси с на-

правлением внешнего магнитного поля. Правильность ориентации кристалла можно проверить экспериментально по спектру ЭПР. Наблюдая интенсивность «запрещенных» переходов, которые обусловлены членами второго порядка, изменяют ориентацию кристалла так, чтобы уменьшить насколько возможно интенсивность этих переходов. При абсолютно точной ориентации кристалла «запрещенные» линии должны полностью исчезнуть. Ошибку ориентации можно оценить практически по интенсивности этих линий. Таким образом, результирующая ошибка в измерениях ДЭЯР может быть оценена и в благоприятных случаях уменьшена до незначительной величины. Например, Бейкер и Харрел [6] нашли, что ошибка ориентации в  $0,1^\circ$  может привести к неразрешенному расщеплению 40 кГц в спектре ДЭЯР  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{CaF}_2$ . Спектр ДЭЯР лигандов может быть также использован для точной ориентации кристалла [7, 8].

В этой связи измерения ДЭЯР-переходов с использованием наивысших возможных частот ЭПР становятся весьма желательными по следующим причинам:

1. Члены второго порядка, обусловленные матричными элементами, связывающими различные электронные уровни, становятся менее важными, так как энергия, входящая в знаменатели членов ряда возмущения, увеличивается. Требования к ориентации кристалла становятся менее критичными. Кроме того, как отмечается в § 10, уменьшаются ширины линий.

2. Во многих экспериментах по ДЭЯР первой задачей является определение величины  $g^{(1)}$  по измеренной энергии  $G_I$ , которая прямо пропорциональна напряженности внешнего поля  $H$ . Поэтому значение  $g^{(1)}$  может быть найдено с большей точностью, если используется высокая частота ЭПР (большее магнитное поле). Очевидно, это не помогает отделить истинную величину  $g_I$  от вкладов псевдоядерных зеемановских членов. Последние имеют наибольшую величину, когда существуют близко расположенные электронные уровни. Их можно вычислить точно, если только хорошо известны электронные состояния и уровни.

О важности псевдоядерных зеемановских членов можно судить даже по грубой оценке. Они вызывают изменение частоты ядерного перехода порядка  $\nu_e(A/\Delta)$ , где  $\nu_e$  — частота ЭПР,  $A$  — постоянная сверхтонкого взаимодействия и  $\Delta$  — энергия соответствующего возбужденного состояния. Взяв  $\nu_e = 10^{10}$  Гц, необходимо иметь  $(A/\Delta) < 10^{-6}$ , чтобы сдвиг линии не превышал ее ширину, которая может составлять лишь  $10^4$  Гц. Обычно это неравенство удовлетворяется только для наполовину заполненных оболочек, например  $d^5$  или  $f^7$ , где  $A$  необычно мало и  $\Delta$  исключительно велико. В экстремальных случаях, напри-

мер, для иона  $\text{Ho}^{2+}$  в  $\text{CaF}_2$ , который имеет низколежащее возбужденное состояние ( $\Delta \approx 30 \text{ см}^{-1}$ ) [9], наблюдаемое значение  $g^{(I)}$  примерно в 40 раз больше истинного  $g_I$ .

### § 3. Увеличение вероятности ядерного перехода

Теперь мы рассмотрим вопрос о вероятности ядерного перехода. Это важный вопрос, так как скорость ядерного перехода должна конкурировать со скоростью спин-решеточной релаксации, которая по своей природе является скорее электронным, чем ядерным процессом. Кроме прямой связи осциллирующего поля с ядерным магнитным моментом, имеются два других эффекта:

а) Псевдоядерный зеемановский эффект, обсужденный в § 8 гл. 1 и § 7 гл. 3 и более подробно в § 1 гл. 18 (т. 2). Он обусловлен примесью возбужденных состояний, вызванных электронным зеемановским взаимодействием, и в некоторых случаях может быть значительно больше истинного ядерного зеемановского взаимодействия (§ 2 и 8).

б) Модуляция электронного свертонного поля внешним приложенным осциллирующим полем, как описано в конце § 1.

Фактически оба эти эффекта аналогичны. Мы можем объединить псевдоядерное взаимодействие с прямым ядерным зеемановским взаимодействием, используя тот же самый подход, что и в случае статического спинового гамильтониана, а затем отдельно вычислить модуляцию свертонного поля.

На этой основе результирующее ядерное зеемановское взаимодействие записывается в форме [ср. уравнение (3.42)]

$$\mathcal{H} = -\beta(\mathbf{H} \cdot \mathbf{g}^{(I)} \cdot \mathbf{I}) = -\beta(g_x^{(I)}H_xI_x + g_y^{(I)}H_yI_y + g_z^{(I)}H_zI_z), \quad (4.6)$$

где  $x, y, z$  — главные оси ядерного « $g$ -тензора», который включает прямое взаимодействие магнитного поля с ядерным моментом, а также «псевдоядерное» зеемановское взаимодействие. Для простоты мы не будем рассматривать самый общий случай произвольной ориентации статического поля  $\mathbf{H}$  и (как в § 2 гл. 3) предположим, что поле  $\mathbf{H}$  расположено в плоскости  $y=0$  под углом  $\theta$  к оси  $z$  (фиг. 3.1). Предположим, что все тензорные величины имеют одни и те же главные оси. Пусть все главные значения тензора взаимодействия разные. Однако если главные значения вдоль осей  $x$  и  $y$  равны, т. е. ось  $z$  является единственной осью симметрии, в нашем предположении относительно  $\mathbf{H}$  нет потери общности, поскольку мы всегда можем выбрать ось  $x$  так, чтобы поле  $\mathbf{H}$  лежало в плоскости  $xz$ . Предположим далее, что осциллирующее с частотой ядерного

перехода поле  $\mathbf{H}_1$  линейно поляризовано в направлении, составляющем угол  $\eta$  к оси  $y$ , а проекция  $\mathbf{H}_1$  на плоскость  $xz$  образует с осью  $z$  угол  $\theta_1$  (ср. § 2 гл. 3). Тогда составляющие поля  $\mathbf{H}_1$  будут равны

$$\begin{aligned} H_x &= H_1 \sin \eta \sin \theta_1, \\ H_y &= H_1 \cos \eta, \\ H_z &= H_1 \sin \eta \cos \theta_1. \end{aligned} \quad (4.7)$$

В сильном постоянном магнитном поле  $\mathbf{H}$  статический гамильтониан диагонализуются вращением (фиг. 3.10) ядерных осей вокруг оси  $y$  на угол  $\psi$ . Эта процедура уместна, если магнитное сверхтонкое взаимодействие преобладает над ядерным зеемановским; тогда

$$\begin{aligned} I_x &= I'_x \cos \psi + I'_z \sin \psi, \\ I_y &= I'_y, \\ I_z &= -I'_x \sin \psi + I'_z \cos \psi, \end{aligned} \quad (4.8)$$

где штрихи относятся к ядерным осям  $x_n, y_n, z_n$  и

$$\cos \psi = \left( \frac{g_z A_z}{gA} \right) \cos \theta, \quad \sin \psi = \left( \frac{g_x A_x}{gA} \right) \sin \theta. \quad (4.9)$$

Комбинируя выражения (4.6)–(4.9), мы можем получить гамильтониан ядерного зеемановского взаимодействия с осциллирующим полем  $\mathbf{H}_1$  в виде

$$\begin{aligned} & -\beta H_1 \left[ I'_x \left\{ \left( \frac{g_x^{(I)} g_z A_z}{gA} \right) \cos \theta \sin \theta_1 - \left( \frac{g_z^{(I)} g_x A_x}{gA} \right) \sin \theta \cos \theta_1 \right\} \sin \eta + \right. \\ & + I'_y g_y^{(I)} \cos \eta + \\ & \left. + I'_z \left\{ \left( \frac{g_x^{(I)} g_x A_x}{gA} \right) \sin \theta \sin \theta_1 + \left( \frac{g_z^{(I)} g_z A_z}{gA} \right) \cos \theta \cos \theta_1 \right\} \sin \eta \right]. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Вероятность индуцированных ядерных переходов пропорциональна сумме квадратов коэффициентов при  $I'_x, I'_y$ , так что по аналогии с уравнениями (3.8а) и (3.16) мы можем определить соответствующий ядерный  $g$ -фактор  $g_1^{(I)}$ , значения которого даются выражением

$$\begin{aligned} (g_1^{(I)})^2 &= \sin^2 \eta \left\{ \left( \frac{g_x^{(I)} g_z A_z}{gA} \right) \cos \theta \sin \theta_1 - \left( \frac{g_z^{(I)} g_x A_x}{gA} \right) \sin \theta \cos \theta_1 \right\}^2 + \\ & + \cos^2 \eta (g_y^{(I)})^2. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Ясно, что лучше выбрать угол  $\eta$  таким, чтобы при этом получить либо  $\sin \eta = 1$ , либо  $\cos \eta = 1$ , когда коэффициенты уве-

личения получаются больше. В первом случае оптимальное значение  $\theta_1$  определяется из уравнения

$$\operatorname{tg} \theta_1 = - \left( \frac{g_x^{(I)} g_z A_z}{g_z^{(I)} g_x A_x} \right) \operatorname{ctg} \theta = - \left( \frac{g_x^{(I)}}{g_z^{(I)}} \right) \operatorname{ctg} \psi. \quad (4.12)$$

Как и следовало ожидать, оптимальное значение  $\theta_1$  равно  $\psi + \pi/2$ , если нет анизотропии  $g^{(I)}$ , и  $\theta + \pi/2$ , если нет анизотропии  $g^{(I)}$ ,  $g$  или  $A$ .

Рассмотрим теперь влияние радиочастотного поля  $\mathbf{H}_1$ , действующего через посредство электронной намагниченности и сверхтонкого взаимодействия. Из уравнений (3.8а) и (3.15) следует, что гамильтониан взаимодействия поля  $\mathbf{H}_1$  со спином  $\mathbf{S}$  имеет вид

$$\mathcal{H}_1 = \beta H_1 (g_{1x} S'_x + g_{1y} S'_y + g_{1z} S'_z), \quad (4.13)$$

где

$$\begin{aligned} g_{1x} &= \frac{g_x g_z}{g} \sin \eta, & g_{1y} &= g_y \cos \eta, \\ g_{1z} &= \frac{g_x^2 - g_z^2}{2g} \sin 2\theta \sin \eta, \end{aligned} \quad (4.14)$$

если предположить, что  $\theta_1 = \theta + \pi/2$ , т. е.  $\mathbf{H}_1$  перпендикулярно  $\mathbf{H}$ . Штрихованные составляющие спина  $\mathbf{S}$  относятся к осям  $x_e$ ,  $y_e$ ,  $z_e$ , в которых статическое электронное зеемановское взаимодействие диагонально (§ 2 гл. 3). Поскольку нас интересуют лишь ядерные переходы, которые зависят от компонент ядерного спина  $I'_x$ ,  $I'_y$ , то мы объединим гамильтониан (4.13) с соответствующей частью гамильтониана сверхтонкого взаимодействия, имеющей форму [из (3.52)]

$$\frac{A_x A_z}{A} S'_x I'_x + A_y S'_y I'_y. \quad (4.15)$$

Диагонализуем объединенный гамильтониан в представлении оператора  $S'_z$  с помощью операторов  $S'_+$ ,  $S'_-$  из (4.13) и (4.15). В результате получим

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \beta H_1 \left( I'_x g_{1x} \frac{A_x A_z}{A} + I'_y g_{1y} A_y \right) \left\{ \frac{S(S+1) - M(M+1)}{W_M - W_{M+1}} + \right. \\ \left. + \frac{S(S+1) - M(M-1)}{W_M - W_{M-1}} \right\}. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Если предположить, что  $W_M - W_{M-1} = -(W_M + W_{M+1}) = g\beta H$ , то выражение (4.16) сведется к следующему:

$$\mathcal{H}_1 = \frac{MH_1}{H} \left\{ I'_x \left( \frac{g_x g_z}{g^2} \right) \left( \frac{A_x A_z}{A} \right) \sin \eta + I'_y \left( \frac{g_y}{g} \right) A_y \cos \eta \right\}; \quad (4.17)$$

здесь подставлены значения  $g_{1x}$  и  $g_{1y}$  и опущен член, пропорциональный  $I'_z$ .

При строгом решении задачи мы должны сложить коэффициенты при  $I'_x$  и  $I'_y$  в выражении (4.17) с соответствующими коэффициентами в выражении (4.10) (положив  $\theta_1 = \theta + \pi/2$ ) и взять сумму квадратов полученных коэффициентов, чтобы найти результирующее значение величины  $(g_1^{(1)})^2$ . Однако два эффекта настолько несоизмеримы по величине, что едва ли имеет смысл это делать. Ясно, что мы должны снова выбрать угол  $\eta$  таким, чтобы в (4.17) можно было положить  $\sin \eta = 1$  или  $\cos \eta = 1$  в соответствии с тем, какой из коэффициентов больше. При большой анизотропии эти коэффициенты могут быть весьма различными по величине. В отсутствие анизотропии сумма гамильтонианов (4.17) и (4.10) при  $\theta_1 = \theta + \pi/2$  равна

$$\mathcal{H}_1 = H_1 \left( -g^{(1)}\beta + \frac{AM}{H} \right) (I_x \sin \eta + I_y \cos \eta). \quad (4.18)$$

Здесь коэффициент  $H_1(AM/H)$  эквивалентен коэффициенту  $-g_I\beta H_1(H_e/H)$ , найденному из классических соображений в конце § 1 и соответствующему гамильтониану взаимодействия

$$\mathcal{H}_1 = -g_I\beta H_1 \left( \frac{H_e}{H} \right) (I_x \sin \eta + I_y \cos \eta), \quad (4.18a)$$

так как из формулы (1.28) следует, что  $g_I\beta H_e = -AM$ .

Если обратиться к формулам, использованным при выводе гамильтониана статического псевдоядерного зеемановского взаимодействия [например, (1.97)], то можно увидеть, что там и при выводе выражений (4.10) и (4.16) рассматриваются по существу аналогичные эффекты. Электронное зеемановское взаимодействие с радиочастотным полем индуцирует осциллирующую компоненту электронного магнитного момента (смешивая электронные состояния), пропорциональную  $H$ , которая затем взаимодействует с ядерным магнитным моментом через магнитное сверхтонкое взаимодействие. Вообще говоря, гамильтониан (4.16) более эффективен, поскольку он обусловлен смешиванием электронных состояний, отстоящих на величину энергии  $g\beta H$ , тогда как гамильтониан (4.10) включает уровни, разделенные расщеплением в поле лигандов (или другими более сильными взаимодействиями). Если поле лигандов дает низколежащие возбужденные состояния и мы используем статическое магнитное поле такой напряженности  $H$ , что величина  $g\beta H$  сравнима с расщеплением в поле лигандов, то, согласно теории возмущений, два выражения (4.10) и (4.16) описывают сравнимые по величине эффекты. Мы также, по существу, предположили, что  $H_e \gg H$ , поскольку диагонализировали гамильто-



ниан сверхтонкого взаимодействия (насколько возможно), выбирая ядерную ось  $z_n$  параллельно полю  $H_e$ . Если  $H_e$  и  $H$  сравнимы по величине (что часто имеет место в случае лигандной сверхтонкой структуры), то необходимо использовать более строгий подход, аналогичный примененному в § 11 гл. 3 после формулы (3.81). Однако в этом случае коэффициент усиления вероятности ядерного перехода относительно мал и обычно не заслуживает более точного расчета. Мы удовлетворимся замечанием о том, что оптимальным направлением поля  $H_1$  для возбуждения ядерного перехода в ДЭЯР при изотропном  $g^{(I)}$  является направление, перпендикулярное соответствующему вектору  $K_M$  (фиг. 3.19).

Из формулы (2.51) следует, что вероятность индуцированных ядерных переходов между уровнями  $m$  и  $m \pm 1$  равна

$$\omega_n = \frac{\pi}{2} \left( \frac{g_1^{(I)} \beta H_{1n}}{\hbar} \right)^2 \{I(I+1) - m(m \pm 1)\} f(\omega), \quad (4.19)$$

где  $H_{1n}$  — амплитуда радиочастотного поля с частотой ядерного перехода  $(g_1^{(I)})^2$  — определяется формулой (4.11), видоизмененной так, чтобы включить аналогичные члены из формулы (4.17),  $f(\omega)$  — соответствующая функция формы. В качестве  $f(\omega)$  мы берем функцию формы спинового пакета. Если полуширина на половине высоты  $f(\omega)$  равна  $\Delta\omega/2\pi$ , то в центре линий ДЭЯР, согласно формуле (2.65), высота равна  $f(\omega) = 1/(\pi\Delta\omega) = \tau_2/\pi$ .

#### *Применение поляризованного по кругу радиочастотного поля с частотой ядерного перехода*

Если постоянное поле  $H$  приложено в произвольном направлении при наличии анизотропии, то анализ сигналов ДЭЯР при возбуждении образца поляризованным по кругу осциллирующим полем с частотой ядерного перехода является чрезвычайно громоздким и лишенным смысла, поскольку (§ 2) точные измерения проводятся обычно при ориентации поля  $H$  вдоль главной оси кристалла. Поэтому мы предположим, что  $H$  направлено вдоль оси  $z$ , а  $H_{1n}$  — перпендикулярно  $H$ . Однако мы не предполагаем аксиальной симметрии относительно оси  $z$ , так как тогда анализ применим к осям  $x$ ,  $y$ , достаточно лишь произвести циклическую замену  $x \rightarrow y \rightarrow z$ .

Гамильтониан взаимодействия ядерного магнитного момента с осциллирующим полем вместо (4.6) имеет вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{1n} &= -\beta H_{1n} (g_x^{(I)} I_x \cos \omega t + g_y^{(I)} I_y \sin \omega t) = \\ &= -\frac{1}{4} \beta H_{1n} [I_+ \{ (g_x^{(I)} - g_y^{(I)}) e^{i\omega t} + (g_x^{(I)} + g_y^{(I)}) e^{-i\omega t} \} + \\ &\quad + I_- \{ (g_x^{(I)} + g_y^{(I)}) e^{i\omega t} + (g_x^{(I)} - g_y^{(I)}) e^{-i\omega t} \}]. \end{aligned} \quad (4.20a)$$

При выводе гамильтониана (4.20а) использованы преобразования, аналогичные тем, которые применялись для перехода от выражения (3.17) к (3.18).

Оператор  $I_-$  «индуцирует» переход  $m \rightarrow m - 1$ , для которого необходима (в первом порядке) энергия

$$W_m - W_{m-1} = A_z M - g_z^{(l)} \beta H + \frac{3}{2} P_z (2m - 1).$$

Она может быть положительной или отрицательной. С помощью анализа, аналогичного проведенному после формулы (3.18), найдем, что вероятности индуцированных ядерных переходов изменяются следующим образом:

Знак величины $A_z M - g_z^{(l)} \beta H + \frac{3}{2} P_z (2m - 1)$	Вероятность перехода пропорциональна	
	при поляризации поля $H_{1n}$ по правому кругу	при поляризации поля $H_{1n}$ по левому кругу
Положительный	$(g_x^{(l)} + g_y^{(l)})^2$	$(g_x^{(l)} - g_y^{(l)})^2$
Отрицательный	$(g_x^{(l)} - g_y^{(l)})^2$	$(g_x^{(l)} + g_y^{(l)})^2$

Из таблицы видно, что знак величины  $(W_m - W_{m-1})$  и, следовательно, знак наибольшего члена в выражении для  $(W_m - W_{m-1})$  можно найти, регистрируя интенсивности сигналов ДЭЯР при поляризации осциллирующего поля  $H_{1n}$  по правому и левому кругу, если относительные знаки  $g_x^{(l)}$  и  $g_y^{(l)}$  известны.

Если осциллирующее поле индуцирует ядерные переходы главным образом благодаря эффекту «раскачивания» сверхтонкого поля, а не вследствие прямого взаимодействия с ядерным моментом, то гамильтониан взаимодействия при тех же допущениях будет иметь вид

$$\mathcal{H}_{1n} = \frac{M}{H} H_1 \left\{ I_x A_x \left( \frac{g_x}{g_z} \right) \cos \omega t + I_y A_y \left( \frac{g_y}{g_z} \right) \sin \omega t \right\}. \quad (4.20б)$$

На основе этого гамильтониана легко сконструировать аналогичную таблицу. Очевидно, что здесь необходимо знать относительные знаки величин  $g_x A_x$  и  $g_y A_y$ .

В случае аксиальной симметрии относительно оси  $z$  получим

$$g_x^{(l)} - g_y^{(l)} = g_x A_x - g_y A_y = 0$$

и лишь одна из двух круговых поляризаций будет эффективна для возбуждения сигнала ДЭЯР. Если  $A_z M$  является наиболь-

шим членом в выражении для  $W_m - W_{m-1}$ , то можно определить знак  $A_z = A_{\parallel}$  (знаки  $A_x = A_y = A_{\perp}$  остаются неопределенными).

#### § 4. ДЭЯР доноров в кремнии

Метод ДЭЯР был открыт Феером [2]. Поэтому уместно начать обсуждение экспериментальной работы с описания его классических элегантных экспериментов на донорах в кремнии. Так как мы не обсуждаем еще где-либо мелкие ловушки в полупроводниках, то очень кратко остановимся здесь на их существенных особенностях. Использовались главным образом доноры пятой группы — атомы P, As, Sb, которые имеют во внешней оболочке на один электрон больше, чем атом кремния. Когда эти атомы замещают атом кремния в решетке кремния, четыре внешних электрона используются в образовании связей с четырьмя ближайшими соседними атомами кремния решетки типа алмаза, точно так же как и в случае самого кремния. Добавочный пятый электрон может оставаться связанным с донором, давая ему один неспаренный электронный спин, или может быть возбужден в зону проводимости и действовать как электрон проводимости. В последнем случае ионизованный примесный атом несет один элементарный положительный заряд и не имеет неспаренного электронного спина. «Потенциалы ионизации» этого процесса приведены в табл. 4.1.

ТАБЛИЦА 4.1

##### Данные Феера [10] для доноров пятой группы

$V_i$  — потенциал ионизации в зону проводимости;  $g$  есть  $g$ -фактор спинового резонанса донора;  $g_c = 1,99875$  (10) есть  $g$ -фактор электронов проводимости образца с более высокой концентрацией донора,  $A$  — постоянная магнитного сверхтонкого взаимодействия изотопа, масса и ядерный спин которого также даны.

Донорный атом	$V_i$ , мэВ	$g - g_c$	Масса изотопа	$ A $ , МГц	Ядерный спин
Sb	39	$-1,7(1) \cdot 10^{-4}$	121	186,802 (5)	$5/2$
			123	101,516 (4)	$7/2$
P	44	$-2,5(1) \cdot 10^{-4}$	31	117,53 (2)	$1/2$
As	49	$-3,8(1) \cdot 10^{-4}$	76	198,35 (2)	2

Так как для комнатной температуры эквивалентное напряжение ( $eV = kT$ ) составляет около 25 мВ, то при гелиевых температурах практически все электроны будут находиться в нижнем энергетическом состоянии, будучи связаны с их исходными донорными атомами. В этом случае вещество является хоро-

шим изолятором, пока концентрация донорных атомов не превышает  $10^{16} \text{ см}^{-3}$  (такие концентрации использовались в экспериментах Феера). Электроны проводимости появляются при больших концентрациях донора  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$  в сильно легированных образцах. Они дают узкую однородно уширенную линию ЭПР.

Основное состояние избыточного электрона, связанного с донором, — состояние  ${}^2S_{1/2}$ , хотя его волновая функция «размазана» значительно сильнее, чем для свободного атома, и имеет конечную плотность на многих соседних ядрах кремния. Спектр ЭПР наблюдается при  $g$ -факторе, очень близком к значению  $g$ -фактора свободного электрона, и имеет сверхтонкую структуру, обусловленную взаимодействием с ядерным магнитным моментом своего донорного атома и с ядерными моментами атомов кремния в соседних узлах решетки, при условии, что они заняты нечетным изотопом  ${}^{29}\text{Si}$ , спин которого  $I = 1/2$ , и естественная распространенность составляет около 5%. Эффективный спиновый гамильтониан электрона, связанного с его донорным атомом, имеет вид ( $S = 1/2$ )

$$\mathcal{H} = g\beta(\mathbf{H} \cdot \mathbf{S}) + A(\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}) - g_I\beta(\mathbf{H} \cdot \mathbf{I}), \quad (4.21)$$

где  $g$  и  $A$  являются изотропными величинами и  $g_I$  — истинный ядерный  $g$ -фактор. Мы также должны учесть взаимодействие электрона с соседними ядрами  ${}^{29}\text{Si}$  ( $I = 1/2$ ), описываемое гамильтонианом

$$\mathcal{H}_L = \sum_L \{A^L(\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}^L) - (g_I)^L\beta(\mathbf{H} \cdot \mathbf{I}^L)\} + \sum_L A_p^L(3S_z I_z^L - \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}^L), \quad (4.22)$$

где суммирование производится по всем узлам  $L$  решетки, занятым ядрами  ${}^{29}\text{Si}$ . Первый член в (4.22) описывает взаимодействие, обусловленное  $s$ -электронной плотностью электрона донора на ядре  ${}^{29}\text{Si}$ , второй — ядерное зеемановское взаимодействие с внешним полем  $\mathbf{H}$  и третий — магнитное диполь-дипольное взаимодействие между ядерным моментом  ${}^{29}\text{Si}$  и размазанной электронной спиновой намагниченностью донорного электрона. Направление оси  $z'$  совпадает с прямой, соединяющей ядро донора с ядром  ${}^{29}\text{Si}$  в узле  $L$  решетки. В сильном внешнем магнитном поле  $\mathbf{H}$  энергетические уровни приближенно описываются выражением

$$\begin{aligned} W = & g\beta H M + A M m - g\beta H m + \\ & + \sum_L \{ [A^L M - (g_I)^L\beta H] m^L + A_p^L M (3 \cos^2 \theta - 1) m^L \}, \end{aligned} \quad (4.23)$$

где  $\theta$  — угол между  $H$  и осью  $z'$ , и сделано допущение, что  $A_p^L \ll A^L$ .

Для обычного электронного резонансного перехода

$$(M, m, m^L) \leftrightarrow (M - 1, m, m^L)$$

при  $M = 1/2$  имеем

$$h\nu_e = g\beta H + Am + \sum_L \{A^L + A_p^L(3 \cos^2 \theta - 1)\} m^L. \quad (4.24)$$

Сверхтонкое расщепление  $Am$ , вызванное ядром донора, обычно хорошо разрешается. Расщепления, обусловленные ядрами  $^{29}\text{Si}$  и описываемые остальными членами выражения (4.24), не разрешаются и приводят к неоднородному уширению линии. Ядерные (ДЭЯР) переходы в системе ядер донорных атомов, соответствующие правилу отбора  $\Delta M = \Delta m^L = 0$ ,  $\Delta m = \pm 1$ , описываются выражением

$$h\nu_n^\pm = \left| \frac{A}{2} \mp g_I \beta H \right|. \quad (4.25)$$

Для переходов  $\Delta M = \Delta m = 0$ ,  $\Delta m^L = \pm 1$  в системе ядер  $^{29}\text{Si}$  справедливо выражение

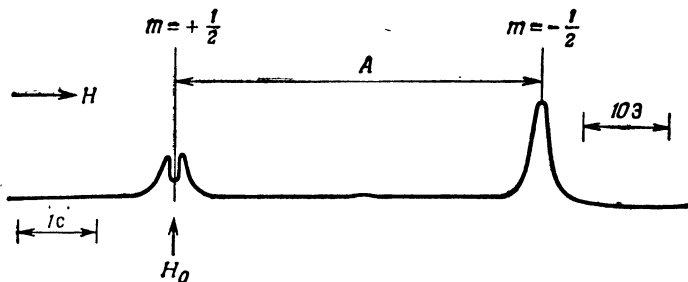
$$h\nu_L^\pm = \left| -(g_I)^L \beta H \pm \frac{A^L}{2} \pm \frac{1}{2} A_p^L (3 \cos^2 \theta - 1) \right|. \quad (4.26)$$

Знаки плюс и минус относятся соответственно к электронным состояниям  $M = \pm 1/2$ . Частоты, найденные из (4.25), близки к значениям  $A$ , приведенным в табл. 4.1, тогда как частоты, полученные из (4.26), образуют два набора линий около частоты

$$\frac{(g_I)^L \beta H}{h} = 2,6 \text{ МГц}$$

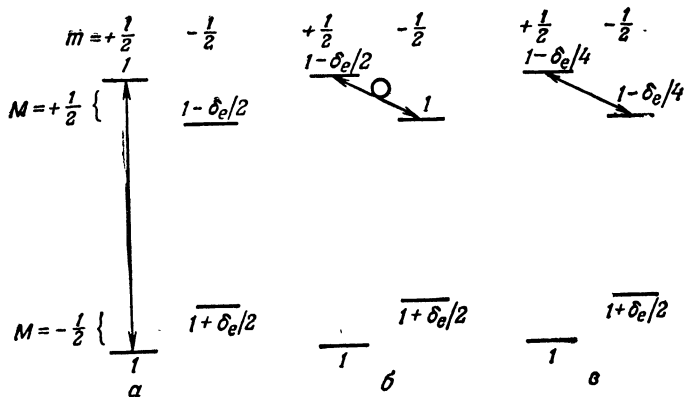
при  $H = 3000 \text{ Э}$  и величины  $A^L$ ,  $A_p^L$  простираются от нескольких мегагерц для ближайших ядер  $^{29}\text{Si}$  до нуля для более удаленных ядер.

Вследствие очень больших времен спин-решеточной релаксации в кремнии ( $\tau_1 \sim 1 \text{ ч}$ ) можно осуществить эксперименты или по адиабатическому быстрому прохождению, или по насыщению как электронных, так и ядерных переходов (ср. § 12 и 13 гл. 1). В работе Феера [10] небольшая часть неоднородно уширенной линии насыщалась мощным импульсом, так что в линии «выгорал провал», как показано на фиг. 4.4, поскольку насыщались лишь спиновые пакеты в пределах этой части одной сверхтонкой линии на резонансной частоте. Если теперь записывать ослабленный сигнал электронного резонанса на этой частоте, то применение сильного осциллирующего поля на частоте  $\nu_n$  или  $\nu_L$  вызовет изменение уровня сигнала. Это изменение будет порядка  $\delta_e/2$ , если заселенности двух соответствующих ядерных уровней инвертируются адиабатическим быстрым прохождением, или  $\delta_e/4$ , если заселенности выравниваются в процессе насыщения. Два альтернативных случая показаны на фиг. 4.5.



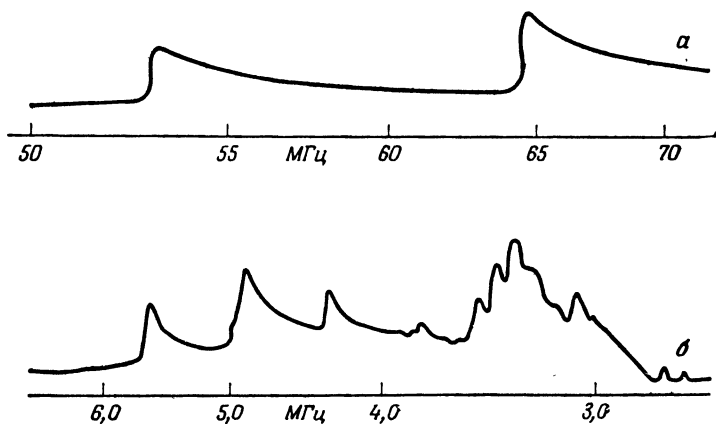
Фиг. 4.4. Выгорание провала в линии ЭПР, соответствующей электронному переходу  $(+1/2, +1/2) \leftrightarrow (-1/2, +1/2)$  доноров (фосфор) в кремнии.

В поле  $H_0$  на образец действует сильный насыщающий импульс. Немедленно после этого производится развертка поля через весь спектр ЭПР при низком уровне осциллирующего поля, возбуждающего электронные переходы, чтобы показать, что насыщаются лишь те спиновые пакеты, которые возбуждались насыщающим импульсом. Если записывать сигнал ЭПР при фиксированном поле  $H_0$  на частоте насыщающего импульса, то наблюдаются увеличения сигнала при индуцировании переходов ДЭЯР на частотах либо донора, либо ядер  $^{29}\text{Si}$ . А — сверхтонкое расщепление от ядер  $^{31}\text{P}$  донора ( $I=1/2$ ). Неоднородное уширение линии обусловлено взаимодействием электронного спина с ядерными моментами  $^{29}\text{Si}$  ( $I=1/2$ ), находящимися в ближайших узлах решетки. Временной масштаб развертки поля при низком уровне поля СВЧ указан слева внизу, масштаб постоянного магнитного поля — справа [10].



Фиг. 4.5. Заселенности уровней системы в эксперименте по ДЭЯР до того, как спин-решеточная релаксация начинает восстанавливать термодинамическое равновесие.

а — насыщение электронного перехода  $(+1/2, +1/2) \leftrightarrow (-1/2, +1/2)$ ; б — инверсия заселенностей ядерных уровней в состоянии  $M=+1/2$ , возникающая после адиабатического быстрого прохождения через ДЭЯР-переход  $(+1/2, +1/2) \leftrightarrow (+1/2, -1/2)$ ; в — выравнивание заселенностей ядерных уровней в состоянии  $M=+1/2$ , возникающее после насыщения того же ДЭЯР-перехода. Уровни изображены для системы с  $S=1/2$ . Аналогичные эффекты получаются при насыщении другого электронного перехода, за которым следует адиабатическое быстрое прохождение через другой ДЭЯР-переход или его насыщение.



Фиг. 4.6. Изменение сигнала ЭПР на частоте 9000 МГц при  $T = 1,25$  К атомов донора ( $^{31}\text{P}$ ) в кремнии при действии на образец электромагнитного поля с частотами переходов ДЭЯР.

*a* — прохождение через спектр ДЭЯР  $^{31}\text{P}$ . Две частоты соответствуют уравнению (4.25). *б* — прохождение через высокочастотную часть спектра ДЭЯР  $^{29}\text{Si}$ . Частоты соответствуют уравнению (4.26) со знаком минус перед  $A^L$ . В районе 2,7 МГц наблюдается еще одна линия, обусловленная более удаленными ядрами  $^{29}\text{Si}$ , для которых  $A^L$  меньше [10].

В процессе выгорания провала в линии ЭПР мы насыщаем спиновые пакеты тех электронных спинов, которые находятся в данном локальном поле, созданном соседними ядрами кремния. Индуцирование ДЭЯР-переходов изменяет ориентацию этих соседних ядер. Поэтому локальное поле изменяется как для насыщенных пакетов, так и для ненасыщенных спиновых пакетов других электронных спинов, по отношению к которым те же самые ядра кремния являются также соседними. Это эквивалентно переносу соседних ненасыщенных спиновых пакетов в область провала и выводу насыщенных пакетов из провала. В результате интенсивность сигнала ЭПР вновь возрастает. Рассмотренный процесс известен как механизм «сдвига спиновых пакетов». Из уравнения (4.23) видно, что ДЭЯР-переход  $\Delta m^L = \pm 1$  изменяет локальное поле на доноре, по отношению к которому ядро  $^{29}\text{Si}$  занимает решеточный узел  $L$ , на величину

$$\left| \frac{M \{A^L + A_p^L (3 \cos^2 \theta - 1)\}}{g\beta} \right|, \quad (4.27)$$

которая как раз равна разности частот ДЭЯР  $\nu_L$  (4.26) и обычного ядерного резонанса  $(g_I)^L \beta H/h$ , деленной на  $(g\beta/h)$ .

Типичный спектр ДЭЯР из эксперимента Феера [10] показан на фиг. 4.6. ЭПР наблюдался на частоте 9000 МГц при температуре  $T = 1,25$  К. Верхняя запись (фиг. 4.6, *a*) показы-

вает увеличение сигнала ЭПР при прохождении через ДЭЯР-переходы ядра донора  $^{31}\text{P}$ , спин которого  $I = 1/2$ . Частоты этих переходов определяются формулой (4.25). Вследствие узости линии ДЭЯР (ширина линии всего 10 кГц) наблюдается резкое возрастание интенсивности сигнала ЭПР благодаря внезапному увеличению разности заселенностей двух ранее насыщенных электронных уровней, за которым следует медленное восстановление стационарного режима насыщения. Второй ДЭЯР-переход имеет большую интенсивность по следующей причине. Из фиг. 4.5, б можно видеть, что адиабатическое быстрое прохождение через ДЭЯР-переход дает разность заселенностей  $\delta_e/2$  двух электронных уровней для  $m = +1/2$ . Если вслед за этим быстро следует адиабатическое быстрое прохождение через другой ДЭЯР-переход, то заселенности двух уровней  $M = -1/2$  будут инвертированы, что приведет к результирующей разности заселенностей уровней  $m = +1/2$ , равной  $\delta_e$ . Таким образом, второй ДЭЯР-переход должен быть вдвое интенсивнее первого, если они оба происходят за промежуток времени, настолько малый, что заселенности уровней не успевают восстановиться до стационарных значений.

Параметры сверхтонкой структуры, обусловленной ядрами донора, приведены в табл. 4.1, откуда видно, какую точность можно получить в экспериментах по ДЭЯР. Отношение двух значений  $A$  для изотопов 121 и 123 сурьмы несколько отличается от отношения из ядерных моментов и дает сверхтонкую аномалию [ср. формулу (17.91)]  $\Delta = -(0,352 \pm 0,005)\%$ , где

$$\frac{A(121)}{A(123)} = \frac{g_I(121)}{g_I(123)} (1 + \Delta). \quad (4.28)$$

Из экспериментов по ДЭЯР [11] было найдено, что отношение констант сверхтонкого взаимодействия равно  $1,84012(1)$ , тогда как отдельные измерения методом ЯМР для отношения значений  $g_I$  дали  $1,84661(1)$ .

Значения  $g$  для различных доноров были найдены путем сравнения со значением  $g_c$ , характеризующим магнитный резонанс электронов проводимости в сильно легированном фосфором образце (концентрация  $3 \cdot 10^{18}$  атомов фосфора на  $1 \text{ см}^3$ ). Значение  $g_c = 1,99875(10)$  в нем было определено отдельно путем сравнения с сигналом протонного магнитного резонанса. Величина  $|(g - g_c)|$  увеличивается с ростом «потенциала ионизации»  $V_i$  (табл. 4.1), определяющего переход электрона атома донора в зону проводимости.

ДЭЯР-переходы, связанные с ядрами  $^{29}\text{Si}$  в узлах решетки, показаны на фиг. 4.6, б. Здесь имеется возможность идентифицировать решеточные узлы по анизотропии, обусловленной членом  $A_p^L$  в выражении (4.26). Это осуществляется путем по-



строения зависимости частоты линии от ориентации кристалла во внешнем поле  $\mathbf{H}$  и анализа изменения относительной интенсивности линии вследствие изменения числа эквивалентных решеточных узлов, дающих вклад в ДЭЯР-переход на одной и той же частоте. Эксперименты такого типа являются важным методом проверки теории мелких доноров в полупроводниках и измерения входящих в теорию параметров. Детальное описание эксперимента можно найти в работе Феера [10].

Значения параметров  $A^L$  и  $A_p^L$ , определенные для различных точек решетки посредством ДЭЯР, позволили вычислить форму и ширину неоднородно уширенной линии ЭПР и получить хорошее совпадение с экспериментальными значениями [10].

### § 5. ДЭЯР на донорах в кремнии. Релаксационные эффекты

В этом параграфе мы кратко рассмотрим процессы релаксации в ДЭЯР. Начнем с экспериментальной работы Феера и Гере [12] на донорах в кремнии. В частности, рассмотрим ядро  $^{31}\text{P}$ , спин которого  $I = 1/2$ . Поскольку спин электрона атома донора равен  $S = 1/2$ , то мы имеем дело с наименьшим возможным числом энергетических уровней: два электронных и два ядерных. Различные релаксационные процессы, происходящие в системе, указаны на фиг. 4.9, а. Простой процесс электронной спиновой релаксации ( $\Delta M = \pm 1, \Delta m = 0$ ) показан штриховыми вертикальными линиями. Каждая сверхтонкая линия характеризуется одним и тем же временем релаксации  $\tau_1$ . Наклонная пунктирная линия представляет релаксационный процесс с одновременным опрокидыванием электронного и ядерного спинов в разных направлениях — «флип-флоп»-процесс, для которого  $\Delta(M + m) = 0$ . Этот процесс характеризуется временем релаксации  $\tau_x$ . Две другие наклонные пунктирные линии представляют релаксационные процессы внутри ядерной спин-системы, для которых  $\Delta M = 0, \Delta m = \pm 1$  и которые характеризуются практически одним и тем же временем релаксации  $\tau_n$ . Релаксационный процесс  $\Delta(M + m) = 2$  в случае изотропного сверхтонкого взаимодействия запрещен [см. выражение (4.32)].

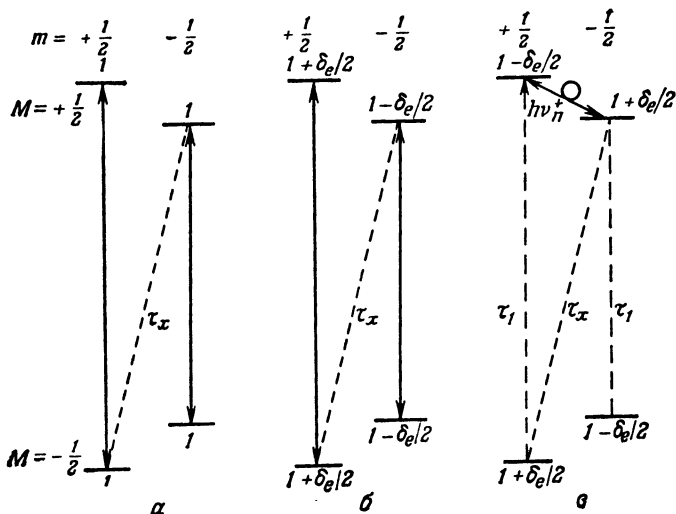
В экспериментах Феера и Гере заселенности уровней изменяются по сравнению с их значениями при термодинамическом равновесии либо за счет насыщения одного или нескольких переходов, либо при адиабатическом быстром прохождении через одну или несколько линий, приводящем к инверсии заселенностей. Адиабатическое быстрое прохождение оказывается более удобным, когда имеют дело с временами релаксации более

секунды. Для того чтобы распутать различные релаксационные процессы (см. ниже), были предложены специальные методы изменения равновесных заселенностей по различным путям релаксации. Время релаксации при этом определяется по экспоненциальному восстановлению термодинамических равновесных значений заселенностей уровней. Индикатором служит интенсивность сигнала ЭПР, который детектируется при низком уровне поля СВЧ.

В первых простых экспериментах по ЭПР определялось время релаксации  $\tau_1$ , обычно наименьшее из всех других времен релаксации. Было найдено, что значение  $\tau_1$  зависит от концентрации для значений выше  $10^{16}$  атомов фосфора на  $1 \text{ см}^3$  и не зависит от нее для значений ниже этого уровня. В последнем случае  $\tau_1$  пропорционально  $(1/T)$  — типичный прямой релаксационный процесс (§ 11 гл. 1 и гл. 10). При температуре ниже 2 К значение  $\tau_1$  лежит в диапазоне  $10^3$ — $10^4$  с (около 1 ч). Значительно быстрее изменяется  $\tau_1$  от температуры выше 2 К.

Если значение времени релаксации  $\tau_x$  значительно больше  $\tau_1$ , необходимо применять метод измерения  $\tau_x$ , который позволяет избежать «короткого замыкания» по путям релаксации с временем релаксации  $\tau_1$ . Этот метод заключается в насыщении обоих электронных переходов, в результате чего заселенности всех уровней становятся одинаковыми (фиг. 4.7, а). Если эта ситуация сохраняется в течение промежутка времени порядка  $\tau_x$ , то благодаря релаксационному процессу, указанному на фиг. 4.7 наклонной пунктирной линией, устанавливается нормальная разность заселенностей порядка  $\delta_e$  между уровнями  $(+1/2, -1/2)$  и  $(-1/2, +1/2)$ . С другой стороны, сигнал насыщения устанавливает такие заселенности двух других уровней, какие показаны на фиг. 4.7, б. Если теперь убрать насыщающее поле СВЧ и осуществить адиабатическое быстрое прохождение через ядерный переход  $h\nu_n^+$ , то происходит инверсия заселенностей двух ядерных уровней  $M = +1/2$ , как показано на фиг. 4.7, в. Быстрое прохождение через спектр ЭПР сразу вслед за этим позволяет наблюдать нормальную линию, соответствующую переходу  $\Delta M = \pm 1$ ,  $m = +1/2$ , и инвертированную линию, соответствующую переходу  $\Delta M = \pm 1$ ,  $m = -1/2$ . Регистрация интенсивности этих двух сигналов в зависимости от интервала времени, в течение которого происходит релаксационный процесс, позволила оценить значения  $\tau_x$ . Было найдено, что  $\tau_x \sim 30$  ч в поле  $H = 3200$  Э и  $\tau_x \sim 5$  ч в поле  $H = 8000$  Э при температуре  $T = 1,25$  К.

Для оценки времени релаксации  $\tau_n$  применялся другой метод, использующий преимущественную заселенность двух ядерных уровней  $m = -1/2$ . Пусть система достигла теплового равновесия в сильном поле (8000 Э, где  $\delta'_e = h\nu'_e/kT$ ). Затем осуще-

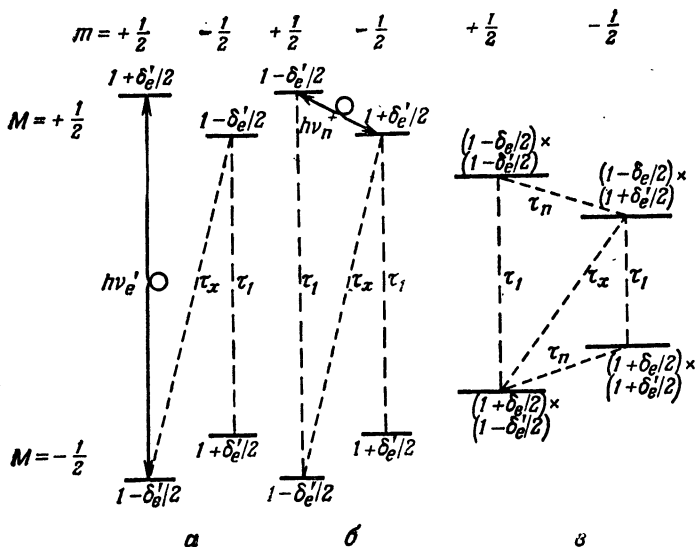


Фиг. 4.7. Иллюстрация метода Феера и Гере [12], применяемого для измерения  $\tau_x$ .

*a* — насыщаются оба электронных перехода, в результате чего выравниваются заселенности всех уровней; *б* — насыщение обоих электронных переходов поддерживается, однако спустя промежуток времени, намного больший  $\tau_x$ , релаксация, изображенная наклонной пунктирной линией, устанавливает нормальную разность заселенностей между уровнями  $(+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$  и  $(-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2})$ ; *в* — адиабатическое быстрое прохождение через ядерный переход  $h\nu_n^+$  инвертирует заселенности уровней  $M = +\frac{1}{2}, m = \pm\frac{1}{2}$ . Электронные переходы (зарегистрированные со слабым полем СВЧ) имеют теперь нормальную интенсивность, однако линия  $m = -\frac{1}{2}$  обращена. Если процесс *в* осуществляется спустя различные интервалы времени после процесса *a*, то можно найти скорость установления разности заселенностей уровней  $(+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$  и  $(-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2})$ , т. е. определить значение  $\tau_x$ .

ствляются адиабатические быстрые прохождения сначала через электронную линию  $\Delta M = \pm 1, m = +\frac{1}{2}$ , затем через ядерную линию  $M = \frac{1}{2}, \Delta m = \pm 1$ . В результате этого устанавливаются заселенности уровней, показанные на фиг. 4.8, *a* и *б*. Далее напряженность магнитного поля быстро уменьшается до значения  $H = 3200 \text{ Э}$ , где  $\delta_e = h\nu_e/kT$ . Быстрая «вертикальная» электронная релаксация (время релаксации  $\tau_1$ ) устанавливает заселенности, указанные на фиг. 4.8, *в*. Следовательно, отношение интенсивностей двух электронных сверхтонких линий будет определяться величиной  $(1 + \delta_e/2)/(1 + \delta_e'/2)$ . Это различие интенсивностей затем постепенно исчезает по мере возвращения заселенностей уровней к их термически равновесным значениям благодаря процессам релаксации, характеризуемым временами  $\tau_x$  и  $\tau_n$ . Поскольку  $\tau_x$  было измерено отдельно, удалось установить нижний предел  $\tau_n \approx 10 \text{ ч}$ .

Если в полупроводнике имеются свободные носители, то все эти времена релаксации уменьшаются вследствие столкнове-



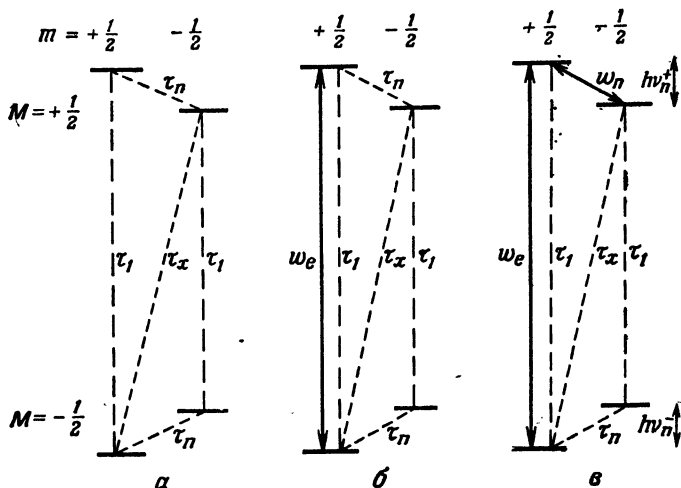
Фиг. 4.8. Иллюстрация метода Феера и Гере [12], применяемого для измерения  $\tau_n$ .

После установления термического равновесия в сильном поле  $H=8000\text{Э}$  осуществляется адиабатическое быстрое прохождение через электронный переход  $m=+\frac{1}{2}$ ,  $M=\pm\frac{1}{2}$ , инвертирующий заселенности этих двух уровней (а). Затем следует адиабатическое быстрое прохождение через ядерный переход  $h\nu_n^+$ , которое инвертирует заселенности уровней  $m=+\frac{1}{2}$ ,  $M=\pm\frac{1}{2}$ . (б). После быстрого уменьшения напряженности поля до  $H=3200\text{Э}$  быстрая электронная релаксация ( $\tau_x$ ) изменяет заселенности верхних и нижних электронных уровней так, что они становятся пропорциональными величинам  $(1 - \delta_e'/2)$  и  $(1 + \delta_e'/2)$  соответственно (в). В результате всех этих процессов электронные переходы имеют интенсивности, отношение которых равно  $(1 - \delta_e'/2)/(1 + \delta_e'/2)$ . Затем относительные интенсивности этих двух переходов постепенно выравниваются благодаря механизмам релаксации ( $\tau_x$ ,  $\tau_n$ ). Здесь  $\delta_e = h\nu_e/kT$ ,  $\delta_e' = h\nu_e'/kT$ , где  $\nu_e$ ,  $\nu_e'$  — частоты ЭПР соответственно в более сильном и менее сильном магнитных полях.

ний связанных электронов доноров с электронами проводимости. В процессе столкновения может происходить взаимное опроркидывание электронных спинов.

## § 6. Релаксационные эффекты в ДЭЯР. Общее рассмотрение

Необычной особенностью экспериментов по ДЭЯР на донорах в кремнии является то, что времена спин-решеточной релаксации чрезвычайно велики. В большинстве же парамагнитных систем времена релаксации, как правило, составляют доли секунд. Эффекты, обусловленные адиабатическим быстрым прохождением (даже если оно возможно), будут в этом случае



Фиг. 4.9. Стационарные сигналы ДЭЯР.

*a* — релаксационные процессы в системе с  $S = I = 1/2$  с изотропным сверхтонким взаимодействием; *б* — то же, что и *a*, но внешним полем СВЧ индуцируются переходы  $\Delta M = \pm 1$ ,  $m = +1/2$  со скоростью  $\omega_e$ ; *в* — то же, что и *б*, но внешним высокочастотным полем индуцируются также переходы  $M = +1/2$ ,  $\Delta m = \pm 1$  со скоростью  $\omega_n$ . Обычно  $\tau_1 \ll \tau_x \ll \tau_n$ , и для того чтобы наблюдать сигнал ДЭЯР, необходимо выполнить условие  $\omega_n \tau_n \gg 1$ , а не только  $\omega_n \tau_n \geq 1$ . Причина заключается в том, что релаксационный процесс  $\tau_n$  „закорочен“ более быстрыми последовательно соединенными релаксационными процессами  $\tau_x$  и  $\tau_1$  (или  $\omega_e$ ); результирующая скорость релаксации этого косвенного процесса определяется величиной  $1/\tau_x$ .

исчезать за доли секунды, и поэтому эксперименты по ДЭЯР выполняются при стационарных условиях. Интенсивность стационарных сигналов оказывается заметно меньше интенсивности сигналов, возникающих сразу после быстрого переходного процесса, а их анализ довольно сложен. Интенсивность зависит от конкуренции различных релаксационных процессов, происходящих в системе. Порядок величины интенсивности сигнала ДЭЯР можно оценить следующим образом. Процессы релаксации для системы с  $S = I = 1/2$  и изотропным сверхтонким взаимодействием показаны на фиг. 4.9, *a*. В результате насыщения электронного перехода  $\Delta M = \pm 1$ ,  $m = +1/2$  (фиг. 4.9, *б*) происходит «перекачка» спинов с нижнего уровня ( $-1/2$ ,  $+1/2$ ) на верхний ( $+1/2$ ,  $+1/2$ ). Затем спины могут возвратиться в нижнее состояние благодаря эмиссии фотонов либо в результате прямого процесса (время релаксации  $\tau_1$ ), либо в результате косвенного процесса через промежуточное состояние ( $+1/2$ ,  $-1/2$ ). Последний включает два последовательных релаксационных процесса с временами релаксации  $\tau_n$  и  $\tau_x$ , и поэтому результирующая релаксация оказывается

значительно более медленным процессом, контролируемым временем релаксации  $\tau_n$ , если оно является наибольшим из двух. Пусть теперь к системе прикладывается также ВЧ-поле на частоте перехода  $\nu_n^+$ ; тогда переходы спинов на уровень  $(+1/2, -1/2)$  индуцируются с вероятностью  $\omega_n$ . Если  $\omega_n \gg 1/\tau_x$ , то временем, контролирующим процесс возвращения спинов в основное состояние  $(-1/2, +1/2)$ , станет  $\tau_x$ . Таким образом, результирующая скорость релаксации изменяется от величины  $(1/\tau_1) + (1/\tau_n)$  до  $(1/\tau_1) + (1/\tau_x)$ , т. е. относительное изменение эффективного значения  $\tau_1$  примерно равно  $(\delta\tau_1/\tau_1) \approx -(\tau_1/\tau_x)$ , если  $\tau_n \gg \tau_x \gg \tau_1$ .

Используем теперь это соотношение для оценки изменения интенсивности сигнала ЭПР на основе макроскопических уравнений гл. 2 (с нашими обычными оговорками относительно их справедливости в случае неоднородно уширенных линий). Из уравнения (2.75) следует, что сигнал ЭПР пропорционален  $\chi'' \sqrt{P_1}$  или  $\chi'' H_1$ , где  $P_1$  — приложенная к системе мощность СВЧ, создающая осциллирующее поле напряженностью  $H_1$ . Из уравнения (2.49) имеем

$$\frac{\chi'' H_1}{M_0} = - \frac{\gamma H_1 \tau_2}{1 + \gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2},$$

где  $\tau_2$  — истинное время спин-спиновой релаксации, соответствующее ширине спинового пакета неоднородно уширенной линии. Изменение интенсивности сигнала в результате изменения  $\tau_1$  на величину  $\delta\tau_1$  определяется выражением

$$\delta \left( \frac{\chi'' H_1}{M_0} \right) = \gamma H_1 \tau_2 \left\{ \frac{\gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2}{(1 + \gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2)^2} \right\} \frac{\delta\tau_1}{\tau_1}, \quad (4.29)$$

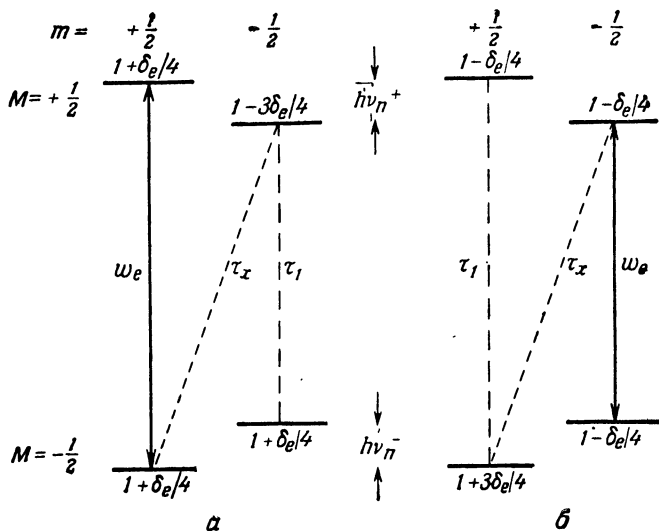
которое имеет максимум при  $\gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2 = 3$ . При этом условии легко найти

$$\frac{\delta(\chi'' H_1)}{\chi'' H_1} = - \frac{3}{4} \frac{\delta\tau_1}{\tau_1} = \frac{3}{4} \frac{\tau_1}{\tau_x}. \quad (4.30)$$

Оптимальное значение  $\gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2 = 3$  несколько выше того, при котором наблюдается максимум сигнала ЭПР [формула (2.49)]. Амплитуду  $H_1$  следует отрегулировать до этого оптимального значения.

Мы рассмотрели случай, где единственным важным кросс-релаксационным процессом является процесс с временем релаксации  $\tau_x$ . Это ограничивает возможное число ожидаемых сигналов ДЭЯР. Причину ограничения можно понять из двух соображений.

а) Учтем только разности заселенностей порядка  $\delta_e$  и пренебрежем всеми релаксационными процессами, времена кото-

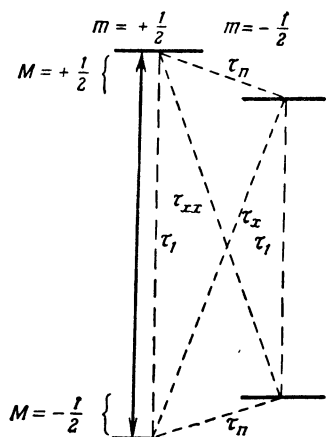


Фиг. 4.10. Заселенности уровней системы  $S = I = 1/2$  в стационарном режиме при насыщении сверхтонкого электронного перехода  $m = +1/2$  (а) и сверхтонкого электронного перехода  $m = -1/2$  (б).

На этой простой модели переходы ДЭЯР могут наблюдаться, если внешним высокочастотным полем индуцировать ядерные переходы между уровнями, заселенности которых отличаются на величину порядка  $\delta_e$ , т. е. верхний ядерный переход  $h\nu_n^+$  в случае а и нижний ядерный переход  $h\nu_n^-$  в случае б.

рых порядка  $\tau_n$ . Тогда при полном насыщении электронного сверхтонкого перехода  $m = +1/2$ ,  $M = \pm 1/2$  получим заселенности уровней, показанные на фиг. 4.10, а. Напротив, полное насыщение электронного перехода  $m = -1/2$ ,  $M = \pm 1/2$  дает заселенности, показанные на фиг. 1.10, б. Разность заселенностей порядка  $\delta_e$  имеет место на фиг. 4.10, а лишь между ядерными уровнями, соответствующими  $M = +1/2$ , но не между ядерными уровнями, соответствующими  $M = -1/2$ . Возбуждение системы ВЧ-полем с частотой ядерного перехода может лишь обеспечить выравнивание заселенностей двух уровней, между которыми индуцируются переходы. Отсюда следует, что сигнал ДЭЯР будет наблюдаться лишь при возбуждении системы на частоте  $\nu_n^+$  (фиг. 4.10, а) или только на частоте  $\nu_n^-$  (фиг. 4.10, б).

б) Рассмотрим изменение эффективной скорости релаксации. Насыщение ядерного перехода на частоте  $\nu_n^-$  (фиг. 4.9) вместо перехода на частоте  $\nu_n^+$  может влиять только на ре-



Ф и г. 4.11. Релаксационные процессы для системы с  $S = I = 1/2$ , описываемой гамильтонианом

$$\mathcal{H} = \beta (\mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}) + (\mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}).$$

Сплошная вертикальная линия представляет сильный электронный резонансный переход  $(+1/2, +1/2) \leftrightarrow (-1/2, +1/2)$ . Релаксационного процесса  $\tau_{xx}$  не существует, если сверхтонкое взаимодействие изотропно. Обычно  $(1/\tau_1) \gg (1/\tau_x), (1/\tau_{xx}) \gg (1/\tau_n)$ .

лаксацию системы к тепловому равновесию от уровня  $M = +1/2, m = +1/2$  к уровню  $M = -1/2, m = +1/2$ . Это более дать лишь незначительного относительного изменения  $\tau_1$  порядка косвенный процесс

$$|++\rangle \xrightarrow{1/\tau_n} |+-\rangle \xrightarrow{1/\tau_1} |--\rangle \xrightarrow{\omega_n} |-+\rangle.$$

Скоростью, определяющей этот процесс, является наименьшая релаксационная скорость  $1/\tau_n$ . Следовательно, мы можем ожидать лишь незначительного относительного уменьшения  $\tau_1$  порядка  $\tau_1/\tau_n$ .

Однако обычно оказывается, что могут наблюдаться оба ДЭЯР-перехода (хотя часто их интенсивность различна) при насыщении каждой сверхтонкой электронной линии. Это указывает на то, что наша релаксационная модель чересчур упрощена. Рассмотрим теперь ряд способов усовершенствования модели.

Если магнитное сверхтонкое взаимодействие является анизотропным, то переходы между состояниями  $(+1/2, +1/2)$  и  $(-1/2, -1/2)$  также частично разрешены и соответственно существует добавочный релаксационный процесс, обозначенный на фиг. 4.11 через  $\tau_{xx}$ . Поле СВЧ, приложенное к системе и возбуждающее сверхтонкую линию  $\Delta M = \pm 1, m = +1/2$ , как показано на фиг. 4.11, «перекачивает» спины с нижнего из этих двух состояний на верхнее. В добавок к прямому релаксационному процессу, возвращающему систему к тепловому равновесию со временем  $\tau_1$ , имеются добавочные релаксационные процессы следующих типов:

- 1)  $|++\rangle \xrightarrow{\tau_n} |+-\rangle \xrightarrow{\tau_x} |--\rangle$ ,
- 2)  $|++\rangle \xrightarrow{\tau_{xx}} |--\rangle \xrightarrow{\tau_n} |-+\rangle$ ,



и

$$3) | + + \rangle \xrightarrow{\tau_n} | + - \rangle \xrightarrow{\tau_1} | - - \rangle \xrightarrow{\tau_n} | - + \rangle.$$

Если времена релаксации сильно различаются, то скорость установления равновесия контролируется самым большим временем релаксации, которым обычно является  $\tau_n$ . Насыщение одного из двух ядерных переходов при условии  $\omega_n \tau_x > 1$  изменяет эффективное значение  $\tau_1$ . В первом или во втором случаях это относительное изменение имеет порядок  $\tau_1/\tau_x$  или  $\tau_1/\tau_{xx}$ . Конечно, одновременное насыщение обоих ядерных переходов позволяет открыть третий релаксационный процесс возвращения к тепловому равновесию. Однако необходимо точно подобрать значения частот насыщающих полей. Очевидно, что это создает экспериментальные трудности, особенно при поиске неизвестных частот ДЭЯР.

Можно оценить относительные порядки величин различных времен релаксации, предполагая, что

а) релаксация происходит посредством «прямого» процесса (§ 11 гл. 1 и гл. 10), в котором фононы поглощаются и испускаются с частотой магнитного резонанса;

б) единственным важным механизмом релаксации является взаимодействие между электронным спином и тепловым «шумовым спектром», создающим осциллирующие магнитные поля величиной порядка  $h_1$ , причем величина  $|h_1|^2$  изотропна в пространстве и не зависит от частоты, по крайней мере в полосе порядка  $(A/h)$ , которая включает все сверхтонкие переходы в окрестности частоты ЭПР  $\nu$ .

При этих условиях относительные скорости релаксации по различным электронным переходам изменяются точно так же, как вероятности этих переходов в спектре магнитного резонанса. Релаксационные процессы, обозначенные наклонными пунктирными линиями, с временами  $\tau_x$ ,  $\tau_{xx}$  возникают благодаря частично разрешенным переходам в соответствии со следующими членами статического спинового гамильтониана:

$$A'_x S'_x I'_x + A'_y S'_y I'_y = \\ = \frac{1}{4} (A'_x + A'_y) (S'_+ I'_- + S'_- I'_+) + \frac{1}{4} (A'_x - A'_y) (S'_+ I'_+ + S'_- I'_-), \quad (4.31)$$

где штрихи указывают на такой выбор координатных осей для электрона и ядра, что электронное зеемановское и (насколько возможно) магнитное сверхтонкое взаимодействие диагонализуются [см. гл. 3; типичный пример членов такого типа дан в формуле (3.52)]. Эти члены примешивают состояния  $(M \pm 1, m \mp 1)$  и  $(M \pm 1, m \pm 1)$  к состоянию  $(M, m)$  с коэффициентами порядка  $(A'_x + A'_y)/4h\nu_e$  и  $(A'_x - A'_y)/4h\nu_e$  соответственно.

Вероятности переходов пропорциональны квадратам этих коэффициентов, т. е.

$$\frac{1}{\tau_x} \sim \frac{1}{\tau_1} \left( \frac{A'_x + A'_y}{4h\nu_e} \right)^2; \quad \frac{1}{\tau_{xx}} \sim \frac{1}{\tau_1} \left( \frac{A'_x - A'_y}{4h\nu_e} \right)^2. \quad (4.32)$$

Отсюда видно, что  $(1/\tau_{xx}) = 0$ , когда магнитное сверхтонкое взаимодействие изотропно или в специальном случае  $A'_x = A'_y$ . Зависимости  $\tau_1$  и  $\tau_x$ ,  $\tau_{xx}$  от частоты ЭПР различны. В случае однофононного прямого процесса релаксации в крамерсовом дублете величина  $1/\tau_1$  изменяется пропорционально  $H^4$  или  $(h\nu_e)^4$  [формула (10.69)], поэтому из формул (4.32) следует ожидать, что  $1/\tau_x$  и  $1/\tau_{xx}$  должны изменяться пропорционально  $H^2$ .

Гамильтониан более общей формы может включать члены вида  $S'_z I'_\pm$ , которые придают в некоторой степени электронный характер переходам  $\Delta M = 0$ ,  $\Delta m = \pm 1$ . Такого же порядка величины эффект обусловлен влиянием теплового низкочастотного осциллирующего поля (нормального к  $\mathbf{H}$ ), которое возбуждает электронную намагниченность и, следовательно, создает осциллирующую компоненту сверхтонкого поля  $\mathbf{H}_e$  на ядре (§ 3). Эти эффекты приводят к тому, что квадраты матричных элементов ядерных переходов  $\Delta M = 0$  становятся равными произведениям величины  $(A/h\nu_e)$  на квадраты матричных элементов электронных переходов  $\Delta m = 0$ .

При оценке времен релаксации мы также должны вспомнить, что спектральная плотность фононов с ядерной частотой  $\nu_n$  в  $(\nu_n/\nu_e)^2$  раз меньше спектральной плотности фононов с электронной частотой  $\nu_e$ . Следовательно,

$$\frac{1}{\tau_n} \sim \frac{1}{\tau_x} \left( \frac{\nu_n}{\nu_e} \right)^2, \quad (4.33)$$

или, поскольку  $(h\nu_n/h\nu_e)^2 \sim (A/h\nu_e)^2$ , а из формулы (4.32)  $1/\tau_x \sim (1/\tau_1) (A/h\nu_e)^2$ , то

$$\frac{1}{\tau_n} \sim \frac{1}{\tau_1} \left( \frac{A}{h\nu_e} \right)^4, \quad (4.34)$$

Кроме рассмотренных выше релаксационных процессов, которые можно отнести к побочным проявлениям механизма простой электронной спин-решеточной релаксации, существуют другие, обусловленные тепловой модуляцией сверхтонких взаимодействий. Тепловая модуляция магнитного сверхтонкого взаимодействия [13] была рассмотрена Джеффрисом [14], который показал, что она может давать вклад во все релаксационные процессы, показанные на фиг. 4.11. Следовательно, время релаксации  $\tau_{xx}$  может иметь конечное значение, даже если магнитное сверхтонкое взаимодействие является изотропным, так

как тепловые колебания искажают решетку и приводят к появлению в статическом гамильтониане всех членов типа приведенных в формуле (1.62). Все релаксационные скорости  $\tau_1^{-1}$ ,  $\tau_x^{-1}$ ,  $\tau_{xx}^{-1}$  могут быть одного порядка и в отличие от релаксационных скоростей, определенных выражениями (4.32), не зависят от состояний, смешиваемых статическим гамильтонианом. Таким образом, в сильных статических полях модуляция сверхтонкого взаимодействия может обеспечить более существенный вклад в скорости релаксации  $\tau_x^{-1}$  и  $\tau_{xx}^{-1}$ , чем вклад, определяемый выражениями (4.32). То же самое, вероятно, справедливо и для скорости релаксации  $\tau_n^{-1}$ . При  $I > 1/2$  может существовать другой вклад в скорость  $\tau_n^{-1}$  за счет тепловой модуляции ядерного электрического квадрупольного взаимодействия, которое приводит к появлению в гамильтониане членов всех типов, данных формулой (3.40а), если даже тензор статического квадрупольного взаимодействия исчезает (как в случае крамерсова дублета в электрическом поле кубической симметрии). Такие члены приводят к релаксационным процессам, соответствующим переходам  $\Delta M = 0$ ,  $\Delta m = \pm 1$  и  $\Delta M = 0$ ,  $\Delta m = \pm 2$  (§ 9 гл. 3). Еще один механизм релаксации посредством сверхтонкого взаимодействия возникает в случае крамерсова дублета, когда нарушается симметрия относительно обращения времени (см. фиг. 10.9 и данную там ссылку).

До сих пор предполагалось, что ширина спинового пакета определяется истинным временем спин-спиновой релаксации  $\tau_2$ . Однако включение мощности СВЧ на частоте ЭПР уменьшает время жизни электронных состояний. Возникает вопрос: не приведет ли это к увеличению эффективной ширины спинового пакета? Как и прежде, будем использовать макроскопические формулы для проведения простого анализа, не исключая возможности точной численной интерпретации. Из формулы (2.51) следует, что вероятность индуцируемых электронных переходов  $w_e$  равна (для спина  $S = 1/2$ )

$$w_e = \frac{\pi}{2} \gamma^2 H_1^2 f(\omega), \quad (4.35)$$

где  $H_1$  — амплитуда осциллирующего СВЧ-поля с частотой ЭПР. Для узкого спинового пакета, ширина которого определяется истинным временем релаксации  $\tau_2$ , из формулы (2.65) при точном резонансе имеем

$$f(\omega) = \frac{1}{\pi \Delta\omega} = \frac{\tau_2}{\pi}.$$

Поэтому формула (4.35) принимает вид

$$w_e = \frac{1}{2} \gamma^2 H_1^2 \tau_2. \quad (4.36)$$

Условие получения оптимального сигнала ДЭЯР  $\gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2 = 3$  [формула (4.29)], согласно (4.36), принимает форму

$$2\omega_e \tau_1 = 3. \quad (4.37)$$

[Заметим, что это как раз то условие, которое делает знаменатель в формуле (1.134) равным 4 и, таким образом, «спиновая температура» по рассматриваемому переходу увеличивается примерно в 4 раза по сравнению с температурой решетки.] Вероятность электронного перехода  $\omega_e$  изменяет ширину  $1/\tau_2$  на величину порядка  $\omega_e$ . Следовательно, если  $\tau_1 \gg \tau_2$ , можно удовлетворить условию (4.37) без увеличения ширины линии ДЭЯР, но если время  $\tau_1$  настолько мало, что является определяющим фактором для ширины спинового пакета ( $\tau_2 = \tau_1$ ), то частичное насыщение линии ЭПР будет увеличивать ширину линии ДЭЯР.

Теперь мы в состоянии сделать некоторые грубые оценки напряженности осциллирующего поля на частоте ядерного перехода, необходимой для получения сигнала ДЭЯР. Вероятность индуцирования ядерных переходов определяется формулой (4.19)

$$\omega_n = \frac{\pi}{2} \left( \frac{g_1^{(I)} \beta H_{1n}}{\hbar} \right)^2 \{I(I+1) - m(m \pm 1)\} f(\omega).$$

В центре линии функция формы имеет вид

$$f(\omega) = \frac{1}{\pi \Delta\nu} = \frac{1}{2\pi^2 \Delta\nu},$$

где  $2\Delta\nu$  — полная ширина линии на половине максимума интенсивности. Следовательно, полагая

$$\{I(I+1) - m(m-1)\} = 1$$

для спина  $I = 1/2$  имеем

$$\omega_n = \frac{\pi}{\Delta\nu} \left( \frac{g_1^{(I)} \beta H_{1n}}{\hbar} \right)^2. \quad (4.38)$$

Предполагаем, что  $\tau_x$  есть наименьшее время релаксации, с которой должен конкурировать процесс индуцирования ядерных переходов внешним ВЧ-полем. Тогда приближение к насыщению ядерного перехода определяется соотношением

$$2\omega_n \tau_x \sim 1.$$

При измерениях лигандной сверхтонкой структуры имеется небольшое увеличение вероятности ядерного перехода, и мы можем принять  $g_1^{(I)}$  примерно равным  $g_I$ . Пусть напряженность

ВЧ-поля равна  $H_{1n} = 1 \text{ Э}$ , а  $\Delta\nu = 10 \text{ кГц}$ ; тогда легко найти для ядер лигандов — протонов или ядер  $^{19}\text{F}$ , что

$$2\omega_n \sim 10^4 \text{ с}^{-1}.$$

Указанное значение  $H_{1n}$  достаточно для создания заметного насыщения ядерного перехода только тогда, когда  $\tau_x \geq 10^{-4} \text{ с}$ . Эта величина существенно больше значения  $\tau_2 = 1/(\Delta\nu) \approx 10^{-5} \text{ с}$ , которое предполагается определяющим ширину спинового пакета.

При рассмотрении ДЭЯР на ядрах самих парамагнитных ионов мы ожидаем значительного увеличения вероятности ядерного перехода благодаря «раскачиванию» сверхтонкого поля, как обсуждалось в § 3 этой главы. Предположим для простоты, что  $\mathbf{H}$  направлено вдоль оси симметрии (ось  $z$ ), так что  $A_x = A_y = A_{\perp}$ ; тогда имеем: во-первых, из формулы (4.32)

$$\frac{1}{\tau_x} \sim \frac{1}{\tau_1} \left( \frac{A_{\perp}}{2h\nu_e} \right)^2; \quad (4.39)$$

во-вторых, согласно формуле (4.18), следует заменить  $g_{\parallel}^{(I)}\beta H_{1n}$  на  $(M/H)A_{\perp}H_{1n}$ , так что для  $I = 1/2$  вместо (4.38) получим

$$\omega_n = \frac{\pi}{\Delta\nu} \left( \frac{MA_{\perp}H_{1n}}{hH} \right)^2. \quad (4.38a)$$

Далее, поскольку  $h\nu_e = g_{\parallel}\beta H$ , находим, что в данном случае величина

$$2\omega_n\tau_x = \frac{2\pi\tau_1}{\Delta\nu} \left( \frac{2Mg_{\parallel}\beta H_{1n}}{h} \right)^2 \quad (4.40)$$

не зависит ни от  $A_{\perp}$ , ни от  $\nu_e$ , исключая возможность зависимости  $\tau_1$  от  $\nu_e$ . Если положить  $|M| = 1/2$ ,  $g_{\parallel} = 2$ ,  $H_{1n} = 10^{-2} \text{ Э}$ ,  $\Delta\nu = 10 \text{ кГц}$ , то получим

$$2\omega_n\tau_x \sim 5 \cdot 10^5 \tau_1,$$

т. е. даже с таким значением  $H_{1n}$  можно достаточно сильно насытить ядерный переход при условии  $\tau_1 \geq 10^{-5} \text{ с}$ . Это условие должно выполняться в любом случае, если мы хотим сохранить значение  $\Delta\nu$  не превышающим  $10 \text{ кГц}$ .

В заключение заметим, что насыщение «запрещенных» переходов, таких, как  $\Delta(M + m) = 0$ , которые очень важны для динамической поляризации ядер (§ 12 гл. 1), не эффективно в методе ДЭЯР, так как вероятность ядерного перехода  $\omega_n$

должна здесь конкурировать с самой большой релаксационной скоростью  $1/\tau_1$ , чтобы повлиять на интенсивность насыщаемого электронного перехода.

### § 7. Сверхтонкая структура европия

В качестве второго примера, иллюстрирующего возможности метода ДЭЯР, обсудим измерения сверхтонкой структуры и ядерного момента европия. Атом европия и его двухзарядный ион  $\text{Eu}^{2+}$  имеют электронные конфигурации  $4f^7 6s^2$  и  $4f^7$  соответственно, т. е. оба содержат заполненную наполовину  $4f$ -оболочку, основное спектроскопическое состояние которой  $^8S_{7/2}$ . Наличие двух добавочных электронов на  $6s$ -оболочке атома несколько возмущает  $4f$ -электроны, однако магнитная сверхтонкая структура заметно больше в ионе. Это возмущение относят на счет поляризации остова, что находит подтверждение в измерениях сверхтонкой аномалии.

Европий имеет два примерно одинаково распространенных стабильных изотопа с массами 151 и 153. Каждый из изотопов обладает ядерным спином  $5/2$ , однако ядерные магнитные дипольные моменты и ядерные электрические квадрупольные моменты двух изотопов различаются в два раза, хотя и в противоположных направлениях. Аномалия магнитной сверхтонкой структуры определяется отношением

$$\frac{A(151)}{A(153)} = \frac{g_I(151)}{g_I(153)} (1 + \Delta). \quad (4.41)$$

Величина  $\Delta$  отлична от нуля только тогда [§ 7 гл. 17 (т. 2)], когда

1) имеется конечная плотность магнитных электронов с пространственным распределением по объему ядра (практически это означает, что  $s$ -электроны должны давать вклад в магнитную сверхтонкую структуру);

2) ядерный магнитный дипольный момент по-разному распределен в пределах ядра каждого изотопа. (Предполагается, что это может быть обусловлено большой разницей величин ядерных моментов изотопов.)

Очевидно, сверхтонкая аномалия ( $\Delta \neq 0$ ) может быть определена только в том случае, если ядерные дипольные моменты и константы магнитной сверхтонкой структуры могут быть измерены независимо для обоих изотопов. Эти измерения выполнены для иона посредством ДЭЯР в твердом образце ( $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{CaF}_2$ ) и для атома посредством тройного резонанса на атомном пучке. Ядерный магнитный резонанс нельзя применить для определения ядерных моментов, потому что нет электронной

конфигурации, которая не имела бы результирующего электронного углового момента.

Результаты для атома, полученные в эксперименте с атомным пучком, соответствуют гамильтониану

$$\mathcal{H} = g\beta(\mathbf{H} \cdot \mathbf{S}) - g_f\beta(\mathbf{H} \cdot \mathbf{I}) + A(\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}) + \frac{B}{2I(2I-1)2S(2S-1)} \times \\ \times \left[ \{3S_z^2 - S(S+1)\} \{3I_z^2 - I(I+1)\} + \frac{3}{2}(S_zS_+ + S_+S_z)(I_zI_- + I_-I_z) + \right. \\ \left. + \frac{3}{2}(S_zS_- + S_-S_z)(I_zI_+ + I_+I_z) + \frac{3}{2}(S_+^2I_-^2 + S_-^2I_+^2) \right]. \quad (4.42)$$

Первые два члена описывают зеемановское взаимодействие, третий — магнитную сверхтонкую структуру и последний — электрическое квадрупольное взаимодействие. Тот же самый гамильтониан используется для описания спектра иона, однако необходимо добавить члены, которые описывают взаимодействие иона с кристаллическим полем кубической симметрии. Они будут обсуждаться в § 9 и 10 гл. 5, а здесь мы обсудим только основные члены сверхтонкого взаимодействия.

Результаты ряда измерений сверхтонких констант приведены в табл. 4.2. Прежде всего рассмотрим константу магнитного сверхтонкого взаимодействия  $A$ . Ее можно представить в виде суммы вкладов от  $4f$ -электронов,  $A_f$  и от поляризации остова,  $A_s$ . Вклад  $A_s$  обусловлен конечной плотностью  $s$ -электронов на ядре. Предполагается, что аномалия сверхтонкой структуры определяется лишь  $s$ -электронами, поэтому мы можем, следуя Бейкеру и Вильямсу [15], записать

$$A = A_f + A_s, \quad \Delta = A_s\Delta_s, \quad (4.43)$$

где  $\Delta$  — измеренная аномалия,  $\Delta_s$  — аномалия, обусловленная  $s$ -электронами. Мы имеем две пары таких уравнений: одна — для атома и одна — для иона. В каждой паре содержится три неизвестных:  $A_f$ ,  $A_s$  и  $\Delta_s$ , а измеряются лишь две величины:  $A$  и  $\Delta$ . Поэтому, чтобы найти решение, необходимо сделать некоторые дополнительные предположения. Примем, что

1)  $\Delta_s$  не зависит от главных квантовых чисел рассматриваемых  $s$ -электронов [18], так что для атома и для иона можно взять одно и то же значение  $\Delta_s$ ;

2) величину  $A_f$  для иона можно, вероятно, связать с  $A_f$  для атома.

Рассмотрим сначала атом, для которого измеренная аномалия (табл. 4.2) по существу равна нулю, т. е. мы должны положить  $A_s = 0$ . Задача заключается теперь в объяснении наблюдаемого значения константы сверхтонкого взаимодействия  $A$  (для атома), которое здесь должно возникать с  $f$ -электронами. Для чистого  $^8\text{S}$ -состояния значение  $A_f$  должно быть

ТАБЛИЦА 4.2

**Сравнение параметров сверхтонкой структуры для атома европия  
и иона  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{CaF}_2$ , измеренных методом атомных пучков  
и ДЭЯР соответственно**

В каждом случае основное состояние есть  $4f^7, {}^8S$ . Диамагнитные поправки к значениям  $g_I$ , выраженные в магнетонах Бора [формула (4.42)], не вводились. Ядерные магнитные моменты положительны. Данные взяты из работ [15–17],

	Eu (атом)	$\text{Eu}^{2+}$ в $\text{CaF}_2$
$g$	1,9934 (1)	1,9926 (3)
${}^{151}A$ (МГц)	−20,0523 (2)	−102,9069 (13)
${}^{151}B$ (МГц)	−0,7012 (35)	−0,7855 (52)
${}^{151}g_I$	+7,4921 (13) · 10 <sup>−4</sup>	+7,4969 (20) · 10 <sup>−4</sup>
${}^{151}A/{}^{153}A$	+2,26498 (8)	+2,25313 (15)
${}^{151}B/{}^{153}B$	+0,393 (3)	+0,387 (4)
${}^{151}g_I/{}^{153}g_I$	+2,26505 (42)	+2,2632 (26)
$\Delta$ (%)	−0,003 (20)	−0,53 (2)

равно нулю, так как орбитальный момент отсутствует, а сферическое распределение спиновой плотности не создает поля на ядре при условии, что нет поляризации остова. Однако хорошо известно, что спин-орбитальное взаимодействие стремится разрушить  $LS$ -связь и привести атом в основное состояние, которое имеет форму

$$(1 + \alpha^2)^{-1/2} \{ | {}^8S_{7/2} \rangle + \alpha | {}^6P_{7/2} \rangle + \dots \}.$$

На этой основе можно объяснить разницу между измеренным  $g$ -фактором и его чисто спиновым значением, однако оказывается, что вклады в константы сверхтонкого взаимодействия  $A$  и  $B$  оба положительны (наилучшие оценки:  ${}^{151}A = +7,70$  МГц,  ${}^{151}B = +1,87$  МГц). Сендарс и Вудгейт [16] предположили, что расхождение может быть обусловлено релятивистскими вкладками. Теория этих эффектов разработана Сендарсом и Бекем [19]. Эванс, Сендарс и Вудгейт [17] нашли для европия, что релятивистские эффекты могли бы объяснить примерно половину остающегося расхождения в значении  $A_f$  и почти все расхождение в значении  $B$ . Может быть, вычисления с более точными волновыми функциями могли бы устранить расхождение полностью, однако важно заметить, что релятивистские эффекты дают вклады правильного знака и что они обусловлены  $4f$ -электронами (а не  $s$ -электронами) и поэтому не ведут к сверхтонкой аномалии.

Аналогичные эффекты существуют в ионе. Однако ввиду отсутствия более точных расчетов мы не можем сделать ничего



лучшего, чем предположить, что значение  $A_f$  для иона такое же, как измеренное значение  $A$  для атома. Тогда получим  $^{151}A_s(\text{ион}) = -83 \text{ МГц}$ ,  $\Delta_s(\text{ион}) = -0,66\%$ . Последняя величина согласуется с наилучшим значением  $\Delta_s = -0,64(10)\%$ , выведенным Бордарье, Джаддом и Клепишом [20] из оптического спектра, измеренного Мюллером, Стойделом и Вальтером [21].

Теория указывает на отсутствие какой-либо аномалии в ядерном электрическом квадрупольном взаимодействии, так что отношение  $B(151)/B(153)$  должно быть одно и то же как для атома, так и для иона. Табл. 4.2 подтверждает это предсказание. Однако, как отмечалось выше, отрицательный знак  $B$  может быть объяснен только релятивистскими эффектами. Для чистого состояния  $^8S$  распределение электронного заряда является точно сферическим и не следует ожидать появления градиента электрического поля на ядре. Небольшое нарушение  $LS$ -связи, которое примешивает состояния  $^6P_{7/2}$  и т. д., дало бы положительное значение константы  $B$ , оцененное величиной  $+1,87 \text{ МГц}$  для изотопа  $^{151}\text{Eu}$  [17]. Однако авторы работы [17] нашли, что релятивистские эффекты дают вклад, равный  $-2,44 \text{ МГц}$ . Результирующее значение  $B = -0,57 \text{ МГц}$  находится в разумном соответствии с экспериментальным значением  $B = -0,70 \text{ МГц}$  для атома. Аналогичных вкладов следует ожидать и в ионе. Действительно, наблюдаемое значение  $B = -0,78 \text{ МГц}$  достаточно близко к значению для атома.

Мы довольно подробно описали результаты измерений сверхтонкой структуры ионов  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{CaF}_2$  методом ДЭЯР и атомов методом тройного резонанса в атомном пучке, поскольку

а) они подтверждают, что наибольший вклад в константу изотропного магнитного сверхтонкого взаимодействия для иона дает поляризация остова, хотя релятивистские эффекты не пренебрежимо малы (и можно ожидать их увеличивающегося вклада для более тяжелых ионов);

б) они показывают, что измерения констант сверхтонкого взаимодействия методом ДЭЯР могут быть проведены с точностью, приближающейся к точности метода магнитного резонанса в атомном пучке;

в) они показывают, что точность измерения параметров ядерного зеемановского взаимодействия сравнима с точностью, достигаемой в методе тройного резонанса в атомном пучке.

Последнее утверждение не всегда означает, что ядерный магнитный момент можно определить со сравнимой точностью. Как в атомах, так и в ионах может существовать значительное псевдоядерное зеемановское взаимодействие, однако оно обычно может быть вычислено более точно для атомов потому, что доступна более точная информация о возбужденных состояниях, и, в частности, потому, что отсутствуют взаимодействия с кри-

сталлическим полем. Очевидно, ионы с заполненными наполовину оболочками исключительны в этом отношении. В следующем параграфе мы обсудим другой тип иона, для которого интерпретация результатов по ДЭЯР нуждается в ряде поправочных членов.

### § 8. Спектр ДЭЯР $Nd^{3+}$ в $LaCl_3$

Рассмотрим теперь спектр ДЭЯР иона, для описания сверхтонкой структуры которого необходимо учесть ряд важных поправок, обусловленных существованием близко расположенных возбужденных электронных состояний. Примером такого иона является  $Nd^{3+}$ , имеющий электронную конфигурацию  $4f^3$ ; спектр ДЭЯР этого иона очень детально проанализирован Хелфордом [3]. Основное состояние иона  $L = 6$ ,  $S = 3/2$ ,  $J = 9/2$ , расщепляется кристаллическим полем (§ 6 гл. 5) на 5 дублетов. Резонанс наблюдается на наименьшем из них и соответствует спино-вмешиванию гамильтониану обычной формы для эффективного спина  $S = 1/2$  в случае аксиальной симметрии

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + \\ & + A'_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) + P'_{\parallel} \left\{ I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right\} - \\ & - g_{\parallel}^{(n)} \beta_n H_z I_z - g_{\perp}^{(n)} \beta_n (H_x I_x + H_y I_y). \end{aligned} \quad (4.44)$$

Это по существу тот же самый гамильтониан, который обсуждался в гл. 3, за исключением того, что в (4.44) используются штрихованные коэффициенты  $A'_{\parallel}$  и  $P'_{\parallel}$ , чтобы обозначить включение в них поправочных членов, и что ядерный  $g$ -фактор (здесь выраженный в ядерных магнетонах) может быть анизотропным вследствие вкладов псевдоядерного эффекта Зеемана.

Электронный  $g$ -фактор определен из спектра ЭПР иона четного изотопа  $Nd$ , имеющего одиночную сильную линию. Получены следующие значения  $g$ :

$$g_{\parallel} = +3,9903 (5), \quad |g_{\perp}| = 1,7635 (12). \quad (4.45)$$

Для двух нечетных изотопов  $^{143}Nd$ ,  $^{145}Nd$ , каждый из которых имеет спин  $I = 7/2$ , проведено большое число измерений ДЭЯР, которые обработаны методом наименьших квадратов с использованием машинной диагонализации гамильтониана. Наиболее точные результаты приведены в табл. 4.3. Значения величин  $A'_{\parallel}$  и  $P'_{\parallel}$ , определенные при параллельной ориентации кристаллической оси и магнитного поля, более точны и используются в последующем анализе. Как показано в § 2, из экспериментов

по ДЭЯР могут быть определены относительные знаки  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}^{(n)}$ , а также  $A'_{\parallel}$  и  $P'_{\parallel}$ . Анализ взаимодействия иона с кристаллическим полем показывает, что  $g_{\parallel}$  — положительная величина и что знак  $A'_{\parallel}$  совпадает со знаком  $g_n$ . Установленные таким образом знаки приведены в таблице. Для их определения потребовался детальный анализ, необходимый, чтобы найти соотношение между  $g_{\parallel}^{(n)}$  и  $g_n$ .

ТАБЛИЦА 4.3

**Результаты измерений параметров сверхтонкой структуры и ядерного  $g$ -фактора в ионе  $Nd^{3+}$  в  $LaCl_3$  [3]**

Во втором столбце указана ориентация внешнего магнитного поля  $H$  относительно кристаллической оси.

Изотоп	Ориентация $H$	$A'_{\parallel}$ , МГц	$ A_{\perp} $ , МГц	$P'_{\parallel}$ , МГц	$g_{\parallel}^{(n)}$	$ g_{\perp}^{(n)} $
$^{143}Nd$	$\parallel$	-1272,1428 (80)	499,568 (42)	+0,0887 (10)	-0,543 (3)	
	$\perp$	-1273,036 (240)	499,532 (40)	+0,136 (15)		0,847 (7)
$^{145}Nd$	$\parallel$	-790,736 (16)	310,682 (140)	+0,0427 (22)	-0,347 (18)	
	$\perp$	-790,810 (300)	310,540 (48)	+0,035 (12)		0,538 (9)

Чтобы полностью использовать высокую экспериментальную точность, необходимо точно определить волновые функции  $|+\rangle$  и  $|-\rangle$  основного дублета на основе довольно громоздкого анализа методом кристаллического поля, а также приближенно определить энергии возбужденных уровней. Это было выполнено Хелфордом, который учел вклады от мультиплетов  $J = 11/2$  и  $J = 13/2$  (мультиплет  $J = 15/2$  дает пренебрежимо малый вклад), а также вклады первого порядка от мультиплетта  $J = 9/2$  и включил поправки, обусловленные промежуточной связью, из сопоставления с оптическим спектром [22]. Результаты были проверены по отношению к экспериментально определенным значениям электронных  $g$ -факторов основного дублета и были введены небольшие поправки.

Чтобы продвинуться дальше, запишем параметры экспериментального спинового гамильтониана несколько подробнее, выделяя поправочные члены. Это дает

$$\left. \begin{aligned} A'_{\parallel} &= 4g_n\beta\beta_n \langle r^{-3} \rangle \langle + | N_z | + \rangle + C + \Delta A_{\parallel}, \\ A_{\perp} &= 4g_n\beta\beta_n \langle r^{-3} \rangle \langle + | N_x | - \rangle + C, \end{aligned} \right\} \quad (4.46)$$

$$P'_{\parallel} = -\frac{3e^2Q}{4I(2I-1)} \langle r^{-3} \rangle \langle + | M | + \rangle + \Delta P_{\parallel}, \quad (4.47)$$

$$\left. \begin{aligned} g_{\parallel}^{(n)} &= g_n + \Delta g_{\parallel}^{(n)}, \\ g_{\perp}^{(n)} &= g_n + \Delta g_{\perp}^{(n)}. \end{aligned} \right\} \quad (4.48)$$

В выражении (4.46) первый член представляет собой параметр магнитного сверхтонкого взаимодействия первого порядка;  $N$  — оператор, определенный в (17.48), а добавочный множитель 2 появляется вследствие того, что параметры  $A_{\parallel}$  и  $A_{\perp}$  относятся к эффективному спиновому гамильтониану (4.44), в котором  $\langle + | S_z | + \rangle = 1/2$ . Член  $C$  введен Хелфордом, чтобы предусмотреть возможное контактное сверхтонкое взаимодействие с неспаренными  $s$ -электронами, которое, как он некорректно предположил (см. ниже), должно давать изотропный вклад в магнитную сверхтонкую структуру. Добавочный член  $\Delta A_{\parallel}$  является поправкой второго порядка к магнитной сверхтонкой структуре и определяется формулой (18.9) (т. 2)

$$\Delta A_{\parallel} = -2u_{33} = -2d_3^{12},$$

которую можно переписать в соответствии с формулой (18.8) для случая аксиальной симметрии в виде

$$\Delta A_{\parallel} = 2(2g_n\beta\beta_n \langle r^{-3} \rangle)^2 \sum'_n \frac{\langle + | N_x | n \rangle \langle n | -iN_y | + \rangle}{W_0 - W_n}. \quad (4.49)$$

Легко проверить, что соответствующая поправка  $\Delta A_{\perp}$ , которая должна включать члены вида

$$\frac{\langle + | N_x | n \rangle \langle n | N_z | - \rangle}{W_0 - W_n}, \quad (4.50)$$

исчезает и по этой причине отсутствует.

Константу квадрупольного взаимодействия (4.47) можно записать следующим образом:

$$P'_{\parallel} = P_{\parallel} + \Delta P_{\parallel}, \quad (4.51)$$

где  $P_{\parallel}$  — константа истинного квадрупольного взаимодействия. Предполагается, что здесь оно возникает лишь за счет  $4f$ -электронов. В действительности матричными элементами между состояниями с различными значениями  $J$  можно пренебречь, и тогда значение матричного элемента равно

$$\langle + | M | + \rangle = \sum_j n_j^2 \langle J \| \alpha \| J \rangle \langle + | 3J_z^2 - J(J+1) | + \rangle, \quad (4.52)$$

где каждый член под знаком суммы нагружен квадратом амплитуды волновой функции основного состояния  $n_j^2$ .

Добавочный член  $\Delta P_{\parallel}$  — константа псевдоквадрупольного взаимодействия, которую, согласно формуле (18.8) (т. 2), можно переписать для случая аксиальной симметрии в виде

$$\Delta P_{\parallel} = \frac{3}{2} (2g_n\beta\beta_n \langle r^{-3} \rangle)^2 \sum'_n \frac{\langle + | N_z | n \rangle^2}{W_0 - W_n}. \quad (4.53)$$

Как  $\Delta A_{\parallel}$ , так и  $\Delta P_{\parallel}$  обусловлены эффектами второго порядка в магнитном сверхтонком взаимодействии, которые примешивают возбужденные кристаллическим полем состояния к основным состояниям и таким образом изменяют (во втором порядке) сверхтонкие взаимодействия.

Наконец, константы  $\Delta g_{\parallel}^{(n)}$  и  $\Delta g_{\perp}^{(n)}$  псевдоядерного зеемановского взаимодействия, согласно формуле (18.2) (т. 2), имеют значения

$$\Delta g_{\parallel}^{(n)} = -4g_n \beta^2 \langle r^{-3} \rangle \sum_n' \frac{\langle + | L_z + g_s S_z | n \rangle \langle n | N_z | + \rangle}{W_0 - W_n}, \quad (4.54)$$

$$\Delta g_{\perp}^{(n)} = -4g_n \beta^2 \langle r^{-3} \rangle \sum_n' \frac{\langle + | L_x + g_s S_x | n \rangle \langle n | N_x | + \rangle}{W_0 - W_n}.$$

Этот эффект интерпретируется следующим образом: электронное зеемановское взаимодействие примешивает возбужденные кристаллическим полем состояния к основным состояниям и таким образом изменяет магнитное сверхтонкое взаимодействие на величину, пропорциональную внешнему магнитному полю.

Вычисленные значения  $\Delta A_{\parallel}$  очень малы:  $\Delta A_{\parallel}(143) = +0,0351(10)$ ,  $\Delta A_{\parallel}(145) = +0,0136(4)$ . Величину  $C$  можно найти из сравнения отношения  $(A'_{\parallel} - \Delta A_{\parallel})/A_{\perp}$ , найденного экспериментально, с отношением  $A_{\parallel}/A_{\perp}$ , вычисленным на основе теории кристаллического поля. Получено что  $C = 0$  в пределах экспериментальной ошибки, но это не означает отсутствия эффекта поляризации остова. Матричные элементы, описывающие этот эффект, пропорциональны матричным элементам вектора  $\mathbf{S}$ . Если волновые функции основного состояния правильно описываются состояниями, принадлежащими лишь одному мультиплету с данным  $\mathbf{J}$ , то каждый матричный элемент операторов  $\mathbf{S}$  и  $\mathbf{L} + g_s \mathbf{S}$  пропорционален матричному элементу оператора  $\mathbf{J}$ , и вклад эффекта поляризации остова не будет изменять отношение  $A_{\parallel}/A_{\perp}$ . Поскольку мы не можем пренебречь примесью состояний с различными  $\mathbf{J}$ , то эта пропорциональность будет нарушаться, и отношение  $A_{\parallel}/A_{\perp}$  будет изменяться, хотя это изменение не может быть представлено увеличением изотропного вклада  $C$ . Поскольку такая примесь в настоящем случае довольно мала и ожидаемый вклад в магнитную сверхтонкую структуру от поляризации остова, вероятно, не превышает 2% [23], то результирующий эффект, по-видимому, также мал.

Рассмотрим теперь ядерные  $g$ -факторы. Тот факт, что экспериментальные значения  $g_{\parallel}^{(n)}$  и  $g_{\perp}^{(n)}$  оказались совершенно разными, сразу показывает, что псевдоядерный эффект Зеемана, который может быть анизотропным, играет важную роль. Действительно, анализ Хелфорда дает для изотопа с массо-

вым числом  $143 \Delta g_{\parallel}^{(n)} = -0,235 (18)$ ,  $\Delta g_{\perp}^{(n)} = -0,564 (18)$ . Эти величины одного порядка с  $g_n = -0,308 (18)$ . Последнее значение  $g$ -фактора определяет ядерный магнитный момент, равный  $-1,079 (60)$  ядерных магнетона, величина которого находится в хорошем соответствии с последним результатом Смита и Ансворта [24]:  $-1,063 (5)$  ядерных магнетона, полученным из измерений на свободном атоме методом тройного резонанса на атомном пучке.

Хелфорд также нашел, что

$$\text{для изотопа } 143 \Delta P_{\parallel} = +0,0302 (8) \text{ МГц}; \quad P_{\parallel} = +0,0585 \text{ МГц}, \quad (4.55)$$

$$\text{для изотопа } 145 \Delta P_{\parallel} = +0,0117 (3) \text{ МГц}; \quad P_{\parallel} = +0,0310 \text{ МГц}.$$

Здесь для нахождения  $P_{\parallel}$  используются более точные значения  $P'_{\parallel}$ , полученные из измерений при параллельной ориентации магнитного поля и оси кристалла. Константы  $P_{\parallel}$  характеризуют истинное квадрупольное взаимодействие; их отношение для двух изотопов, равное 1,90, находится в очень хорошем соответствии с отношением аналогичных констант для свободного атома [25]. Псевдоквадрупольный эффект имеет большое значение. Поскольку константа этого взаимодействия  $\Delta P_{\parallel}$  пропорциональна квадрату константы магнитного сверхтонкого взаимодействия, а не квадрупольному моменту ядра, то отношение констант  $P'_{\parallel}$  для двух изотопов совершенно отлично от отношения их квадрупольных моментов. Однако сами значения квадрупольных моментов, найденные Хелфордом, совершенно отличаются от значений, полученных из измерений на свободном атоме в атомном пучке:

	Хелфорд $\text{Nd}^{3+}$ в $\text{LaCl}_3$	Смит и Ансворт (Nd)
Изотоп 143	$Q = +0,0206 (30)$ барн	$Q = -0,484 (20)$ барн
Изотоп 145	$Q = +0,0105 (20)$ барн	$Q = -0,253 (10)$ барн

В каждом случае используется значение  $\langle r^{-3} \rangle$ , выведенное из константы магнитного сверхтонкого взаимодействия и ядерного момента, однако для атома это значение лишь на несколько процентов больше, чем для иона, как и следует ожидать. Поэтому мы должны искать другое объяснение этому расхождению. Блини [23] предположил, что имеется значительный вклад в  $P_{\parallel}$ , обусловленный решеткой, который, согласно результатам Эдмондса [26], вполне может составить величину порядка

+1 МГц для изотопа 143. Из результатов, полученных на атомном пучке, в эксперименте Хелфорда можно ожидать вклада от 4f-электронов для этого изотопа порядка  $-1,4$  МГц; поэтому его значение  $P_{\parallel} = +0,06$  МГц можно объяснить, если решеточный вклад несколько больше  $+1,4$  МГц.

Как обсуждается в § 5 гл. 5, решеточный вклад увеличивается за счет большого коэффициента антиэкранирования, в то время как вклад 4f-электронов несколько уменьшается экранированием. В соединении, использованном Хелфордом, волновые функции основного состояния дают для 4f-электронов необычно малый градиент электрического поля. В других случаях 4f-электроны обычно обеспечивают преобладающий вклад в градиент электрического поля. Тем не менее усложнения, вносимые кристаллическим полем, исключают возможность определения ядерных моментов методом ДЭЯР в твердом состоянии (за исключением ионов с заполненными наполовину оболочками) с точностью, приближающейся к точности определения их методами атомных пучков на свободных атомах 4f-группы.

### § 9. Измерения лигандной сверхтонкой структуры методом ДЭЯР

Магнитное сверхтонкое взаимодействие неспаренных электронов с ядерными магнитными моментами лигандов обычно заметно слабее, особенно для редкоземельных ионов. Сверхтонкая структура, обусловленная этим взаимодействием, может быть измерена в экспериментах по ЭПР лишь с ограниченной точностью. Другим недостатком таких экспериментов является то, что при разрешенных переходах квантовые числа ядерных магнитных моментов лигандов не изменяются, поэтому невозможно измерить никакое электрическое квадрупольное взаимодействие (существующее, например, если лигандными ионами являются ионы хлора с ядерным спином  $I = 3/2$ ). Если же наблюдаются переходы с нарушением этого правила отбора, то обычно картина спектра настолько усложняется, что точные измерения очень затруднены. Именно в этой ситуации техника ДЭЯР обладает большим преимуществом. В качестве примера мы обсудим измерения сверхтонкой структуры фтора в спектре иона  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{CaF}_2$  [6].

Кристаллическая структура  $\text{Ca}^{2+}$  описана в § 1 гл. 5. Точечные группы симметрии иона  $\text{Eu}^{2+}$  (замещающего ион  $\text{Ca}^{2+}$ ) и ближайшего к нему иона фтора — соответственно кубическая  $O_h$  и тригональная  $C_{3v}$ . Ось симметрии в последнем случае совпадает с линией связи (соединяющей ион фтора с ионом  $\text{Eu}^{2+}$ ) и является осью  $\langle 111 \rangle$  кристалла. Характер симметрии кри-

сталла ограничивает форму гамильтониана магнитного сверхтонкого взаимодействия

$$A_{\parallel} S_z I_{z'} + A_{\perp} (S_{x'} I_{x'} + S_{y'} I_{y'}), \quad (4.56)$$

где ось  $z'$  направлена вдоль линии связи. Используя подстановки

$$A_{\parallel} = A_s + 2A_p \quad \text{и} \quad A_{\perp} = A_s - A_p, \quad (4.57)$$

гамильтониан (4.56) можно разложить на два члена: изотропный член и член, имеющий ту же форму, что и гамильтониан точечного дипольного взаимодействия. Тогда полный спиновый гамильтониан для каждого ближайшего соседнего ядра фтора примет вид

$$\mathcal{H}_F = -g_I \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{I} + A_s \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} + A_p (3S_z I_{z'} - \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}), \quad (4.58)$$

где ось  $z'$  направлена вдоль соответствующей линии связи. Имеется всего 8 таких членов (с различными осями связи, исключая пары ионов фтора, которые имеют одну и ту же ось вследствие инверсионной симметрии относительно узла  $\text{Eu}^{2+}$ ). Если электронное зеемановское взаимодействие настолько велико, что с хорошим приближением можно пренебречь недиагональными членами по  $\mathbf{S}$ , и если поле  $\mathbf{H}$  приложено вдоль оси  $z$  под углом  $\theta$  к оси  $z'$ , то соответствующие члены гамильтониана можно переписать так:

$$\mathcal{H}_F = -g_I \beta H I_z + A_s S_z I_z + A_p (3 \cos^2 \theta - 1) S_z I_z + 3A_p \sin \theta \cos \theta S_z I_x. \quad (4.59)$$

Этот гамильтониан можно диагонализировать (§ 11 гл. 3) выбором оси  $z_n$  для ядерных координат, которая образует угол  $\phi$  с осью  $z$ , такой, что

$$\text{tg } \phi = \frac{3A_p \sin \theta \cos \theta}{-g_I \beta H + \{A_s + A_p (3 \cos^2 \theta - 1)\} S_z}. \quad (4.60)$$

Тогда ядерные переходы  $\Delta I_z = \pm 1$  между состояниями с энергией  $\pm \frac{1}{2} h \nu_F$  происходят на частоте  $\nu_F$ , равной

$$\nu_F = \frac{1}{h} \left[ \{-g_I \beta H + A_s S_z + (3 \cos^2 \theta - 1) A_p S_z\}^2 + 9 \sin^2 \theta \cos^2 \theta A_p^2 S_z^2 \right]^{1/2}. \quad (4.61)$$

По существу эта формула отражает тот факт, что ядерный переход происходит в результирующем магнитном поле, которое представляет собой векторную сумму внешнего поля и статической компоненты локального магнитного поля, обусловленного магнитными электронами. Члены гамильтониана, которыми мы пренебрегли, соответствуют быстро прецессирующим



компонентам электронного магнитного поля. В первом приближении магнитный момент ядра фтора не реагирует на эти компоненты благодаря своим гироскопическим свойствам. Статическое магнитное поле магнитных электронов имеет компоненты, как параллельные, так и перпендикулярные внешнему магнитному полю, каждая из которых пропорциональна значению  $S_z$ . В результате этого ядерная частота, определяемая формулой (4.61), имеет члены, включающие нулевую, первую и вторую степени  $S_z$ . Проводя измерения ДЭЯР на различных электронных линиях, можно получить более чем достаточную информацию для определения отдельно всех этих членов, даже если работать только с одной определенной величиной угла  $\theta$ .

Практически все точные измерения частот переходов ДЭЯР были сделаны при ориентации поля  $\mathbf{H}$  вдоль направления  $\langle 100 \rangle$ , когда все 8 ближайших соседних ядер фтора эквивалентны и имеют  $\cos^2 \theta = 1/3$ . Для подтверждения знака взаимодействия и общей формы гамильтониана (4.58) были проведены другие измерения при ориентации поля  $\mathbf{H}$  вдоль направления  $\langle 110 \rangle$ , когда для четырех ближайших соседних ядер  $\cos^2 \theta = 0$  и для четырех  $\cos^2 \theta = 2/3$ . Такой выбор направлений имеет следующие преимущества:

1) спектр ЭПР, состоящий из 84 линий, почти разрешается, поэтому каждая линия может быть идентифицирована путем насыщения;

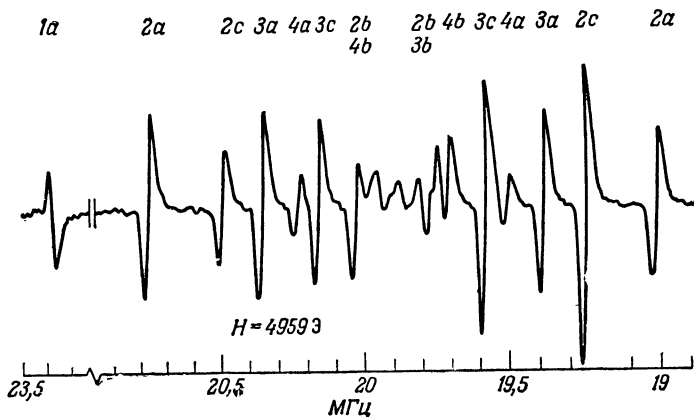
2) спектр ДЭЯР ядер фтора сильно упрощается благодаря высокой степени вырождения;

3) это вырождение дает возможность точно ориентировать кристалл, используя спектр ДЭЯР.

Было найдено, что при амплитуде поля, возбуждающего ядерный переход,  $H_1 \approx 0,1$  Э относительные интенсивности различных ближайших соседних переходов изменяются примерно в 50 раз с наилучшим отношением сигнал/шум порядка 60 при постоянной времени 1 с. Средняя ширина линии (около 40 кГц) с неразрешенным расщеплением может быть объяснена неточностью в ориентации кристалла около  $0,1^\circ$ . Анализ 37-линий спектра дал для ближайших соседних ядер фтора

$A_s = -2,23(1)$  МГц,  $A_p = +4,01(1)$  МГц (ближайшие соседи).

Знак  $A_p$  нельзя определить из измерений при ориентации поля  $\mathbf{H}$  вдоль направления  $\langle 100 \rangle$ , так как в этом случае  $(3\cos^2 \theta - 1) = 0$ , однако он определяется относительно знака  $g_I$  из измерений при ориентации поля  $\mathbf{H}$  вдоль направления  $\langle 110 \rangle$ . Аналогично знак  $A_s$  получается лишь относительно знака  $g_I$ , который положителен. Эти определения знаков возможны потому, что  $S > 1/2$  и знаки  $S_z$  известны благодаря методам, описанным в гл. 3. Значение  $A_p$  несколько меньше величины



Фиг. 4.12. Спектр ДЭЯР ядер фтора для  $Tm^{2+}$  в  $CaF_2$ .

ЭПР наблюдается на частоте 24 000 МГц в поле  $H=5000\text{Э}$ , ориентированном вдоль оси (111). Используется модуляция магнитного поля с частотой 115 кГц. Выходной сигнал после детектирования на этой частоте изменяется по мере того, как частота генератора (модулированного с частотой  $\sim 100$  Гц) линейно изменяется, проходя через частоты ядерных переходов в спектре ДЭЯР. После детектирования на частоте 115 кГц сигнал ЭПР усиливается, детектируется синхронным детектором, работающим на второй частоте модуляции порядка 100 Гц, и поступает через интегрирующий фильтр с постоянной времени 10 с на самопишущий потенциометр. По оси ординат записывается величина  $\delta^2\chi'/\delta\nu \delta H$ , равная производной по частоте от производной дисперсионного сигнала ЭПР  $\delta\chi'/\delta H$ . Линии, обозначенные цифрами 1, 2, 3, 4, возникают от ядер фтора в 1-, 2-, 3- и 4-й координационных сферах [7].

+5,7 МГц, вычисленной для точечных диполей. Это предполагает существование некоторой доли ковалентной связи, поскольку альтернативное объяснение уменьшения длины связи на 10% при замене иона  $Ca^{2+}$  на ион  $Eu^{2+}$ , по-видимому, невероятно.

Анализ 28 линий, обусловленных следующими за ближайшими соседними ядрами фтора, дал

$A_s = -7(5)$  кГц,  $A_p = +785(5)$  кГц (следующие за ближайшими соседями).

Эти величины согласуются в пределах точности измерений с величинами, вычисленными в первом порядке теории возмущений для случая чисто точечного дипольного взаимодействия, когда

$$A_s = 0, \quad A_p = A_d = +0,8 \text{ МГц.}$$

Методом ДЭЯР были также проведены измерения сверхтонкого взаимодействия ядер фтора с двумя ионами, имеющими электронную конфигурацию  $4f^{13}$  в  $CaF_2$ . Это ионы  $Tm^{2+}$  [7] и  $Yb^{3+}$  [27]. В каждом случае ион имеет кубическую симметрию. Основным состоянием является дублет  $\Gamma_7$  с изотропным  $g$ -фактором, близким к 3,45. Типичный спектр ДЭЯР показан на

фиг. 4.12, а результаты суммированы в табл. 4.4. Найдено, что взаимодействие иона  $Tm^{2+}$ , как и иона  $Eu^{2+}$ , с более удаленными оболочками ядер фтора согласуется в пределах экспериментальной ошибки с взаимодействием точечных диполей; оно сильнее для иона  $Tm^{2+}$ , чем для иона  $Eu^{2+}$ , в отношении их электронных  $g$ -факторов 3,45:2,00. Взаимодействие ионов с ближайшими соседними ядрами фтора не может быть представлено ни как взаимодействие точечных диполей, ни как чисто дипольное по характеру, так как обнаружена некоторая доля контактного взаимодействия. Знак взаимодействия не определяется для  $4f^{13}$ -ионов, у которых основное электронное состояние — дублет, однако предполагают, что как  $A_s$ , так и  $A_p$  положительны (экспериментально найдено, что эти константы имеют *одинаковый* знак), поскольку в противном случае разница между  $A_p$  и  $A_d$  (значение для точечных диполей) будет неправдоподобно большой.

ТАБЛИЦА 4.4

**Измерения сверхтонкого взаимодействия некоторых редкоземельных ионов в  $CaF_2$  с ядрами фтора методом ДЭЯР**

Действительные знаки определены экспериментально лишь для  $Eu^{2+}$ . Для других ионов найдено, что отношение  $A_s/A_p$  положительно.  $A_s$  и  $A_p$  — параметры, входящие в эффективный спиновый гамильтониан [формула (4.58)];  $A_d$  — значение, которое должен был бы иметь параметр  $A_p$  (при  $A_s=0$ ), если бы взаимодействие носило характер взаимодействия между двумя точечными диполями, размещенными в неискаженной решетке  $CaF_2$ .

Ион	Электронная конфигурация	Ближайшие соседние ядра фтора			Следующие за ближайшими соседние ядра фтора			Литература
		$A_s$ , МГц	$A_p$ , МГц	$A_d$ , МГц	$A_s$ , МГц	$A_p$ , МГц	$A_d$ , МГц	
$Eu^{2+}$	$4f^7$	-2,23(1)	+4,01(1)	+5,7	-0,007(5)	+0,785	+0,81	[6]
$Tm^{2+}$	$4f^{13}$	2,584(10)	12,283(10)	+9,8	0,010(10)	1,386(5)	+1,40	[7]
$Yb^{3+}$	$4f^{13}$	1,67(5)	17,57(5)	+9,8				[27]

Чтобы правильно сравнить недипольную часть взаимодействия для разных ионов, необходимо учесть тот факт, что взаимодействие в  $4f^{13}$ -ионах выражается через эффективный спин  $1/2$  для электронного состояния, которое не является состоянием истинного спина. Состояния дублета  $\Gamma_7$  (если пренебречь любой примесью состояний мультиплета  $J = 5/2$  к  $J = 7/2$ ) имеют вид

$$|\pm\rangle = \pm \sqrt{\frac{3}{4}} |J_z = \pm \frac{5}{2}\rangle \mp \frac{1}{2} |J_z = \mp \frac{3}{2}\rangle = \quad (4.62)$$

$$= \pm \sqrt{\frac{3}{4}} \left\{ \sqrt{\frac{6}{7}} |\pm 2, \pm\rangle + \sqrt{\frac{1}{7}} |\pm 3, \mp\rangle \right\} \mp \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{\frac{5}{7}} |\mp 1, \mp\rangle + \sqrt{\frac{2}{7}} |\pm 2, \pm\rangle \right\}, \quad (4.63)$$

где форма (4.68) записана в представлении  $|l_z, s_z\rangle$ . Отсюда можно удостовериться, что ожидаемые значения истинной спиновой компоненты  $s_z$  в двух состояниях дублета равны  $\pm 3/14$ , т. е. в  $7/3$  раз меньше ожидаемых значений эффективного спина. Таким образом, константы неточно-дипольной части сверхтонкого взаимодействия  $A_s$  и  $(A_p - A_d)$  для  $4f^{13}$ -ионов необходимо увеличить в  $7/3$  раз, прежде чем сравнивать их с соответствующими константами для иона  $\text{Eu}^{2+}$ . С учетом этого изменения изотропное взаимодействие оказывается больше для обоих  $4f^{13}$ -ионов по сравнению с ионом  $\text{Eu}^{2+}$ ; то же самое следует сказать и об измененном значении разности  $A_p - A_d$ . Знаки констант  $A_s$ , вероятно, различны, так же как и знаки разностей  $A_p - A_d$  (если предположить, что знаки всех констант  $A_s$  отрицательны, то результирующее значение  $A_p - A_d$  становится на порядок больше для ионов  $4f^{13}$  по сравнению с  $\text{Eu}^{2+}$ , хотя и того же знака). Довольно большое значение константы  $A_p$  для иона  $\text{Yb}^{3+}$  по сравнению с ионом  $\text{Tm}^{2+}$  (обе предполагаются положительными) может быть частично обусловлено более сильным точечным дипольным взаимодействием, если дополнительный заряд на ионе  $\text{Yb}^{3+}$  заметно притягивает ближайшие ионы  $\text{F}^-$ .

Лигандное сверхтонкое взаимодействие, рассмотренное в этом и следующем параграфах, по существу не отличается от взаимодействия донорного электрона в кремнии с ядерными моментами  $^{29}\text{Si}$  в решетке кремния (§ 4). Это можно увидеть из сравнения формул (4.22) и (4.58). Если магнитные электроны полностью локализованы на исходном ионе (или доноре), то взаимодействие с лигандным ядром должно быть чисто «точечно-дипольным», т. е. таким же, как для двух магнитных точечных диполей. Добавочное взаимодействие с лигандами обусловлено делокализацией магнитных электронов. В кремнии волновые функции электронов сильно размыты, поэтому возникающее сверхтонкое взаимодействие не уменьшается монотонно с расстоянием. В ионах элементов  $4f$ -группы существует связь лишь с ближайшими лигандными ионами, и степень электронного переноса обычно мала. В ионах элементов  $3d$ -группы электронный перенос больше и может не ограничиваться ближайшими лигандными соседями.

## § 10. Ширина линии ДЭЯР

Чтобы получить узкие линии ДЭЯР, значение  $\tau_2$ , истинного времени спин-спиновой релаксации, должно быть достаточно большим. В большинстве случаев это означает, что главной причиной уширения линии ЭПР должны быть неоднородности.

Тогда в идеальном случае насыщается один спиновый пакет шириной  $\Delta\omega \sim 1/\tau_2$  в центре электронного сверхтонкого перехода  $(M, m) \leftrightarrow (M-1, m)$ , и в ДЭЯР-переходах  $(M, m) \leftrightarrow \leftrightarrow (M, m \pm 1)$ ,  $(M-1, m) \leftrightarrow (M-1, m \pm 1)$  участвуют только спины этого пакета. Если  $\tau_2 \sim 10^{-5}$  с, то ширина линии ДЭЯР  $\Delta\nu_n = 1/(2\pi\tau_2)$  должна быть порядка 10 кГц. Практически идеальная ситуация достигается не всегда, и мы теперь рассмотрим три причины этого: неоднородное уширение, кросс-релаксацию внутри электронной спин-системы и спиновую диффузию внутри ядерной спин-системы.

### Неоднородное уширение

Если эффективный спин  $S \geq 1$ , то часто наблюдают уширение электронных переходов благодаря случайным вариациям кристаллического поля от узла к узлу. Энергию кванта ЭПР можно представить в виде

$$h\nu_e = g\beta H + g\beta \Delta H + (h\nu_e)_{TC} + (h\nu_e)_{CTC} + \quad (4.64)$$

$$+ \delta g\beta H + \delta (h\nu_e)_{TC} + \delta (h\nu_e)_{CTC}, \quad (4.65)$$

где  $\Delta H$  — случайная вариация локального поля, обусловленная магнитными дипольными моментами соседних ионов или ядер. Величины  $(h\nu_e)_{TC}$  и  $(h\nu_e)_{CTC}$  представляют собой энергетические вклады от членов гамильтониана, описывающих соответственно тонкую структуру, или «начальное расщепление» (§ 3—6 гл. 3), и сверхтонкую структуру. Случайные изменения кристаллического поля могут приводить к флуктуациям  $g$ -фактора тонких и сверхтонких расщеплений. Эти флуктуации описываются членами  $\delta g\beta H$ ,  $\delta (h\nu_e)_{TC}$  и  $\delta (h\nu_e)_{CTC}$ . Первый из них может существовать всегда, в то время как второй появляется, лишь если  $S \geq 1$ . Его влияние на спектр ЭПР, как следует из обсуждений в § 13 гл. 3, для спина  $S \geq 3/2$  заключается в том, что ширина линии центрального перехода  $M = +1/2 \leftrightarrow M = -1/2$  оказывается меньше, чем для крайних переходов, так как изменение параметров тонкой структуры влияет на положение центрального перехода лишь во втором порядке, а на положение крайних переходов в первом порядке теории возмущений.

В отсутствие эффектов случайного кристаллического поля при фиксированных значениях  $\nu_e$  и  $H$  условие резонанса удовлетворяется лишь при одном значении  $\Delta H$ ; если, с другой стороны, случайные кристаллические поля дают вклад в ширину линии, то даже при фиксированных значениях  $\nu_e$  и  $H$  член  $g\beta \Delta H$  и величины, входящие в формулу (4.65), могут изменяться случайным образом, не нарушая условия резонанса, пока их сумма остается постоянной. Однако, как было продемонстрировано в изящном эксперименте Лохера и Гешвинда

[28] по ДЭЯР  $^{61}\text{Ni}$  ( $I = 3/2$ ) в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , где ионы  $\text{Ni}^{2+}$  имеют эффективный спин  $S = 1$ , величины, входящие в формулу (4.65), не обязательно изменяются независимо друг от друга. Этот ион обладает аксиальной симметрией относительно оси  $z$ , и в случае магнитного поля, направленного вдоль этой оси, диагональные части спинового гамильтониана имеют вид

$$\mathcal{H} = g_{\parallel}\beta H S_z + D \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} + A_{\parallel} S_z I_z + P_{\parallel} \left\{ I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right\} - g_{\parallel}^{(I)}\beta H I_z. \quad (4.66)$$

Из условия электронного резонанса для перехода  $(M, m) \leftrightarrow (M-1, m)$

$$h\nu_e = |g_{\parallel}\beta H + D(2M-1) + A_{\parallel}m| \quad (4.67)$$

следует, что вариации  $\delta D$  параметра  $D$  вследствие флуктуации кристаллического поля должны быть скомпенсированы вариациями напряженности поля  $H$ , которые имеют разные знаки для двух разрешенных переходов. Величина  $(2M-1)$  для этих переходов имеет значение  $+1$  и  $-1$ . Таким образом, точки в пределах линии электронного резонанса связаны с различными значениями  $H$ , соответствующими разным значениям параметра  $D$ , как показано на фиг. 4.13.

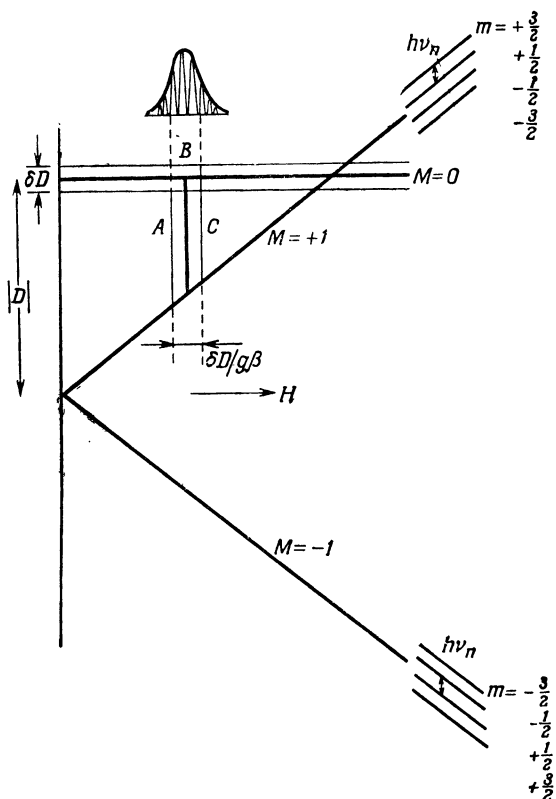
Переходы ДЭЯР  $(M, m) \leftrightarrow (M, m-1)$  соответствуют частотам

$$h\nu_n = |A_{\parallel}M + P_{\parallel}(2m-1) - g_{\parallel}^{(I)}\beta|. \quad (4.68)$$

Значения величин  $A_{\parallel}$ ,  $P_{\parallel}$ , а также  $g_{\parallel}^{(I)}$ , если имеется заметный вклад «псевдоядерного зеемановского взаимодействия», могут все изменяться в некотором смысле синхронно с изменением кристаллического поля и, следовательно, с изменением  $D$ . Фактически лишь вариаций  $A_{\parallel}$  имеют значение в этом случае. Лочер и Гешвинд показали, что по мере развертки  $H$  через электронные резонансные линии значение  $h\nu_n$  линейно изменялось согласно выражению

$$\delta(h\nu_n) = \left| \frac{\delta A_{\parallel}}{\delta H} M - g_{\parallel}^{(I)}\beta \right| \delta H, \quad (4.69)$$

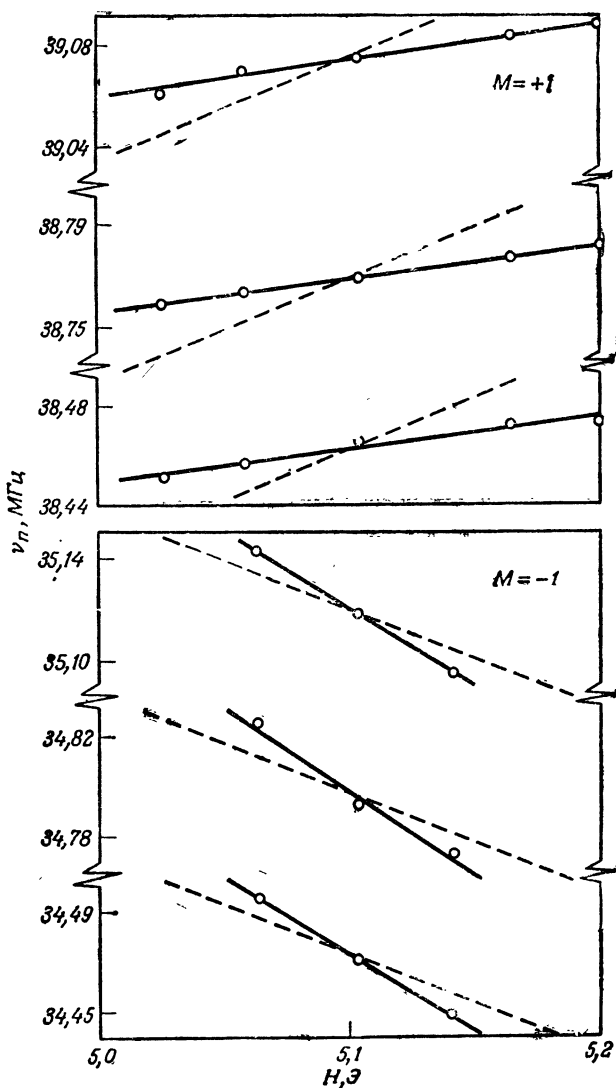
как показано на фиг. 4.14, а не пропорционально  $-g_{\parallel}^{(I)}\beta H$ . Фактические скорости изменения  $(\delta\nu_n/\delta H)$  частоты ДЭЯР-переходов оказались равными  $+0,13$  кГц/Э для  $M = +1$  и  $-0,65$  кГц/Э для  $M = -1$ , указывая на то, что первый член в (4.69) сравним по величине со вторым. Основное изменение  $A_{\parallel}$  вызвано изменениями орбитального вклада в сверхтонкое поле, который связан с остаточным непогашенным орбитальным моментом



Фиг. 4.13. Влияние неоднородности параметра тонкой структуры  $D$  для иона  $Ni^{2+}$  ( $S=1$ ) в  $Al_2O_3$ , описываемого спиновым гамильтонианом (4.66). Показаны переходы ДЭЯР (энергия кванта  $h\nu_n$ ) для изотопа  $^{61}Ni$  ( $I=3/2$ ) [28].

( $g_{\parallel} = 2,195$ ) и, следовательно, с параметром расщепления  $D$  через спин-орбитальное взаимодействие.

В некоторых случаях, например в случае ионов с наполовину заполненными оболочками, сверхтонкие взаимодействия обусловлены главным образом поляризацией остова и релятивистскими эффектами (см. § 7), которые, как следует ожидать, по существу не зависят от кристаллического поля. Таким образом, изменения кристаллического поля, которые влияют на параметры тонкой структуры, не будут влиять на параметры сверхтонкой структуры. Однако может еще быть некоторое неоднородное уширение линии ДЭЯР вследствие неоднородной ширины  $\Delta H$  линии электронного резонанса, так как частота ДЭЯР не зависит от  $H$ . В случае аксиальной симметрии и произвольной ориентации поля  $\mathbf{H}$  ширина линии ДЭЯР может



Фиг. 4.14. Зависимость частот  $\nu_n$  от поля для шести линий ДЭЯР  $^{61}\text{Ni}$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , наблюдаемых при ориентации поля  $\mathbf{H}$  параллельно оси  $c$  для линии ЭПР  $M = 0 \leftrightarrow M = +1$ .

Поле  $H$  изменяется в пределах широкой линии ЭПР при фиксированной частоте поля СВЧ. Точки и сплошные линии представляют экспериментальные результаты, пунктирные линии указывают, чего следовало бы ожидать, если бы параметр сверхтонкой структуры  $A_{\parallel}$  оставался постоянным в пределах линии. Заметим, что переходы ДЭЯР, соответствующие состояниям  $M = -1$ , также наблюдаются (хотя их интенсивность значительно меньше интенсивности переходов, соответствующих электронному состоянию  $M = +1$ ) при насыщении линии ЭПР  $M = +1 \leftrightarrow M = 0$  (см. § 11 этой главы) [28].



быть найдена дифференцированием выражения (4.5) по  $H$ , которое входит как в  $G_I$  [формула (3.55)], так и в  $G = g\beta H$ . Если поле  $\mathbf{H}$  ориентировано вдоль оси симметрии, то дифференцирование дает

$$\delta(h\nu_n) = \left| -g_{\parallel}^{(I)}\beta \Delta H + \left( \frac{A_{\perp}^2}{2h\nu_e} \right) \{S(S+1) - M^2 + M(2m-1)\} \frac{\Delta H}{H} \right|. \quad (4.70)$$

Это выражение имеет усложненную зависимость от  $M$  и  $m$ , но часто оказывается минимальным для перехода  $M = +1/2 \leftrightarrow \leftarrow M = -1/2$  просто потому, что величина  $\Delta H$  для линии электронного резонанса также является наименьшей для этого перехода.

Поскольку рассмотренные выше эффекты зависят от  $g^{(I)}$ , от постоянной магнитного сверхтонкого взаимодействия (как  $A$  или  $A^2$ ) и, возможно, также от параметра ядерного электрического квадрупольного взаимодействия, то вариации этих величин будут давать вклады в неоднородное уширение линии ДЭЯР, которые изменяются от изотопа к изотопу для одного и того же иона, если ядерные моменты изотопов различны. Могут возникать также изменения ширины в зависимости от  $m$  [уравнения (4.68) и (4.70)].

Мы завершим это обсуждение неоднородного уширения линий ДЭЯР, приведя некоторые численные значения. Лочер и Гешвинд [28] нашли из эксперимента на ядрах ионов  $^{61}\text{Ni}^{2+}$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что изменению  $H$  на 200 Э (от точки  $A$  к точке  $C$  на фиг. 4.13) соответствовало изменение сверхтонкого поля  $H_e$  порядка 130 Э. Так как полный орбитальный вклад в  $H_e$  оценен величиной 170 кЭ, то изменение сверхтонкого поля очень мало, хотя и легко измеримо. Это изменение поля соответствует изменению частоты примерно на 34 кГц, в то время как полуширина линии ДЭЯР на половине интенсивности  $2\delta\nu_n$  составляла 23 кГц.

Эффект, описанный выражением (4.70), может иногда быть весьма малым. Бейкер и Вильямс [15] в своих экспериментах по ДЭЯР в образцах  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{CaF}_2$  (§ 7) обнаружили ширины линий 7 и 8 кГц соответственно для изотопов  $^{153}\text{Eu}$  и  $^{151}\text{Eu}$ , ядерные моменты которых находятся в отношении 1:2,27. Кроме того, на крайних линиях электронного резонанса наблюдались линии ДЭЯР такой же ширины, как и на центральной линии  $M = +1/2 \leftrightarrow M = -1/2$ . Эти два факта указывают на то, что неоднородное уширение линий ДЭЯР в этом случае было очень незначительно. Заметим также, что в уравнении (4.70) второй член изменяется как  $\nu_e^{-2}$  или  $H^{-2}$  и его влияние можно уменьшить, если работать на более высокой частоте

электронного резонанса. Бессент и Хайес [7] нашли для  $^{169}\text{Tm}^{2+}$  в  $\text{CaF}_2$ , что ширина линии ДЭЯР уменьшается от 500 до 75 кГц при увеличении частоты ЭПР от 10 до 24 ГГц. Второй член в уравнении (4.70) более важен для этого случая вследствие большого значения  $A = 1100$  МГц (изотропная константа). Наблюдаемые ширины линий ДЭЯР оказываются равными  $\Delta H \sim \sim 30 \text{ Э}$ , что грубо соответствует скорее расщеплениям в линии ЭПР за счет сверхтонкого взаимодействия с ядрами фтора лигандов, чем ширине индивидуальных линий.

### *Кросс-релаксация внутри электронной спин-системы*

Кросс-релаксация возникает вследствие того, что некоторые два соседних иона, резонансные частоты которых совпадают, имеют возможность обменяться квантом энергии и взаимно изменить свою ориентацию — «флип-флоп»-переход. Если один ион подвергается действию возбуждающего электронный резонанс поля, выравнивающего заселенности двух частных уровней, тогда как второй ион принадлежит другому спиновому пакету, который не находится в резонансе, то кросс-релаксация частично переносит насыщение ко второму иону. Наоборот, если высокочастотное поле с ядерной частотой уменьшает насыщение (или просто изменяет заселенности уровней) второго иона, то этот эффект будет «чувствовать» также и первый ион, т. е. будет регистрироваться сигнал ДЭЯР первого иона.

В качестве примера рассмотрим систему с  $S = 1/2$ ,  $I = 1$  (фиг. 1.34), в которой насыщается сверхтонкая линия  $\Delta M = \pm 1$ ,  $m = +1$ . Обычно в таком эксперименте по ДЭЯР можно наблюдать лишь ядерные переходы с  $m = +1 \leftrightarrow m = 0$ . Однако если в системе одни ионы могут обмениваться ориентациями [что соответствует левому наклонному переходу (фиг. 1.34)]

$$\left(-\frac{1}{2}, +1\right) \leftrightarrow \left(+\frac{1}{2}, 0\right),$$

с другими, не подвергающимися насыщению, то будут изменяться не только заселенности уровня  $m = +1$  первого набора ионов, но и заселенности уровня  $m = 0$  второго набора ионов. В результате возбуждение ядерного перехода  $m = 0 \leftrightarrow m = -1$  во втором наборе ионов может проявиться как переход ДЭЯР при насыщении линии ЭПР  $m = +1$  первого набора ионов.

Вероятность появления таких кросс-релаксационных процессов значительно возрастает с увеличением концентрации парамагнитных ионов. В эксперименте по ДЭЯР на ионах  $^{59}\text{Co}^{2+}$  ( $I = 7/2$ ,  $S = 1/2$ ) и  $\text{MgO}$  Фрай и Левеллин [29] нашли, что при концентрации кобальта 0,1% наблюдается  $16/S = 28$  сильных ДЭЯР-переходов при насыщении каждой из 8 сверхтонких ли-

ний ЭПР. Увеличение концентрации кобальта- до 0,5% приводит к увеличению полного числа линий ДЭЯР примерно до 100. Характерно, что все 14 ДЭЯР-переходов  $M = \pm 1/2$ ,  $\Delta m = \pm 1$  наблюдались (с изменяющейся интенсивностью) при насыщении линии ЭПР  $(+1/2, -7/2) \leftrightarrow (-1/2, -7/2)$ . При еще больших концентрациях вероятность кросс-релаксации увеличивается не только вследствие сближения парамагнитных ионов в среднем, но также вследствие увеличения ширины линии ЭПР, так как в этом случае легче удовлетворить условиям взаимных опрокидываний электронных спинов, которые могут включать любой разрешенный переход, а не только рассмотренный выше. Очевидно, увеличение ширины линии не является чисто неоднородным по природе, и в результате уменьшается значение  $\tau_2$ , т. е. увеличивается ширина спин-пакета, приводя к увеличению ширины линии ДЭЯР.

#### *Кросс-релаксация в ядерной спин-системе*

Кроме взаимных опрокидываний электронных спинов могут существовать опрокидывания ядерных спинов. Вероятность таких ядерных переходов зависит от интенсивности ядерного спин-спинового взаимодействия и, очевидно, значительно меньше вероятности аналогичных электронных переходов. Особенно это справедливо для центральных ядер самих парамагнитных ионов, так как они находятся сравнительно далеко друг от друга в разбавленном кристалле. С другой стороны, если существует лигандная сверхтонкая структура, то обычно имеется ряд ядер одного сорта, находящихся на расстоянии примерно нескольких нанометров друг от друга. Например, в  $\text{CaF}_2$  ионы  $\text{F}^-$  расположены в узлах простой кубической решетки на расстоянии 0,27 нм друг от друга, а каждый ион  $\text{Ca}^{2+}$  окружен кубом из 8 ионов  $\text{F}^-$ , удаленных на расстояние 0,235 нм. Когда все ионы  $\text{F}^-$  эквивалентны, как в чистом  $\text{CaF}_2$ , спин-спиновое взаимодействие между ними приводит к среднеквадратичной ширине линии  $2\delta\nu_n$  ЯМР  $^{19}\text{F}$  в пределах от 12 до 29 кГц в зависимости от ориентации внешнего магнитного поля [30, 31], которая частично обусловлена процессами взаимного опрокидывания спинов. Поэтому мы можем ожидать, что ширина линии ДЭЯР лигандных ядер фтора в эксперименте, обсужденном в § 9 этой главы, будет такого же порядка. Из эксперимента по ЯМР  $^{19}\text{F}$  для случая ориентации поля  $\mathbf{H}$  вдоль оси  $\langle 110 \rangle$   $2\delta\nu_n = 20$  кГц. Бессент и Хайес [7] в эксперименте по ДЭЯР в образце  $\text{Tm}^{2+}$ :  $\text{CaF}_2$  нашли ширину ядерной линии лигандов  $\text{F}^-$  равной  $20 \pm 12$  кГц.

Хотя ширина линии ЯМР должна быть равна ширине линии ДЭЯР для более удаленных ионов фтора, имеющих ближайшими соседями такие же ионы фтора (как в чистом  $\text{CaF}_2$ ),

ширина линии ДЭЯР ионов  $F^-$ , смежных парамагнитному иону, может быть существенно другой. Это объясняется двумя причинами.

а) Такие ионы  $F^-$  находятся в сильном локальном поле, созданном парамагнитным ионом, которое в случае чисто дипольного взаимодействия по порядку величины равно  $\mu/r_3 \sim \sim 10^3 \text{ Э}$ , если  $S = 1/2$ ,  $g = 2$ , и может быть значительно больше. Следовательно, результирующее поле на ядрах  $F^-$  существенно отличается от поля на более удаленных ядрах и таким образом устраняется возможность взаимных спиновых опрокидываний. (Исключение составляет небольшое число ядер, находящихся в одинаковых полях.) Это должно привести к меньшей ширине линии ДЭЯР для ядер лигандов, соседних с парамагнитным ионом.

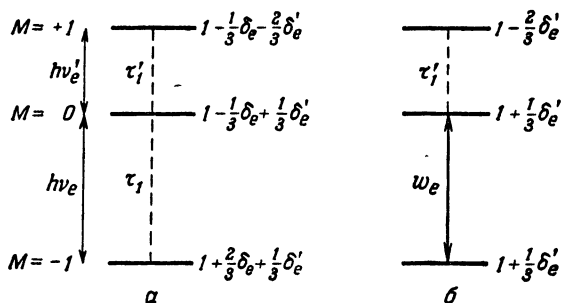
б) Однако ядра таких ионов  $F^-$  могут взаимодействовать с другими ядрами косвенно через парамагнитные ионы. Это взаимодействие имеет форму  $(I^i \cdot I^j)$  и описывается выражениями вида

$$\frac{\langle M, m^i | A_F S_+ I_-^i | M - 1, m^i + 1 \rangle \langle M - 1, m^i + 1 | A_F S_- I_+^i | M, m^i \rangle}{h\nu_e}, \quad (4.71)$$

откуда интенсивность его порядка  $A_F^2/(h\nu_e)$ . Если  $A_F \sim 10 \text{ МГц}$ ,  $\nu_e = 10 \text{ ГГц}$ , то постоянная взаимодействия имеет порядок  $10 \text{ кГц}$ . Она может быть значительно больше в случае больших значений  $S$  (например,  $S = 7/2$  для  $\text{Eu}^{2+}$ ). Косвенное взаимодействие приводит к увеличению ширины линии ДЭЯР. Так, оно объясняет наблюдавшееся значение ширины линии ДЭЯР ядер ионов  $F^-$  в  $\text{Eu}^{2+}:\text{CaF}_2$  порядка  $40 \text{ кГц}$  [6]. За более полным обсуждением эффектов таких взаимодействий следует обратиться к цитируемой статье.

## § 11. «Косвенное» наблюдение переходов ДЭЯР

Насыщение электронного перехода в случае иона с  $S = 1/2$  немедленно изменяет заселенности обоих электронных уровней. Если  $S \geq 1$ , то имеются три или более электронных уровней, но поле СВЧ непосредственно влияет лишь на два уровня, если только случайно не совпадают резонансные частоты для нескольких переходов. Тем не менее релаксация происходит между всеми уровнями одного иона со скоростью порядка  $1/\tau_1$ , поэтому заселенности всех уровней косвенно возмущаются насыщающим полем спустя промежуток времени порядка  $\tau_1$ . Этот процесс для  $S = 1$  иллюстрируется на фиг. 4.15, где показаны два разрешенных перехода с частотами  $\nu_e$  и  $\nu'_e$ . Если насы-



Фиг. 4.15. Заселенности уровней электронной спин-системы с  $S = 1$ .

$a$  — заселенности уровней при термодинамическом равновесии, соответствующие их неэквидистантному расположению с энергетическими интервалами  $\delta_e = (h\nu_e/kT) > \delta'_e = (h\nu'_e/kT)$ ;  $b$  — заселенности уровней при насыщении нижнего перехода  $h\nu_e$ . Заселенность верхнего уровня также изменяется благодаря релаксационному процессу, имеющему время релаксации  $\tau'_1$ .

щается один сверхтонкий переход  $M = 0 \leftrightarrow M = -1$ ,  $I_z = m$ , то благодаря релаксации между уровнями  $M = 0$  и  $M = -1$  со временем  $\tau_1$  изменяется заселенность состояния  $M = +1$ ,  $m$ . Заселенности других ядерных уровней, соответствующих  $M = +1$ , зависят, с другой стороны, от других релаксационных процессов, которые обычно менее эффективны. Наоборот, из этого следует, что высокочастотное поле, возбуждающее ядерные переходы в пределах состояний  $M = +1$ , может изменить заселенности уровней, соответствующих  $M = 0$ ,  $M = -1$ , и таким образом может обеспечить наблюдение сигнала ДЭЯР при насыщении электронного перехода  $M = 0 \leftrightarrow M = -1$ . Три нижних ДЭЯР-перехода, показанных на фиг. 4.14, протектированы «косвенно» рассмотренным выше образом. Они принадлежат электронному состоянию  $M = -1$ , а наблюдаются при насыщении электронного перехода  $M = +1 \leftrightarrow M = 0$ . Возможность «косвенного» наблюдения ДЭЯР-переходов обусловлена перераспределением заселенностей уровней одного парамагнитного иона в результате процессов спин-решеточной релаксации.

В § 10 мы уже упоминали, каким образом процессы кросс-релаксации, обусловленные спин-спиновыми взаимодействиями в электронной спин-системе, могут позволить косвенно наблюдать ДЭЯР-переходы в системе ионов с  $S = 1/2$ . Такие эффекты одинаково возможны и в системе ионов с  $S \geq 1$ . Обсудим теперь аналогичные эффекты, возникающие вследствие кросс-релаксации в пределах ядерной спин-системы,

Если мы имеем систему одинаковых спинов, заселенности уровней которой в одной точке образца отличаются от заселенностей в других точках, то процесс опрокидывания спинов будет стремиться выровнять разности заселенностей по всему образцу. Этот процесс известен под названием «спиновой диффузии». По существу он создает однородную «спиновую температуру» по всему образцу, и без него концепция «спиновой температуры» была бы термодинамически бессмысленной или по крайней мере тривиальной, как в случае одиночного спина. Процесс «спиновой диффузии» особенно важен в методах динамической поляризации ядер лигандов (§ 12 гл. 1). Благодаря спиновой диффузии происходит постепенный перенос поляризации от лигандных ядер, соседних с парамагнитным ионом, к более удаленным ядрам. Ядра, находящиеся вблизи парамагнитного иона, поляризуются через их взаимодействие с ионом, когда приложено сильное поле СВЧ с частотой электронного резонанса. (Конечно, существует барьер процесса диффузии для ближайших лигандных ядер, поскольку они находятся в различных локальных полях вследствие их близости к парамагнитному иону и, таким образом, имеют иную резонансную частоту, чем более удаленные лигандные ядра.) Процесс поляризации более удаленных ядер включает поток энергии от парамагнитного иона, источником которого должно быть осциллирующее поле с частотой электронного резонанса. Поэтому интенсивность электронного резонанса может быть чувствительна к разности заселенностей удаленных ядер (количество которых велико). Отсюда возникает возможность проведения экспериментов по ДЭЯР на этих ядрах. Очевидно, что процесс такого «ДЭЯР на удаленных ядрах» тесно связан с процессом динамической поляризации ядер, как и следует ожидать из аналогичных вычислений, приведенных в § 12 и 13 гл. 1. Он также связан с тем, что главными агентами релаксации ядерных спинов в твердом теле очень часто являются парамагнитные ионы, которые находятся в значительно более тесном контакте с решеткой, чем ядерная спин-система.

Изучение «ДЭЯР на удаленных ядрах» было проведено на системе  $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  (рубин) [32]. По существу авторы исследования нашли, что

а) сигнал электронного резонанса имеет довольно сложное поведение; при действии высокочастотного резонансного поля на систему ядер  $^{27}\text{Al}$  ( $I = 5/2$ ) сигнал дисперсии ( $\chi'$ ) уменьшается в точках, отстоящих от центра линии электронного резонанса, тогда как сигнал поглощения ( $\chi''$ ) увеличивается в этих точках;

б) такие эффекты наблюдаются, когда частота высокочастотного поля совпадает с частотой ядерного резонанса ядер

алюминия, настолько удаленных от парамагнитного иона, что для них отсутствует сдвиг резонансной частоты за счет взаимодействия с магнитным полем иона  $\text{Cr}^{3+}$ ;

в) время восстановления сигнала электронного резонанса после выключения высокочастотного поля было сравнимо с временем ядерной спин-решеточной релаксации ( $\sim 10$  с), тогда как механизмы ДЭЯР, рассмотренные в § 5 и 6, должны приводить к времени восстановления порядка времени электронной спин-решеточной релаксации  $\tau_1 \sim 0,1$  с.

Авторы пришли к заключению, что поляризация удаленных ядер алюминия описывается членами вида  $S_{\pm}I_{\pm}$ ,  $S_{\pm}I_{\mp}$  в гамильтониане взаимодействия их с парамагнитными ионами (этот механизм поляризации обсуждается в конце § 12 гл. 1). Поляризация эффективна, когда частота насыщения поля СВЧ находится сбоку от центральной частоты ЭПР. Деполяризация ядер алюминия происходит при включении высокочастотного поля с частотой их ЯМР, и наоборот, это влияет на сигнал ЭПР на крыльях линии, но не в центре, т. е. в тех точках линии ЭПР по шкале частот, где действие поля СВЧ приводит к динамической поляризации ядер (фиг. 1.39).

## § 12. Выводы

В заключение перечислим важнейшие достоинства ДЭЯР.

а) *Высокая чувствительность.* ЯМР-переходы наблюдаются по их влиянию на сигнал ЭПР. Во многих случаях происходит значительное увеличение вероятности ядерных переходов вследствие «раскачивания» сверхтонкого поля внешним осциллирующим полем с частотой ядерного перехода.

б) *Прямое измерение сверхтонких частот с большой точностью.* В случае неоднородно уширенных линий ЭПР ширина линии ДЭЯР обычно расположена в диапазоне 10—50 кГц, поэтому частоты ДЭЯР даже порядка  $10^3$  МГц могут быть измерены с точностью до нескольких килогерц. Эта точность позволяет наблюдать эффекты высших порядков в сверхтонкой структуре спектра парамагнитного иона, обусловленной взаимодействием иона с его собственным ядром, а также с ядрами лигандов благодаря электронному переносу или связи с ионами лигандов.

Однако в твердых телах ядерное зеемановское взаимодействие может быть сильно изменено «псевдоядерным зеемановским эффектом». Таким образом, значение  $g_I$  часто невозможно определить с точностью, доступной методу тройного резонанса в атомных пучках, где поправки меньше и могут быть вычислены более точно.

в) Возможны по крайней мере три механизма процессов ДЭЯР — «сдвиг спиновых пакетов» (§ 4), изменение скорости спин-решеточной релаксации (§ 6) и «ДЭЯР на удаленных ядрах» (§ 10).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bleaney B., Scovil H. E. D., Trenam R. S., Proc. Roy. Soc., A223, 15 (1954).
2. Feher G., Phys. Rev., 103, 834 (1956).
3. Halford D., Phys. Rev., 127, 1940 (1962).
4. Cook R. J., Whiffen D. H., Proc. Phys. Soc., 84, 845 (1964).
5. Cook R. J., Whiffen D. H., Journ. Chem. Phys., 43, 2908 (1965).
6. Baker J. M., Hurrell J. P., Proc. Phys. Soc., 82, 742 (1963).
7. Bessent R. G., Hayes W., Proc. Roy. Soc., A285, 430 (1965).
8. Davies E. R., Hurrell J. P., Journ. Sci. Inst. (Journ. Phys. E.), 1, 847 (1968).
9. Lewis H. R., Sabisky E. S., Phys. Rev., 130, 1370 (1963).
10. Feher G., Phys. Rev., 114, 1219 (1959). (См. перевод в сб. «Электронный спиновый резонанс в полупроводниках», ред. Н. А. Пенин, ИЛ, 1962).
11. Eisinger J., Feher G., Phys. Rev., 109, 1172 (1958).
12. Feher G., Gere E. A., Phys. Rev., 114, 1245 (1959). (См. перевод в сб. «Электронный спиновый резонанс в полупроводниках», ред. Н. А. Пенин, ИЛ, 1962).
13. Abragam A., Phys. Rev., 98, 1729 (1955).
14. Jeffries C. D., Phys. Rev., 117, 1056 (1960).
15. Baker J. M., Williams F. I. B., Proc. Roy. Soc., A267, 283 (1962).
16. Sandars P. G. H., Woodgate G. K., Proc. Roy. Soc., A257, 269 (1960).
17. Evans L., Sandars P. G. H., Woodgate G. K., Proc. Roy. Soc., A289, 114 (1965).
18. Pichanick F. M., Sandars P. G. H., Woodgate G. K., Proc. Roy. Soc., A257, 277 (1960).
19. Sandars P. G. H., Beck J., Proc. Roy. Soc., A289, 97 (1966).
20. Bordarier Y., Judd B. R., Klapisch M., Proc. Roy. Soc., A289, 81 (1966).
21. Müller W., Steudel A., Walther H., Zs. Phys., 183, 303 (1965).
22. Judd B. R., Proc. Roy. Soc., A251, 134 (1959).
23. Bleaney B., Proceedings of The Third Quantum Electronics Conference, Dunod, Paris, 1964.
24. Smith K. F., Unsworth P. J., Proc. Phys. Soc., 86, 1249 (1965).
25. Spalding I. J., Proc. Phys. Soc., 81, 156 (1963).
26. Edmonds D. T., Phys. Rev. Lett., 10, 129 (1963).
27. Ranon U., Hyde J. S., Phys. Rev., 141, 259 (1966).
28. Locher P. R., Geschwind S., Phys. Rev. Lett., 11, 333 (1963).
29. Fry D. J. I., Llewellyn P. M., Proc. Roy. Soc., A266, 84 (1962).
30. Van Vleck J. H., Phys. Rev., 74, 1168 (1948).
31. Pake G. E., Purcell E. M., Phys. Rev., 74, 1184 (1948).
32. Lambe J., Laurance N., McIrvine E. C., Terhune R. W., Phys. Rev., 122, 1161 (1961).



# ГЛАВА

## 5

### ГРУППА ЛАНТАНИДОВ (4f)

Семейство редких земель, или «лантанидов», образует особую группу элементов, химические свойства которых очень сходны. Валентность их обычно равна 3; редко встречающиеся значения 2 и 4 имеют место главным образом для тех ионов, оболочки которых становятся при этом либо пустыми, либо заполненными наполовину, либо полностью заполненными. Существенная особенность группы лантанидов состоит в заполнении 4f-оболочки; лишь в некоторых исключительных случаях электрон охотнее входит в 5d-оболочку. Замкнутые электронные оболочки соответствуют атомному остову ксенона  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ ; в этом состоянии находятся ионы  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$ . В последующих ионах электроны постепенно заполняют 4f-оболочку; заполненной 4f-оболочкой (14 электронов) обладают ионы  $\text{Yb}^{2+}$  и  $\text{Lu}^{3+}$ . В табл. 5.1 приведены данные об основной конфигурации трехзарядных ионов.

Удивительная особенность лантанидов состоит в том, что большая часть их соединений дает узкие линии оптических спектров, особенно при низких температурах. Благодаря этому с помощью спектроскопии высокого разрешения было получено много детальной информации как об основном, так и о возбужденном состоянии ионов. Обширное обсуждение теории спектроскопических свойств дано в монографии Вайборна [3]; многое из этой теории имеет отношение к свойствам парамагнитного резонанса, которым посвящена данная глава.

#### § 1. Соединения лантанидов

Ионы лантанидов входят во многие химические соединения, но мы ограничимся обсуждением лишь нескольких типов соединений, в которых локальная симметрия не ниже аксиальной

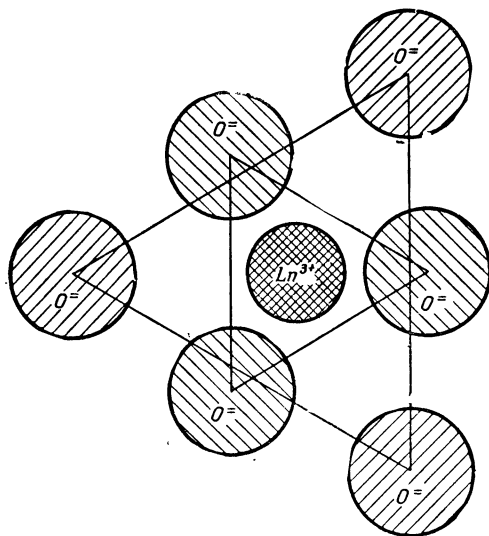
и в которых был изучен длинный ряд ионов лантанидов. Первыми из таких соединений являются этилсульфаты лантанидов  $\text{Ln}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , которые были изучены рентгенографически вначале Кетеларом [4] и позднее Фитцватером и Рундле [5], исследовавшими соединения празеодима, эрбия и иттрия.

ТАБЛИЦА 5.1

Ионные радиусы [1] и значения  $\langle r^2 \rangle$ ,  $\langle r^4 \rangle$  и  $\langle r^6 \rangle$  [2]

$Z$	Ион	Состояние	Ионный радиус, нм	$\langle r^2 \rangle$ , ат. ед.	$\langle r^4 \rangle$ , ат. ед.	$\langle r^6 \rangle$ , ат. ед.
57	$\text{La}^{3+}$	$4f^0$	0,115			
58	$\text{Ce}^{3+}$	$4f^1$	0,102	1,200	3,455	21,226
59	$\text{Pr}^{3+}$	$4f^2$	0,100	1,086	2,822	15,726
60	$\text{Nd}^{3+}$	$4f^3$	0,099	1,001	2,401	12,396
61	$\text{Pm}^{3+}$	$4f^4$	0,098			
62	$\text{Sm}^{3+}$	$4f^5$	0,097	0,883	1,897	8,775
63	$\text{Eu}^{3+}$	$4f^6$	0,097			
64	$\text{Gd}^{3+}$	$4f^7$	0,097	0,785	1,515	6,281
65	$\text{Tb}^{3+}$	$4f^8$	0,100			
66	$\text{Dy}^{3+}$	$4f^9$	0,099	0,726	1,322	5,102
67	$\text{Ho}^{3+}$	$4f^{10}$	0,097			
68	$\text{Er}^{3+}$	$4f^{11}$	0,096	0,666	1,126	3,978
69	$\text{Tm}^{3+}$	$4f^{12}$	0,095			
70	$\text{Yb}^{3+}$	$4f^{13}$	0,094	0,613	0,960	3,104
71	$\text{Lu}^{3+}$	$4f^{14}$	0,093			
63	$\text{Eu}^{2+}$	$4f^7$		0,938	2,273	11,670

Фитцватер и Рундле показали, что все тяжелые атомы относятся к пространственной группе  $P63/m$  и что, вероятно, позиции атомов водорода также соответствуют этой пространственной группе. Точечная симметрия окружения иона лантанида есть  $C_{3h}$ . Этот ион имеет ближайшими соседями девять молекул воды; шесть из них образуют треугольную призму, причем три молекулы расположены выше, а три — ниже зеркальной плоскости, содержащей три оставшиеся молекулы воды и ион лантанида (фиг. 5.1). В соединении эрбия расстояния  $\text{Er} - \text{O}$  в призме составляют 0,237 нм, а остальные три расстояния равны 0,252 нм. Если учитывать только ближайшие к редкоземельному иону ионы кислорода, то симметрия его окружения есть почти  $D_{3h}$ . Эта структура имеет вертикальную ось симметрии третьего порядка; если бы симметрия была точно  $D_{3h}$ , то кроме этого имелись бы горизонтальная и вертикальные плоскости симметрии. Соединения всех редкоземельных элементов



Фиг. 5.1. Структура двойной треугольной призмы, образуемой в этилсульфатах лантанидов ионами кислорода кристаллизационной воды (кристаллографическая ось  $c$  перпендикулярна плоскости фигуры).

Ион  $\text{Ln}^{3+}$  находится в начале координат  $R, \theta, \phi$ , в той же плоскости расположены три иона  $\text{O}^{2-}$  с координатами  $(0,252 \text{ нм}, \pi/2, \phi = (2n + 1)\pi/3)$ ; шесть ионов  $\text{O}^{2-}$  (выше и ниже) имеют координаты  $(0,237 \text{ нм}, \theta, \phi = 2n\pi/3)$  и  $(0,237 \text{ нм}, \pi - \theta, \phi = 2n\pi/3)$  с углом  $\theta$ , приблизительно равным  $40^\circ$ . Значения  $R$  и  $\theta$  слабо изменяются от одного иона лантанида к другому; здесь  $R$  даны для  $\text{Er}^{3+}$ . Радиусы кружков, изображающих ионы, представлены в половинном масштабе по сравнению с межионными расстояниями.

и иттрия изоморфны. Поскольку ионный радиус  $\text{Y}^{3+}$  равен  $0,093 \text{ нм}$ , то, вероятно, этилсульфат иттрия является для ионов второй половины группы (табл. 5.1) лучшим разбавителем, чем этилсульфат лантана.

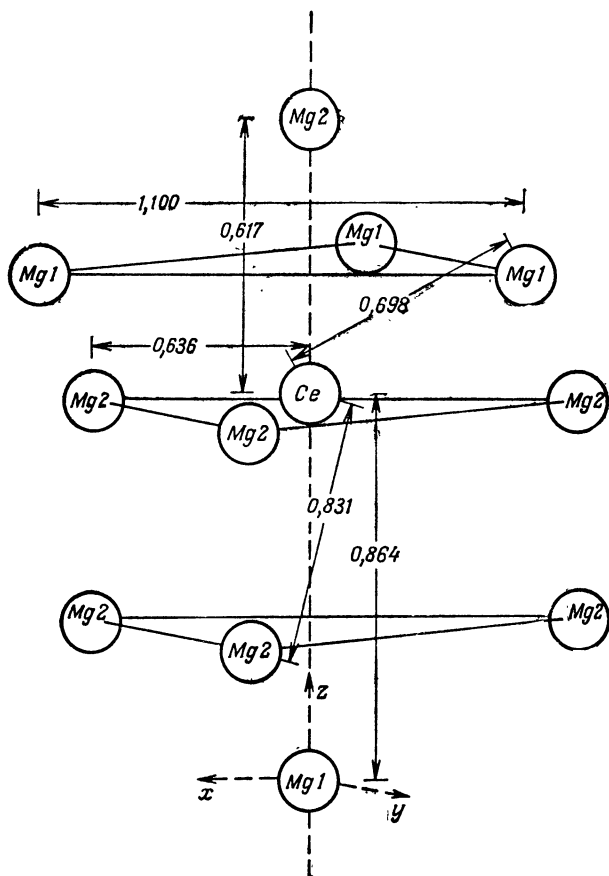
Второй ряд соединений, очень сходных с этилсульфатами по результатам парамагнитного резонанса, образуют безводные трихлориды типа  $\text{LaCl}_3$ , который кристаллизуется в структуре с пространственной симметрией  $C63/m$  [6]; точечная симметрия окружения иона  $\text{La}^{3+}$  есть  $C_{3h}$ . Ближайшими соседями иона  $\text{La}^{3+}$  являются девять примерно равноудаленных ионов хлора. Три иона хлора лежат в одной плоскости с  $\text{La}^{3+}$  на расстоянии  $0,297 \text{ нм}$  от него; шесть остальных расположены на расстоянии  $0,299 \text{ нм}$  от иона  $\text{La}^{3+}$ , причем три из них лежат в параллельной плоскости выше, а три — в параллельной плоскости ниже иона  $\text{La}^{3+}$ . Все ионы редкоземельного ряда, вводимые в  $\text{LaCl}_3$  в качестве примеси, не изменяют структуру этого соединения, но большая часть неразбавленных безводных трихлоридов более тяжелых ионов имеет отличную структуру, подобную структуре

$YCl_3$ . Безводные бромиды и йодиды образуют похожие группы соединений, но они менее изучены резонансным методом.

Третий ряд с несколько отличной симметрией образуют двойные нитраты типа  $Lp_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$ . Это ромбоэдрические кристаллы с пространственной группой  $R\bar{3}$ . Гексагональная ячейка с параметрами  $a = 1,1004(6)$  нм и  $c = 2,4592(12)$  нм (значения для соли церия) содержит три формульных единицы. Залкин, Форрестер и Темплтон [7] провели детальные рентгенографические исследования двойных нитратов. Показано, что ион лантанида окружен двенадцатью атомами кислорода, расстояния до которых составляют в среднем 0,264 нм; эти атомы, принадлежащие шести ионам  $(NO_3)^-$ , расположены в углах искаженного икосаэдра. Атомы Mg занимают два неэквивалентных положения; в каждом положении они окружены шестью молекулами воды, причем атомы кислорода расположены в углах октаэдра и среднее расстояние Mg—O составляет 0,207 нм. Обычно разбавителем является лантан (иттрий не входит в эту решетку); вместо лантана может быть использован висмут, но кристаллы с ним не обладают химической стойкостью. Магний может быть замещен цинком или ионом  $3d$ -группы.

Рентгенографический анализ подтверждает предположения о структуре двойных нитратов, сделанные на основе изучения парамагнитного резонанса. В частности, Джадд [8] обнаружил, что кристаллическое поле имеет симметрию, близкую к икосаэдрической. Наличие двух типов положений для  $3d$ -ионов с относительным содержанием примерно 2:1 было установлено Тренамом [9]; спектры этих ионов указывали на октаэдрическую конфигурацию их окружения. В соли меди Блини, Бауэрс и Тренам [10] обнаружили, что ширина линии в дейтерированном соединении уменьшалась; это указывало на то, что лигандами меди являются молекулы воды. В то же время небольшая ширина линии редкоземельного иона свидетельствовала о том, что его непосредственными соседями являются преимущественно группы  $NO_3$  [11]. Залкин, Форрестер и Темплтон [7] установили, что симметрия окружения иона церия есть  $C_3$ , но в основном данные оптической спектроскопии и магнитного резонанса были интерпретированы в предположении симметрии  $C_{3v}$  (см., однако, работу [12]).

На фиг. 5.2 схематически изображено расположение ближайших ионов магния вокруг иона церия. Ближайшие ионы церия расположены: три на расстоянии 0,856 нм и три на расстоянии 0,859 нм; таким образом, это соединение магнитно очень разбавлено и очень удобно для магнитного охлаждения адиабатическим размагничиванием. Если ионы магния заменить парамагнитными ионами  $3d$ -группы, то, как видно из фиг. 5.2,



Фиг. 5.2. Расположение ионов магния (расстояния в нанометрах) относительно иона церия в церий-магниевом нитрате [7].

соединение становится не слишком разбавленным. Ближайшими соседями Mg(1) являются шесть ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , расположенные на расстоянии 0,698 нм, и шесть ионов Mg(2), расположенные на расстоянии 0,715 нм, а ближайшие соседи Mg(2) — другие ионы Mg(2), лежащие на расстоянии всего лишь 0,499 нм.

В двойных нитратах, этилсульфатах и трихлоридах редкоземельный ион занимает в единичной ячейке только одно положение с осью симметрии третьего или шестого порядка. Этилсульфаты также магнитно разбавлены, ближайшие редкоземельные ионы разделены расстоянием 0,71 нм вдоль оси  $c$ . В трихлоридах ближайшие редкоземельные ионы тоже распо-

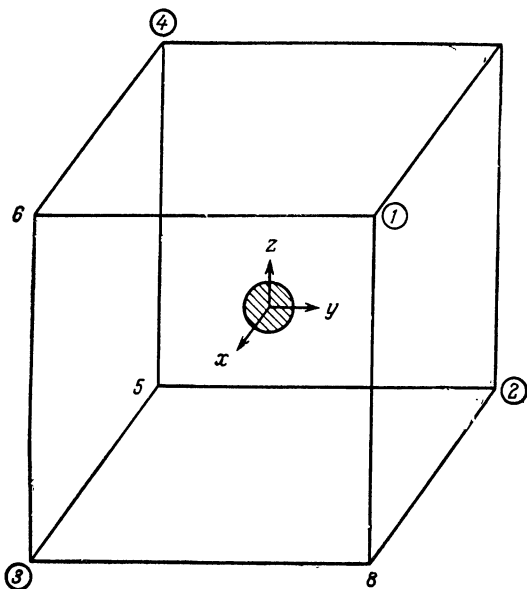
ложены вдоль оси  $c$ , но расстояние между ними намного меньше (0,43 нм).

Были исследованы две другие группы соединений, в которых можно было ожидать тригональную симметрию окружения иона лантана: это  $\text{LaF}_3$  — довольно концентрированное соединение — и очень разбавленный по сравнению с ним гексаантипиринийодид лантана  $\text{La}(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2)_6\text{I}_3$  [13, 14], легированные различными редкоземельными ионами. Исследования парамагнитного резонанса установили большие сложности в кристаллической структуре этих соединений, в том числе фазовые переходы при низких температурах, и мы их в дальнейшем обсуждать не будем.

Как для  $4f$ -, так и для  $3d$ -ионов были использованы в качестве матриц соединения  $\text{CaWO}_4$  и изоморфное ему  $\text{SrWO}_4$ . Эти кристаллы имеют тетрагональную симметрию [15], пространственную группу  $I4_1/a$ , параметры решетки для соли кальция:  $a = 0,5243$  нм,  $c = 1,1376$  нм. Точечная группа симметрии иона кальция есть  $S_4$ ; ион кальция занимает в единичной ячейке два положения, но эти положения связаны отражением в плоскости  $\{001\}$  и поэтому магнитно эквивалентны. Ионы  $\text{Ca}^{2+}$  замещаются и двух- и трехвалентными ионами с сохранением симметрии четвертого порядка относительно оси  $c$ , если в последнем случае компенсация заряда происходит на удаленных узлах. Ближайшее окружение иона кальция составляют восемь ионов кислорода, удаленные от него на расстояние 0,246 нм, тогда как вольфрам имеет тетраэдрическое окружение с тетрагональным искажением.

Были проведены также исследования парамагнитного резонанса редкоземельных ионов в кристаллических полях октаэдрической или кубической симметрии. Кристаллическое поле октаэдрической симметрии реализуется в соединениях  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$ ; оба эти соединения образуют кристаллы типа  $\text{NaCl}$  (пространственная группа  $O_h^5$ ) с постоянными решетки 0,4203 и 0,4797 нм соответственно. Катион лежит в центре правильного октаэдра, образованного шестью ионами  $\text{O}^{2-}$ , и трехзарядные редкоземельные ионы могут быть введены вместо катионов как примеси малой концентрации. Наблюдаемый спектр трехзарядных ионов имеет кубическую симметрию; следовательно, компенсация заряда должна иметь место на удаленных узлах. Могут быть введены также двухвалентные ионы, такие, как  $\text{Eu}^{2+}$ ; неразбавленные соединения  $\text{EuO}$ ,  $\text{EuS}$ ,  $\text{EuSe}$ ,  $\text{EuTe}$  имеют ту же структуру.

Трехзарядными редкоземельными ионами могут быть легированы соединения  $\text{CdF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  и  $\text{SrCl}_2$ ; эти кристаллы также принадлежат пространственной группе  $O_h^5$  с постоянными решетки, указанными на фиг. 5.3. Эту структуру



Фиг. 5.3. Кристаллическая структура  $\text{CaF}_2$  и изоморфных соединений.

Ион  $\text{Ca}^{2+}$  находится в центре куба, образованного восемью ионами  $\text{F}^-$ , оси  $x$ ,  $y$ ,  $z$  являются кубическими осями четвертого порядка. Постоянные решеток равны удвоенной длине ребра куба на этой диаграмме и составляют:  $\text{CdF}_2$ —0,540 нм,  $\text{SrF}_2$ —0,586 нм,  $\text{SrCl}_2$ —0,700 нм,  $\text{CaF}_2$ —0,545 нм,  $\text{BaF}_2$ —0,619 нм. Цифрами от 1 до 4 и от 5 до 8 пронумерованы вершины двух тетраэдров, составляющих куб.

можно рассматривать как простую последовательность кубов, образованных ионами фтора, с ионами кальция, находящимися в центре каждого второго куба. Каждый ион кальция расположен в центре куба из восьми ионов фтора (фиг. 5.3) с расстоянием  $\text{Ca}-\text{F}$ , равным 0,236 нм; редкоземельные ионы замещают кальций. Трехвалентные ионы наблюдаются с кубической, тетрагональной и тригональной симметрией. В первом случае компенсация заряда должна происходить на удаленных узлах; во втором случае избыточный ион  $\text{F}^-$  занимает ближайшее вакантное междоузлие; а третьем предполагается, что место иона  $\text{F}^-$  в одной из вершин куба, окружающего редкоземельный ион, занимает ион  $\text{O}^{2-}$  (могут реализоваться и другие возможности). В  $\text{CaF}_2$  наблюдали также большое количество двухвалентных редкоземельных ионов, либо внедренных естественным путем ( $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{2+}$ ), либо полученных облучением.

Другими кристаллами с той же структурой являются  $\text{ThO}_2$  и  $\text{CeO}_2$ ; в них катионы четырехвалентны, а анионы двухвалентны. Постоянные решеток равны соответственно 0,559 и 0,541 нм. Оба кристалла выращиваются как с четырехвалент-

ными ионами лантанидов (такими, как  $Tb^{4+}$ ), так и (чаще) с трехвалентными; спектры парамагнитного резонанса свидетельствуют о кубической симметрии кристаллического поля.

## § 2. Свободные ионы

Вне атомного остова ксенона электроны в редкоземельных ионах почти все занимают либо  $4f$ -, либо  $6s$ -оболочку. Трехвалентные ионы имеют конфигурацию  $4f^n$ , где  $n = Z - 57$  и  $Z$  — атомный номер лантанида. Двухвалентные ионы имеют конфигурацию  $4f^{n+1}$ , а нейтральные атомы —  $4f^{n+1}6s^2$ ; исключение составляют нейтральные атомы  $LaI$  и  $GdI$  с конфигурациями  $5d6s^2$  и  $4f^75d6s^2$  соответственно. Поскольку  $6s^2$  — замкнутая оболочка, спектроскопические основные состояния атомов и двухвалентных ионов одинаковы. Немногочисленные четырехвалентные ионы имеют конфигурацию  $4f^{n-1}$ . Таким образом, почти во всех случаях, с которыми мы будем иметь дело, магнитные свойства определяются числом электронов в  $f$ -оболочке. Связь между электронами близка к  $LS$ -типу, при котором основное состояние определяется правилами Хунда. Суще-

ТАБЛИЦА 5.2

Уровни энергии ( $см^{-1}$ ) основного мультиплета  ${}^7F$  конфигурации  $4f^6$   
( $L = 3, S = 3, J = 0, \dots, 6$ )

$J$	SmI (свободный атом)			Sm <sup>2+</sup>		Eu <sup>3+</sup>	
	чистая $LS$ -связь	с поправкой	эксперимент	в SrF <sub>2</sub>	Sm <sup>2+</sup> (вычисл.)	в этилсульфате европия	Eu <sup>3+</sup> (вычисл.)
6	3724	4021	4021	( )	3981	5000	5022
5	2660	3127	3125	(3100)	3099	3920	3921
4	1773	2275	2273	(2300)	2257	2880	2866
3	1064	1490	1490	1506	1481	1911	1888
2	532	812	812	805	808	1046	1063
1	177	291	293	263	291	376	374
0	0	0	0	0	0	0	0

Первые три столбца относятся к SmI: первые два вычислены Конвеем и Вайборном [17], которые использовали значение  $\zeta = 1064 \text{ см}^{-1}$ , выбранное из условия наилучшего согласия с экспериментальными данными Альбертсона [18] (третий столбец). Поправки второго порядка к спин-орбитальной связи видны из различия между первым и вторым столбцами. В четвертом столбце приведены значения для Sm<sup>2+</sup> (Sm III) в SrF<sub>2</sub>, полученные из работы Вуда и Кайзера [19]. Шестой столбец дает значения для Eu<sup>3+</sup> (Eu IV) в этилсульфате европия, полученные на основе работы Джадда [20]. Результаты вычислений для Sm<sup>2+</sup> и Eu<sup>3+</sup>, представленные в пятом и седьмом столбцах, взяты из работы Офелта [21].



ТАБЛИЦА 5.3

Значения параметра спин-орбитальной связи  $\zeta$  для трехвалентных ионов 4f-группы [22], значения  $g_J$ -фактора Ланде для основного состояния и энергия первого возбужденного состояния мультиплета

Более точные значения  $\zeta$  и энергии первого возбужденного состояния, слабо изменяющиеся от одной соли к другой, получаются из анализа оптических спектров.

Z		Ион	$\zeta$ (эксп.)	$\zeta$ (выч.)	Состояние	$g_J$	Энергия, см <sup>-1</sup>
58	4f <sup>1</sup>	Ce <sup>3+</sup>	640	740	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	6/7	0
					<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>		2 200
59	4f <sup>2</sup>	Pr <sup>3+</sup>	750	878	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	4/5	0
					<sup>3</sup> H <sub>5</sub>		2 100
60	4f <sup>3</sup>	Nd <sup>3+</sup>	900	1 024	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	8/11	0
					<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>		1 900
61	4f <sup>4</sup>	Pm <sup>3+</sup>			<sup>5</sup> I <sub>4</sub>	3/5	0
					<sup>5</sup> I <sub>5</sub>		1 600
62	4f <sup>5</sup>	Sm <sup>3+</sup>	1 180	1 342	<sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	2/7	0
					<sup>6</sup> H <sub>7/2</sub>		1 000
63	4f <sup>6</sup>	Eu <sup>3+</sup>	1 360		<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	0	0
					<sup>7</sup> F <sub>1</sub>		3/2
64	4f <sup>7</sup>	Gd <sup>3+</sup>		1 717	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>	2	0
					<sup>6</sup> P		30 000
65	4f <sup>8</sup>	Tb <sup>3+</sup>	1 620	1 915	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	3/2	0
					<sup>7</sup> F <sub>5</sub>		3/2
66	4f <sup>9</sup>	Dy <sup>3+</sup>	1 820	2 182	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	4/3	0
					<sup>6</sup> H <sub>13/2</sub>		
67	4f <sup>10</sup>	Ho <sup>3+</sup>	2 080	2 360	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	5/4	0
					<sup>5</sup> I <sub>7</sub>		
68	4f <sup>11</sup>	Er <sup>3+</sup>	2 470	2 610	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	6/5	0
					<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>		6 500
69	4f <sup>12</sup>	Tm <sup>3+</sup>	2 750	2 866	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	7/6	0
					<sup>3</sup> H <sub>5</sub>		1)
70	4f <sup>13</sup>	Yb <sup>3+</sup>	2 950	3 161	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	8/7	0
					<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>		6/7

1) Этот уровень лежит выше <sup>3</sup>H<sub>4</sub>.

Спектроскопические данные для нейтральных атомов с конфигурацией  $4f^n$ ,  
полученные в измерениях на атомных лучах

$A$  и  $B$  — константы магнитного дипольного и электрического квадрупольного сверхтонкого взаимодействия. Изотопы, отмеченные звездочкой, радиоактивны. Для ядерных моментов включены некоторые данные, полученные другими экспериментальными методами (всплывшие, отмеченные двумя звездочками, содержат диамангнитную поправку).

Атом	Состояние	$g_J$	Изотоп	$I$	$A$ , МГц	$B$ , МГц	$\mu_J$ , ядерные магнетоны	$Q$ , барн
4f <sup>3</sup> Pr	4I <sub>9/2</sub>	0,731044 (33)	141	5/2	+926,20894 (27)	-11,87375 (543)	+4,25 (5)	-0,0589 (42)
			142*	2	67,5 (5)	7,0 (20)		
4f <sup>4</sup> Nd	5I <sub>4</sub>	0,6032 (1)	143	7/2	-195,649 (9)	+122,25 (28)	{ ** -1,063 (5) -1,085 (60)	-0,484 (20)
			145	7/2	-121,627 (27)	+64,60 (37)	{ ** -0,654 (4) -0,675 (40)	-0,253 (10)
4f <sup>5</sup> Pm	6H <sub>5/2</sub>	0,831 (5)	147*	7/2	447 (9)	267 (70)	+2,58 (7)	+0,74 (20)
			151*	(5/2)	358 (23)	777 (94)		
4f <sup>6</sup> Sm	7F <sub>0</sub>	1,49840 (5)	147	7/2	-33,4971 (1)	-58,7543 (5)	-0,8074 (7)	-0,20 (2)
			149	7/2	-27,6139 (1)	+16,9195 (2)	-0,665	+0,058 (6)
			153*	3/2	-2,100 (5)	+289,042 (4)	-0,021 (1)	+1,1 (3)

4f <sup>7</sup>	Eu	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>	1,99340 (7)	151	5/2	-20,0523 (2)	-0,7012 (35)	** +3,4630 (6)	+1,16
				152*	3	9,345 (6)	1,930 (165)	1,912 (4)	
				153	5/2	-8,8532 (2)	-1,7852 (35)	** +1,5292 (8)	+2,9
	Gd			155	3/2			-0,2567 (6)	
				157	3/2			** -0,2584 (5)	+1,59 (16)
4f <sup>9</sup>	Tb	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	1,3225 (30)	159	3/2	+667,9 (16)	+1381 (19)	+2,000 (12)	+1,12 (10)
				161	5/2	-115,8 (10)	+1102 (15)	-0,47 (9)	+2,36 (40)
4f <sup>10</sup>	Dy	<sup>5</sup> I <sub>6</sub>	1,24166 (7)	163	5/2	+162,9 (6)	+1150 (20)	+0,66 (13)	+2,46 (40)
4f <sup>11</sup>	Ho	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	1,1951540 (36)	165	7/2	+800,5844 (4)	-1667,957 (15)	+4,03 (5)	+2,4
4f <sup>12</sup>	Er	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	1,16377 (17)	167	7/2	-120,4864 (5)	-4552,959 (23)	** -0,5647 (24)	+2,827 (12)
				169*	1/2	725,46 (31)	-	** 0,513 (25)	
4f <sup>13</sup>	Tm	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	1,1411891 (32)	169	1/2	-374,137641 (10)	-	** -0,2310 (15)	
				170*	1	200 (3)	1010 (15)	0,2448 (36)	
				171*	1/2	372 (4)		0,2277 (36)	
	Yb			171	1/2			** +0,49188 (2)	
				173	5/2			** -0,67755 (2)	+2,8 (2)

ствуют, однако, заметные отклонения, возникающие вследствие того, это энергия спин-орбитальной связи не является пренебрежимо малой по сравнению с кулоновской энергией. Например, расщепления внутри основного мультиплета не подчиняются правилу интервалов Ланде, и при определении параметра спин-орбитальной связи нужно учитывать поправки. Эти поправки обсуждались в работах Джадда и Линдгрена [16], Конвея и Вайборна [17]. В табл. 5.2 представлены энергетические уровни для конфигурации  $4f^6$ , вычисленные в предположении чистой  $LS$ -связи и с учетом поправок второго порядка к спин-орбитальной связи; параметр спин-орбитальной связи выбирался из условия наилучшего согласия с экспериментальными значениями, полученными из спектра  $\text{SmI}$ . Поправки оказываются весьма значительными, особенно для промежуточных уровней. В таблице приведены также энергетические уровни  $\text{Sm}^{2+}$  в  $\text{SrF}_2$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в этилсульфате европия; оба эти иона изоэлектронны с нейтральным  $\text{Sm}$ . Сравнение  $\text{Sm}$  и  $\text{Sm}^{2+}$  показывает, что отсутствие  $6s^2$ -электронов у  $\text{Sm}^{2+}$  сказывается мало, значительно меньше, чем избыточный заряд ядра в случае  $\text{Eu}^{3+}$ .

Блум, Фримен и Ватсон [22] вычислили значения параметра спин-орбитальной связи  $\zeta$ , используя волновые функции Хартри—Фока; как видно из табл. 5.3, вычисленные значения  $\zeta$  оказываются несколько больше экспериментальных. В табл. 5.3 приведены основной мультиплетный уровень и соответствующее значение  $g_J$ , полученное с помощью простой формулы Ланде, а также энергия первого возбужденного состояния мультиплета. Значения  $g_J$  нуждаются в уточнениях. Помимо электродинамической поправки Швингера для спинового  $g$ -фактора (требующей использования для  $g_s$  значения 2,00232 вместо 2), а также релятивистской и диамагнитной поправок (составляющих обычно 0,1—0,2%), существуют поправки большей величины, обусловленные примесью возбужденных состояний благодаря спин-орбитальной связи. Например, волновая функция основного состояния  $\text{NoI}$ , согласно Джадду и Линдгрону [16], имеет вид

$$0,9860 |^4 I_{5/2}\rangle - 0,1669 |^2 K_{5/2}\rangle + \dots \quad (5.1)$$

К счастью, в зеемановское расщепление примесь входит в квадрате, т. е.

$$g_J (\text{уточненное}) = (0,9860)^2 g(^4 I_{5/2}) + (0,1669)^2 g(^2 K_{5/2}) + \dots, \quad (5.2)$$

благодаря чему ее влияние мало (обычно меньше 1%). Общий результат различных поправок может быть определен из табл. 5.4, в которой суммированы некоторые экспериментальные результаты для нейтральных атомов, полученные главным образом из измерений на атомных пучках.

### § 3. Теория кристаллического поля. Симметрия $C_{3h}$

Ранние измерения восприимчивости солей редких земель при температурах, близких к комнатной, показали, что она мало отличается от восприимчивости ансамбля свободных ионов. Восприимчивость довольно хорошо подчинялась закону Кюри, и ее величина была близка к той, которую можно было ожидать для значений  $g_J$  и  $J$ , соответствующих основному уровню мультиплета. Поскольку энергия первого возбужденного состояния мультиплета составляет обычно несколько тысяч обратных сантиметров, что намного больше величины  $kT$  для комнатной температуры ( $300k \approx 200 \text{ см}^{-1}$ ), вкладом в восприимчивость от возбужденных состояний можно пренебречь; исключение составляют ионы  $\text{Sm}^{3+}(4f^5)$  и  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}(4f^6)$ , у которых первое возбужденное состояние имеет необычно низкую энергию (см., например, [23]).

Эти результаты свидетельствуют о том, что магнитные электроны мало подвержены воздействию окружения магнитного иона в кристалле, и это не удивительно, ибо  $4f$ -электроны образуют «внутреннюю оболочку». (В действительности  $4f$ -электроны имеют примерно те же размеры орбит, что и  $3d$ -электроны, но размытые внешние электронные  $5s$ - и  $5p$ -оболочки экранируют их от ионов лигандов.) При температурах намного ниже комнатной обнаруживаются отклонения от закона Кюри, которые приписываются взаимодействиям с ионами лигандов с энергиями порядка  $10$ — $100 \text{ см}^{-1}$ . Поскольку эффекты ковалентности для  $4f$ -электронов пренебрежимо малы, взаимодействие с лигандами рассматривается в приближении создаваемого электрическими зарядами лигандов кристаллического потенциала  $V$ , в котором движутся магнитные электроны. Численный расчет этого потенциала труден, но он должен отражать симметрию кристалла в месте расположения редкоземельного иона. Если, далее, мы ограничиваемся теми членами потенциала, которые имеют матричные элементы внутри совокупности  $4f$ -состояний, то члены нечетных степеней могут быть опущены. Кроме того, из свойств сферических гармоник следует, что члены со степенями выше шестой также можно опустить, поскольку их матричные элементы для  $f$ -электронов обращаются в нуль.

Теорию обычно иллюстрируют конкретным примером; с этой целью мы выберем кристаллический потенциал, соответствующий симметрии  $C_{3h}$ . Во многих отношениях этот потенциал является одним из простейших, и исторически он наиболее важен благодаря экспериментальным и теоретическим работам по редкоземельным этилсульфатам. Монокристаллы этих солей,

которые могут быть выращены из водных растворов для всех редкоземельных ионов, были использованы в большинстве ранних измерений восприимчивости при низких температурах и в работах по магнитному резонансу. Благодаря наличию экспериментальных данных гомологический ряд этилсульфатов сыграл роль пробного камня при создании теории кристаллического поля Эллиотом и Стивенсом. Безводные хлориды, исследования которых были начаты позднее Хатчисоном, имеют ту же самую симметрию, и результаты исследования их методом магнитного резонанса сходны с результатами для этилсульфатов. Поэтому удобно рассматривать их вместе.

Для точечной группы симметрии  $C_{3h}$  (или  $D_{3h}$ ) кристаллический потенциал принимает следующую форму (мы опускаем члены, матричные элементы которых обращаются в нуль для  $f$ -электронов):

$$V = A_2^0(3z^2 - r^2) + A_4^0(35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4) + \\ + A_6^0(231z^6 - 315z^4r^2 + 105z^2r^4 - 5r^6) + \\ + A_6^6(x^6 - 15x^4y^2 + 15x^2y^4 - y^6). \quad (5.3)$$

Этот потенциал может быть записан в сокращенном виде с использованием функций  $P_k^q$ , приведенных в табл. 15 (т. 2):

$$V = \sum V_k^q = A_2^0P_2^0 + A_4^0P_4^0 + A_6^0P_6^0 + A_6^6P_6^6. \quad (5.4)$$

Члены  $P_4^3$  и  $P_6^3$ , пропорциональные нечетным степеням  $z$ , исчезают благодаря симметрии отражения в плоскости  $xy$  для группы  $C_{3h}$ ; они не исчезают в случае двойных нитратов, имеющих симметрию  $C_{3v}$ .) Первые три члена не зависят от  $x$  и  $y$  и обладают аксиальной симметрией относительно оси  $z$ ; четвертый член обладает симметрией шестого порядка относительно этой оси. Форма четвертого члена зависит от выбора направления оси  $x$  в кристалле; таких направлений всего шесть и они связаны друг с другом поворотами на  $60^\circ$  вокруг оси  $z$ .

Результат действия этого потенциала может быть найден путем интегрирования по волновым функциям каждого электрона с последующим суммированием по всем магнитным электронам. Однако ни коэффициенты  $A_k^q$ , ни радиальные части атомных волновых функций сколько-нибудь точно не известны; точно известны лишь относительные значения, определяемые различными угловыми зависимостями волновых функций. Вычисление последних сильно упрощается при использовании простых соотношений между матричными элементами операторов, входящих в потенциал, и соответствующих «спиновых» операторов [гл. 16 (т. 2)]. Например, в пределах совокупности со-

стояний с данным  $J$  потенциал (5.3) может быть заменен выражением

$$A_2^0 \langle r^2 \rangle \langle J \| \alpha \| J \rangle O_2^0 + A_4^0 \langle r^4 \rangle \langle J \| \beta \| J \rangle O_4^0 + \\ + A_6^0 \langle r^6 \rangle \langle J \| \gamma \| J \rangle O_6^0 + A_6^6 \langle r^6 \rangle \langle J \| \gamma \| J \rangle O_6^6. \quad (5.5)$$

Здесь  $\langle r^h \rangle$  — среднее значение  $r^h$ , полученное усреднением по атомным волновым функциям, некоторые вычисленные значения  $\langle r^h \rangle$  даны в табл. 5.1;  $\langle J \| \alpha \| J \rangle$ ,  $\langle J \| \beta \| J \rangle$  и  $\langle J \| \gamma \| J \rangle$  — численные коэффициенты, приведенные для каждого иона в табл. 20 (т. 2);  $O_k^q$  — спиновые операторы, приведенные в табл. 16 (т. 2), а их матричные элементы даны в табл. 17 (т. 2). Таким образом, в целом расчет сводится к нахождению численных значений в соответствующих таблицах; это не относится к величинам  $A_k^q \langle r^h \rangle$ , которые рассматриваются как подгоночные параметры.

Описанная выше теория основана на работах Стивенса и Эллиота [24—27], в которых предпринято систематическое рассмотрение редкоземельных этилсульфатов. В пределах совокупности состояний с данным  $J$  результаты могут быть иллюстрированы весьма просто. Спиновые операторы типа  $O_k^0$  содержат только  $J_z$  и, следовательно, имеют только диагональные матричные элементы для  $(2J+1)$  состояний, характеризующихся различными значениями магнитного квантового числа  $J_z$  или  $M$ . Эти диагональные матричные элементы одинаковы для состояний  $+J_z$  и  $-J_z$ , поскольку операторы содержат только четные степени  $J_z$ . Ввиду того что состояния с различными значениями  $|J_z|$  будут, вообще говоря, иметь различные энергии, кристаллический потенциал, содержащий только такие члены, приведет к появлению ряда дублетов типа  $|\pm M\rangle$  и одного синглета  $|0\rangle$ , если  $J$  — целое число.

Спиновые операторы  $O_{qk}$ , для которых  $q \neq 0$ , имеют только недиагональные матричные элементы и, следовательно, смешивают состояния с различными  $M$ , так что результирующие волновые функции имеют вид

$$\sum_M c_M |J, M\rangle, \quad (5.6)$$

где, конечно, для удовлетворения условия нормировки  $\sum_M c_M^2 = 1$ .

В любой такой комбинации последовательные значения  $M$  отличаются на величину  $q$ . Таким образом, наличие в (5.5) спинового оператора  $O_6^6$  приводит к появлению состояний с волновыми функциями

$$c_{M+6} |J, M+6\rangle + c_M |J, M\rangle + c_{M-6} |J, M-6\rangle,$$

число членов в которых не превышает трех, так как максимальное значение  $J$  в основном состоянии равно 8.

До сих пор мы рассматривали первое приближение теории возмущений, которое содержит матричные элементы только внутри совокупности состояний с данным  $J$ . Во втором приближении необходимо включить матричные элементы между состояниями с различными  $J$ ; они также могут быть получены методом эквивалентных операторов. Наиболее важными являются матричные элементы между состояниями с  $J$ , различающимися на единицу, поскольку эти состояния имеют близкие энергии. Такие матричные элементы для симметрии  $C_{3h}$  даются выражениями (16.33)—(16.36), из которых можно видеть, что они приводят к появлению состояний с волновыми функциями,

$$\sum_M c_M |J, M\rangle + \sum_M c'_M |J', M\rangle. \quad (5.7)$$

Здесь значения  $M$  одинаковы для  $J'$  и  $J$ ; при  $J' > J$  может появиться дополнительное значение  $M$ , большее чем  $J$ . В дальнейшем обсуждении мы для простоты не будем принимать во внимание примеси состояний с отличными  $J$ ; их учет изменяет численные значения, но (за некоторыми исключениями) не оказывает влияния на основные свойства.

В этом обсуждении мы рассмотрим, во-первых, ионы с крамеровским вырождением (полуцелые значения  $J$ ), для которых энергетические уровни вырождены попарно и состояния дублета связаны обращением времени. Ионы с наполовину заполненной оболочкой мы пока рассматривать не будем, поскольку их основной уровень  ${}^8S_{7/2}$  расщепляется кристаллическим полем только в высших приближениях теории возмущений. Во-вторых, мы обсудим положение для некрамеровских ионов с четным числом электронов, обладающих целыми значениями  $J$ .

#### *Ионы с крамеровским вырождением*

Для ионов с нечетным числом электронов (полуцелые значения  $J$ ) кристаллическое поле снимает вырождение настолько, что остается только необходимое двукратное вырождение, обязанное теореме Крамерса, так что уровни состоят из  $(J + 1/2)$  дублетов. Поскольку для таких ионов максимальное значение  $J$  в основном состоянии равно  $15/2$ , волновые функции крамеровских дублетов представляют собой линейные комбинации состояний  $|\pm M\rangle$  вида

$$\begin{aligned} & \pm \frac{15}{2}, & \pm \frac{3}{2}, & \mp \frac{9}{2}, \\ & \pm \frac{13}{2}, & \pm \frac{1}{2}, & \mp \frac{11}{2}, \\ & \pm \frac{7}{2}, & \mp \frac{5}{2}. \end{aligned} \quad (5.8)$$



Действительные уровни энергии и относительные примеси состояний зависят, конечно, от различных параметров кристаллического поля. В общем случае дублеты разделяются энергией порядка  $10\text{--}100\text{ см}^{-1}$ , так что магнитные резонансные переходы наблюдаются в микроволновой области только между двумя компонентами дублета. При достаточно высоких температурах, когда возбужденные дублеты заселены, благодаря спин-решеточной релаксации времена жизни возбужденных состояний становятся чересчур короткими, и линии поглощения, соответствующие переходам между возбужденными состояниями, чрезмерно уширяются и поэтому практически почти всегда ограничиваются резонансом на основном дублете.

Для определения условия резонанса необходимо рассчитать эффект Зеемана для каждого дублета. В первом приближении, когда учитываются только матричные элементы между состояниями с данным значением  $J$ , зеемановский оператор  $L + 2S$  сводится к более простой форме  $g_J J$ , или в обозначении Эллиота и Стивенса и гл. 16 (т. 2)  $\langle J \| \Lambda \| J \rangle J$ . Таким образом, расчет эффекта Зеемана первого порядка сводится к нахождению матричных элементов  $J_x, J_y, J_z$  для каждого дублета. Поскольку мы имеем аксиальную симметрию, матричные элементы  $J_x$  и  $J_y$  равны между собой, но отличаются, вообще говоря, от матричного элемента  $J_z$ , так что эффект Зеемана в пределах каждого дублета описывается спиновым гамильтонианом с эффективным спином  $S = 1/2$  и анизотропным  $g$ -тензором с аксиальной симметрией вида

$$\mathcal{H} = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y), \quad (5.9)$$

где

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= 2 \langle J \| \Lambda \| J \rangle \langle + | J_z | + \rangle, \\ g_{\perp} &= \langle J \| \Lambda \| J \rangle \langle + | J_+ | - \rangle. \end{aligned} \quad (5.10)$$

Здесь  $|+\rangle$  и  $|-\rangle$  — две компоненты дублета, представляющие собой одну из комбинаций (5.8). Для сохранения точного знака  $g_{\parallel}$ , который важен для некоторых целей, два состояния  $|+1/2\rangle$ ,  $| -1/2\rangle$  эффективного спина должны быть выбраны таким образом, чтобы выполнялось тождество

$$g_{\perp} \langle + \frac{1}{2} | S_+ | - \frac{1}{2} \rangle \equiv \langle J \| \Lambda \| J \rangle \langle + | J_+ | - \rangle.$$

Физически это тождество требуется для того, чтобы в случае излучения с круговой поляризацией спиновый гамильтониан давал точные интенсивности переходов (гл. 3).

Легко видеть, что операторы  $J_+$ ,  $J_-$  не имеют матричных элементов между двумя состояниями первого дублета (5.8), так что  $g_{\perp} = 0$  и переход внутри дублета запрещен (§ 8 гл. 1, § 2

гл. 3). Для двух других дублетов  $g_{\perp}$  — конечная величина и переходы разрешены; значения  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  могут быть тогда измерены в опытах по резонансу в магнитном поле, соответственно параллельном и перпендикулярном оси  $z$ . Для второго дублета (5.8) при этом могут быть найдены все коэффициенты волновых функций, поскольку из эксперимента определяются две величины, а благодаря соотношению нормировки из трех коэффициентов действительно неизвестными являются только два. Для третьего дублета, волновые функции которого могут быть записаны в виде

$$\cos \theta \left| \pm \frac{7}{2} \right\rangle + \sin \theta \left| \mp \frac{5}{2} \right\rangle, \quad (5.11)$$

мы имеем

$$g_{\parallel} = \langle J \| \Lambda \| J \rangle (7 \cos^2 \theta - 5 \sin^2 \theta), \quad (5.12)$$

$$|g_{\perp}| = \langle J \| \Lambda \| J \rangle 2 \cos \theta \sin \theta \left\{ \left( J + \frac{7}{2} \right) \left( J - \frac{5}{2} \right) \right\}^{1/2}.$$

Это дает соотношение между  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$ , которое является точным до тех пор, пока мы можем пренебречь примешиванием состояний с другим  $J$ ; экспериментальное измерение двух значений  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  обеспечивает простую проверку справедливости этого приближения.

В более точных измерениях может оказаться необходимым учет поправок к  $\langle J \| \Lambda \| J \rangle$ , обсуждавшихся в § 2 настоящей главы. Наиболее существенными из них являются электродинамическая поправка, согласно которой  $g_s$  равняется 2,0023 вместо 2, и поправка, учитывающая отклонение от чистой  $LS$ -связи; в большинстве случаев достаточно использовать модифицированное значение  $\langle J \| \Lambda \| J \rangle$  или  $g_J$  в форме типа (5.2). Однако в общем случае значительные поправки к зеemanовской энергии вносят примеси состояний с другими  $J$  (главным образом близких по энергии состояний с  $J' = J \pm 1$ ); если эти примеси известны, то поправки к зеemanовской энергии можно найти, используя формулы § 3 и 4 гл. 16 (т. 2) и значения  $\langle J + 1 \| \Lambda \| J \rangle$ , приведенные в табл. 20 (т. 2).

Для малых  $J$  магнитное квантовое число  $M$  может принимать не все значения, указанные в (5.6). Так, для  $J < 11/2$  волновые функции второго дублета имеют вид  $|\pm 1/2\rangle$ , и оба значения  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  вполне определены, если примешиванием состояний с другими  $J$  можно пренебречь:

$$g_{\parallel} = \langle J \| \Lambda \| J \rangle, \quad g_{\perp} = \left( J + \frac{1}{2} \right) \langle J \| \Lambda \| J \rangle. \quad (5.13)$$

Первый дублет в этом случае будет включать в себя только состояния  $|\pm 3/2\rangle$  и  $|\mp 9/2\rangle$ , так что его волновые функции мо-

гут быть записаны в форме, подобной (5.11). Очевидно, для каждого дублета, состояния которого содержат два значения  $J_z$ , существует другой дублет с ортогональными состояниями, получающимися путем замены  $\theta$  на  $\theta + \pi/2$ , и с другой энергией, обусловленной кристаллическим полем. Аналогично, если перемешаны три значения  $J_z$ , существуют три ортогональных дублета с различными энергиями.

В случае сильных магнитных полей, когда зеемановская энергия уже не мала по сравнению с расщеплениями в кристаллическом поле, может оказаться, что необходимо учитывать эффекты Зеемана более высоких порядков, чем первый. Эффект Зеемана второго порядка обычно приводит к тому, что оба уровня дублета смещаются на одну и ту же величину, пропорциональную  $H^2$ ; это не изменяет частоты перехода между двумя состояниями дублета, если речь идет о членах порядка  $H^2$ . Эффект Зеемана третьего порядка оказывает влияние на частоту перехода, поскольку он может иметь разные знаки для двух компонент дублета и сместить их в противоположных направлениях. Это расщепление можно рассматривать как побочный результат эффекта Зеемана второго порядка. Последний изменяет волновые функции дублета таким образом, что вместо  $|+\rangle$  и  $|-\rangle$  они принимают форму

$$\begin{aligned} (1 + \alpha^2)^{-1/2} \{ |+\rangle + \alpha |+\prime\rangle \}, \\ (1 + \alpha^2)^{-1/2} \{ |-\rangle + \alpha |-\prime\rangle \}, \end{aligned} \quad (5.14)$$

где коэффициент  $\alpha$ , определяющий примесь других состояний, пропорционален  $H$ . Если теперь мы вычислим зеемановское расщепление первого порядка, используя новые состояния, то помимо основного члена, пропорционального  $H$ , получим поправку к энергии, пропорциональную  $H^3$ . Этот эффект имеет наибольшее значение для дублетов, которые не расщепляются в перпендикулярном магнитном поле в первом порядке ( $g_{\perp} = 0$ ), но могут расщепиться в третьем порядке и дать слабо разрешенный переход в сильных магнитных полях. В случае первого дублета (5.8) расщепление в третьем порядке может рассматриваться как результат примешивания состояний двух других дублетов благодаря незначительным недиагональным матричным элементам зеемановского взаимодействия.

#### *Ионы с четным числом электронов*

Для редкоземельных ионов, обладающих четным числом электронов в 4f-оболочке, полный момент  $J$  принимает целые значения, и максимальное значение  $J$  в основном состоянии равно 8. Поскольку кристаллический потенциал для симметрии  $C_{3h}$  [формула (5.4)] смешивает состояния с  $J_z$ , отличающимися

на 6, то  $(2J + 1)$ -кратно вырожденный основной уровень расщепляется на ряд дублетов

$$\begin{aligned} & \pm 8, \quad \pm 2, \quad \mp 4, \\ & \pm 7, \quad \pm 1, \quad \mp 5 \end{aligned} \quad (5.15)$$

и синглетов

$$|3^s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{|+3\rangle + |-3\rangle\}, \quad |3^a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{|+3\rangle - |-3\rangle\}, \quad (5.16)$$

$$+6, 0, -6. \quad (5.17)$$

Синглеты (5.16) получаются следующим образом. В отсутствие члена  $V_6^6$  в кристаллическом потенциале состояния  $M = \pm 3$  вырождены. Оператор  $V_6^6$  имеет матричные элементы между этими состояниями и расщепляет их, так что волновые функции новых состояний имеют простую симметричную и антисимметричную форму (5.16); расщепление пропорционально величине члена  $V_6^6$ . Можно видеть, что оператор  $J_z$  имеет тогда матричный элемент

$$\langle 3^s | J_z | 3^a \rangle = 3;$$

отсюда следует, что осциллирующее магнитное поле, направленное вдоль оси  $z$ , может вызвать переходы между состояниями  $|3^s\rangle$  и  $|3^a\rangle$ . Частота этих переходов, определяемая величиной члена  $V_6^6$ , лежит обычно в инфракрасной области.

Аналогичным образом состояния  $M = \pm 6$  также были бы вырожденными, если бы не член  $V_6^6$ , который имеет матричные элементы

$$\langle +6 | V_6^6 | 0 \rangle = \langle 0 | V_6^6 | -6 \rangle.$$

Тогда матрица энергий будет порядка  $3 \times 3$ , но, выбрав в качестве базисных состояний линейные комбинации

$$|6^s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{|+6\rangle + |-6\rangle\}, \quad |6^a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{|+6\rangle - |-6\rangle\}, \quad (5.18)$$

мы можем ее упростить, поскольку состояние  $|6^a\rangle$  не имеет матричного элемента с  $|0\rangle$  и является, таким образом, собственным состоянием. Другие собственные функции определяются из матрицы

$$\begin{vmatrix} |6^s\rangle & \begin{vmatrix} 0 & \sqrt{2}c \\ \sqrt{2}c & d \end{vmatrix} \\ |0\rangle & \end{vmatrix},$$

где  $d = \langle 0 | \sum_k V_k^0 | 0 \rangle - \langle 6 | \sum_k V_k^0 | 6 \rangle$  и  $c = \langle 0 | V_6^6 | \pm 6 \rangle$ ;

они имеют вид

$$p|6^s\rangle + q|0\rangle \quad (p^2 + q^2 = 1). \quad (5.19)$$

Когда  $c \ll d$ , ближайшим к  $|6^a\rangle$  является состояние с  $q \approx \approx -\sqrt{2}(c/d)$  и энергией, которая меньше энергии  $|6^a\rangle$  на величину  $\Delta = 2c^2/d$ .

Таким образом, волновые функции основного дублета имеют вид

$$\begin{aligned} |\xi'\rangle &= p|6^s\rangle + q|0\rangle, \\ |\eta'\rangle &= |6^a\rangle, \end{aligned}$$

где  $q$  мало, а  $p$  близко к единице. В присутствии магнитного поля эти состояния удобно заменить линейными комбинациями

$$\begin{aligned} |\xi\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\xi'\rangle + |\eta'\rangle) = \\ &= \frac{1}{2}(1+p)|+6\rangle + \frac{1}{2}(1-p)|-6\rangle + \frac{q}{\sqrt{2}}|0\rangle, \end{aligned} \quad (5.19a)$$

$$\begin{aligned} |\eta\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\xi'\rangle - |\eta'\rangle) = \\ &= -\frac{1}{2}(1-p)|+6\rangle + \frac{1}{2}(1+p)|-6\rangle + \frac{q}{\sqrt{2}}|0\rangle. \end{aligned}$$

Зеемановское взаимодействие  $Z = -\mu \cdot \mathbf{H} = \Lambda\beta\mathbf{J} \cdot \mathbf{H}$  не имеет матричных элементов между состояниями  $|\xi\rangle$  и  $|\eta\rangle$ ; напротив, ожидаемые значения в каждом состоянии равны

$$\langle \xi | Z | \xi \rangle = -\langle \eta | Z | \eta \rangle = 6\Lambda\beta p H_z \approx 6\Lambda\beta \left(1 - \frac{q^2}{2}\right) H_z.$$

Используя фиктивный спин  $S = 1/2$ , спиновый гамильтониан можно записать в виде

$$\mathcal{H} = g_{\parallel}\beta H_z S_z + \Delta_x S_x + \Delta_y S_y, \quad (5.20)$$

где приблизительно

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= 12\Lambda \left(1 - \frac{q^2}{2}\right) = 12\Lambda \left(1 - \frac{c^2}{d^2}\right), \\ \Delta &= (\Delta_x^2 + \Delta_y^2)^{1/2} = \frac{2c^2}{d}. \end{aligned} \quad (5.20a)$$

Индивидуальные значения  $\Delta_x$ ,  $\Delta_y$  лишены смысла. Переходы имеют место при условии

$$\hbar\omega = \{(g_{\parallel}\beta H_z)^2 + \Delta^2\}^{1/2} \quad (5.21)$$

и являются разрешенными, если осциллирующее магнитное поле направлено вдоль оси  $z$ . Квадрат матричного элемента магнитного диполя для этого перехода равен

$$|\mu_z^2| = \frac{1}{4} \left(\frac{g_{\parallel}\beta\Delta}{\hbar\omega}\right)^2 \quad (5.22)$$

и уменьшается по мере увеличения частоты. Это соответствует переходу от состояний  $|\xi'\rangle$  и  $|\eta'\rangle$ , являющихся точными в нулевом магнитном поле, через промежуточные состояния в конечном магнитном поле к состояниям  $|\xi\rangle$  и  $|\eta\rangle$  (5.19а), которые являются точными, когда энергия зеемановского взаимодействия очень велика по сравнению с  $\Delta$ .

Вернемся теперь к дублетам, волновые функции которых имеют вид (5.15). Свойства этих дублетов детально рассмотрены в § 5 гл. 18 (т. 2) (см. также § 14 гл. 3), здесь же мы коснемся их лишь вкратце. Оператор  $J_z$  дает диагональные матричные элементы, которые для двух состояний дублета равны по абсолютной величине, но противоположны по знаку; поэтому зеемановское расщепление уровней дублета изменяется линейно с магнитным полем, направленным вдоль оси  $z$ . Матричных элементов между двумя состояниями нет, поэтому в перпендикулярном магнитном поле дублет не расщепляется и переходы между его состояниями при наложении осциллирующего магнитного поля, перпендикулярного оси  $z$ , запрещены. Однако поскольку мы имеем дело с некрамерсовыми ионами, дублеты могут быть расщеплены кристаллическим полем более низкой симметрии, которое может быть обусловлено либо эффектом Яна—Теллера<sup>1)</sup>, либо дефектами кристаллической структуры.

Любое такое расщепление, возникающее благодаря матричным элементам искаженного кристаллического поля между двумя состояниями дублета, будет смешивать эти состояния, так что теперь переходы между ними при наложении осциллирующего магнитного поля вдоль оси  $z$  будут разрешены точно так же, как и для уровней, рассмотренных в этом параграфе выше. Соответствующий спиновый гамильтониан для такого дублета ( $S = 1/2$ ) опять-таки имеет вид (5.20), но теперь  $\Delta_x$  и  $\Delta_y$  имеют распределенные значения и величина  $\Delta$  точно не определена. Квант энергии, необходимой для перехода, дается выражением (5.21) и включает в себя  $\Delta$ , поэтому значения его будут иметь разброс. Интенсивность перехода также зависит от  $\Delta$  [уравнение (5.22)] и уменьшается до нуля при  $\Delta = 0$ , так что мы ожидаем широкую линию, асимметричную по форме. (Эта ситуация отличается от рассмотренной выше, где переход был разрешен без какого-либо искажения кристаллического поля, а линия была узкой и имела нормальную форму.)

Ион с четным числом электронов может обладать электрическим дипольным моментом, перпендикулярным некоторой

<sup>1)</sup> Понижение симметрии вследствие эффекта Яна—Теллера в данном случае маловероятно, т. к. предполагаемый при этом выигрыш в потенциальной энергии (который характеризуется величиной расщепления некрамерсова дублета) оказался бы много меньше колебательной энергии [143]. — *Прим. ред.*

плоскости, если последняя не является плоскостью симметрии [§ 10 гл. 15 и § 5 гл. 18 (т. 2)]. В случае симметрии  $C_{3h}$  имеется только одна плоскость симметрии, которая перпендикулярна оси  $c$ ; поэтому электрический дипольный момент некрамерсова иона может быть только перпендикулярным оси  $c$ , но не параллельным ей. Если результат воздействия электрического поля на этот дипольный момент представлен дополнительным членом [уравнение (3.108) или (18.67)]

$$g_{\perp}^{(E)}\beta(E_x S_x + E_y S_y)$$

в спиновом гамильтониане, то будут разрешены переходы при наложении осциллирующего электрического поля  $(E_1)_{\perp}$ , перпендикулярного оси  $c$ ; интенсивности этих переходов будут зависеть от  $(g_{\perp}^{(E)}E_1)^2$  [формулы (3.109) и (3.110)].

Если резонанс наблюдается при фиксированной частоте и изменяющемся магнитном поле, резонансная линия будет целиком лежать в полях ниже значения  $H_0 = (\hbar\omega/g_{\parallel}\beta)$ , соответствующего  $\Delta = 0$ , и будет иметь асимметричную форму. Точная форма линии зависит от доли ионов с данным значением  $\Delta^2$  (§ 14 гл. 3) и от поля, вызывающего переходы. В частности, если переход обусловлен полем  $(H_1)_{\parallel}$ , его интенсивность будет равна нулю при  $H_z = H_0$ , тогда как переход, вызываемый полем  $(E_1)_{\perp}$ , будет иметь при  $H_z = H_0$  конечную (фактически максимальную) интенсивность (фиг. 3.26).

Хотя мы в этой главе не рассматривали еще сверхтонкую структуру, однако удобно отметить здесь, что для некрамерсова дублета гамильтониан сверхтонкого взаимодействия будет иметь простую форму

$$A_{\parallel}S_zI_z + P_{\parallel}\left\{I_z^2 - \frac{1}{3}I(I+1)\right\}, \quad (5.23)$$

так что в выражении (5.21) член  $g_{\parallel}\beta H_z$  должен быть заменен для каждой сверхтонкой компоненты на  $(g_{\parallel}\beta H_z + A_{\parallel}m)$ , где  $m = I_z$ .

#### § 4. Магнитная сверхтонкая структура

Сверхтонкое взаимодействие описывается общим выражением (17.61) (т. 2). Рассмотрим сначала магнитное взаимодействие, т. е. взаимодействие ядерного магнитного момента с локальным магнитным полем, создаваемым окружающими электронами. Это поле  $\mathbf{H}_e$  обусловлено отчасти орбитальным движением электронов и отчасти — их спиновым магнетизмом. Для свободного иона в случае  $LS$ -связи результирующее поле, соз-

даваемое электронами, быстро прецессирует вокруг вектора углового момента  $\mathbf{J}$ . С хорошим приближением можно ограничиться рассмотрением только той компоненты поля, которая параллельна  $\mathbf{J}$  и, следовательно, сохраняется при движении. Это дает возможность свести гамильтониан магнитного сверхтонкого взаимодействия

$$\mathcal{H}_n = 2g_n\beta\beta_n \langle r^{-3} \rangle [\mathbf{L} \cdot \mathbf{I} + \xi \{L(L+1) - \kappa\} (\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}) - \frac{3}{2} \xi \{(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}) + (\mathbf{L} \cdot \mathbf{I})(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})\}] = 2g_n\beta\beta_n \langle r^{-3} \rangle (\mathbf{N} \cdot \mathbf{I}) \quad (5.24)$$

к простой форме

$$\mathcal{H}_n = A_J \mathbf{J} \cdot \mathbf{I}, \quad (5.25)$$

где

$$A_J = 2g_n\beta\beta_n \langle r^{-3} \rangle \langle J \| N \| J \rangle + A'_s. \quad (5.26)$$

В этих формулах  $g_n$  — ядерный  $g$ -фактор, который соответствует ядерному магнитному моменту, выраженному в ядерных магнетонах, и  $\langle J \| N \| J \rangle$  — численный коэффициент, определяемый выражениями (17.51), (17.52) (т. 2) и приведенный для каждого иона в табл. 20 (т. 2). Величина  $A'_s$  обсуждается ниже.

В основных состояниях редкоземельных ионов (исключение составляет состояние  $^8S_{7/2}$  ионов с наполовину заполненной оболочкой) магнитная сверхтонкая структура обязана главным образом орбитальному вкладу. Для иллюстрации этого мы проведем численный расчет коэффициента  $\langle J \| N \| J \rangle$  для основного состояния  $^7F_6$  иона  $\text{Tb}^{3+}$  ( $L = 3, S = 3, J = 6$ ). Из выражения (17.51) имеем

$$\begin{aligned} \langle J \| N \| J \rangle &= \frac{1}{J(J+1)} (\mathbf{L} \cdot \mathbf{J}) \text{ (орбитальный вклад)} + \\ &+ \frac{1}{J(J+1)} \xi \{L(L+1)(\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}) - 3(\mathbf{L} \cdot \mathbf{J})(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})\} \text{ (спиновый вклад)}, \end{aligned} \quad (5.27)$$

где из (17.52) (т. 2) для этого иона  $(\mathbf{L} \cdot \mathbf{J}) = (\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}) = 1/2 J(J+1)$  и  $(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) = 3/14 J(J+1)$ , а из (17.46) (т. 2)  $\xi = -1/135$ . Следовательно, для основного состояния  $^7F_6$  иона  $\text{Tb}^{3+}$

$$\langle J \| N \| J \rangle = \frac{1}{2} + \frac{1}{18} = \frac{5}{9}.$$

Здесь  $1/2$  и  $1/18$  представляют собой соответственно орбитальный и спиновый вклады. Причина, по которой орбитальный вклад превосходит спиновый, заключается в том, что достаточно большой орбитальный момент дает полный вклад, тогда как спиновая намагниченность, распределенная почти одно-



родно на некотором расстоянии от ядра, в среднем создает на нем малое поле (для распределения со сферической симметрией это поле было бы равно нулю).

Для иона с наполовину заполненной оболочкой (основное состояние  ${}^8S_{7/2}$ ) спиновая намагниченность имеет сферическую симметрию и орбитальный момент равен нулю; следовательно, мы должны ожидать, что и константа магнитного сверхтонкого взаимодействия  $A$  будет обращаться в нуль. На практике благодаря эффекту «поляризации остова» (§ 5 и 6 гл. 17) (т. 2)], приводящему к ненулевой спиновой плотности на ядрах, значение константы  $A$  получается конечным (§ 7 гл. 4 и § 9 гл. 5). Этот эффект может быть представлен членом, подобным (17.60) (т. 2)

$$A_c(\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}) = -2g_n \beta_n \langle r^{-3} \rangle \kappa (\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}). \quad (5.28)$$

Кроме того, мы имеем вклад от релятивистских эффектов (см. ниже), который также имеет форму  $(\mathbf{S} \cdot \mathbf{I})$ . Объединим два эти эффекта и представим их членом  $A_s(\mathbf{S} \cdot \mathbf{I})$ . Как и выше, мы должны спроецировать  $\mathbf{S}$  на  $\mathbf{J}$ , используя соотношения (17.52) и (17.53); в результате для вклада  $A'_s$  в выражении (5.26) находим

$$A'_s = A_s \frac{(\mathbf{S} \cdot \mathbf{J})}{J(J+1)} = A_s (\langle J \parallel \Lambda \parallel J \rangle - 1). \quad (5.29)$$

Рассмотрим теперь ион, подверженный действию кристаллического поля. В рамках приближения, учитывающего только матричные элементы между состояниями с данным  $J$ , расчет магнитного сверхтонкого взаимодействия очень прост, поскольку, как и для расчета зеемановского взаимодействия, здесь требуются только матричные элементы оператора  $\mathbf{J}$ . Существует, следовательно, линейное соотношение между сверхтонким и зеемановским взаимодействиями. Для некоторого подпространства  $(2J+1)$  состояний, которое может быть представлено фиктивным спином  $\mathbf{S}$  и для которого зеемановское взаимодействие принимает форму  $\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}$ , сверхтонкое взаимодействие будет иметь вид  $\mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}$ , где  $\mathbf{A}$  — тензор, который, очевидно, имеет те же самые главные оси, что и  $g$ -тензор. Главные значения этих тензоров связаны соотношением

$$\frac{A_x}{g_x} = \frac{A_y}{g_y} = \frac{A_z}{g_z} = \frac{A_J}{g_J}, \quad (5.30)$$

где  $g_J = \langle J \parallel \Lambda \parallel J \rangle$ . Это соотношение означает, что при измерениях на фиксированной частоте в изменяющемся магнитном поле сверхтонкие расщепления будут одинаковыми для направлений поля вдоль каждой из главных осей. При наличии ани-

зотропии для произвольных направлений поля это соотношение не будет справедливым из-за различия трансформационных свойств  $\mathbf{g}$  и  $\mathbf{A}$ , определяемых выражениями (3.5) и (3.44). Отсюда также следует, что мы можем, не располагая сведениями о кристаллическом поле, найти величину  $A_J$  только из экспериментов по магнитному резонансу, используя экспериментальные значения  $\mathbf{g}$  и  $\mathbf{A}$  вдоль главных осей.

Эти простые результаты теряют силу, когда кристаллическое поле смешивает состояния с различными  $J$ . Причина состоит в том, что хотя матричные элементы оператора сверхтонкого взаимодействия всегда могут быть связаны с матричными элементами зеемановского оператора [§ 4 гл. 17 (т. 2)], константы пропорциональности для двух операторов изменяются неодинаково, как это можно видеть из (17.56) и (17.57) (т. 2). Таким образом, практически о применимости приближения, в котором пренебрегают матричными элементами между состояниями с различными  $J$ , судят по тому, в какой мере выполняется соотношение (5.30).

При отсутствии прямых измерений сверхтонкого взаимодействия для свободного трехвалентного иона значение  $A_J$  можно получить из измерений на солях, если сделать поправку на примесь состояний с отличным  $J$  благодаря действию кристаллического поля. Значения  $A_J$ , полученные таким путем для основного состояния  $J$  стабильных изотопов, приведены в табл. 5.5. До того, как были проведены прямые измерения ядерных магнитных моментов лантанидов, эти значения  $A_J$  использовались для вычисления ядерных моментов посредством оценок величин  $\langle r^{-3} \rangle$  в предположении, что эффект поляризации остова отсутствует. Однако такие оценки, полученные различными путями, для более легких редкоземельных ионов давали отклонения до 25%. С появлением методов двойного электронно-ядерного резонанса и тройного резонанса на атомных пучках многие ядерные моменты были определены непосредственно, благодаря чему стал возможен контроль оценок  $\langle r^{-3} \rangle$ , если вклад от поляризации остова известен. Экспериментальные данные о величине этого вклада существуют только для ионов с конфигурацией  $4f^7$ . Если предположить, что магнитное поле, создаваемое на ядре поляризацией остова, постоянно на единицу электронного спина для всех ионов  $4f$ -группы (что, грубо говоря, оправдывается для ионов  $3d$ -группы, если эффекты ковалентности малы), то мы можем оценить этот вклад для других ионов из измерений на ионах с конфигурацией  $4f^7$ . Основываясь на таком предположении, мы получили для трехвалентных ионов [28]

$$A'_z = - (63 \pm 10) (\langle J \parallel \Lambda \parallel J \rangle - 1) g_n \text{ МГц}, \quad (5.31)$$

где коэффициент  $(\langle J \| \Lambda \| J \rangle - 1)$  учитывает проекцию  $S$  на  $J$  [формула (5.29)]; это соответствует магнитному полю на ядре величиной  $-(83 \pm 13) S$  кЭ.

ТАБЛИЦА 5.5

**Значения константы магнитного сверхтонкого взаимодействия  $A_J$  для свободных трехвалентных ионов, вычисленные из измерений магнитного резонанса на солях**

Предполагается, что вклад от поляризации остова дается формулой  $A'_c = -(63 \pm 10) (\langle J \| \Lambda \| J \rangle - 1) g_n$  МГц, а вклад  $A'_c$  — той же формулой, но с параметром  $-(85 \pm 10)$ . Значение  $A_J$  для  $Tm^{3+}$  оценено из измерений  $Tm$  и  $Tm^{2+}$  [28].

	Ион	Изотоп	Распространенность, %	Ядерный спин $I$	$A_J$ , МГц	$A'_c$ , МГц	$A'_s$ , МГц
59	$Pr^{3+}$	141	100	$5/2$	+1093 (10)	+20 (3)	+27 (8)
60	$Nd^{3+}$	143	12,3	$7/2$	-220,3 (2)	-5,3 (8)	-7,2 (8)
		145	8,3	$7/2$	-136,9 (1)	-3,3 (5)	-4,5 (5)
61	$Pm^{3+}$	147	Радио-активный	$7/2$	(+)599 (6)	(+) 20 (3)	(+) 27 (3)
62	$Sm^{3+}$	147	15,0	$7/2$	-240 (3)	-10,7 (17)	-15 (2)
		149	13,9	$7/2$	-194 (3)	-8,6 (14)	-11,7 (14)
65	$Tb^{3+}$	159	100	$3/2$	+530 (5)	-39 (6)	-54 (6)
66	$Dy^{3+}$	161	19,0	$5/2$	-109,5 (22)	+3,4 (6)	+4,6 (6)
		163	24,9	$5/2$	+152,4 (30)	-5,0 (8)	-6,8 (8)
67	$Ho^{3+}$	165	100	$7/2$	+812,1 (10)	-17,5 (27)	-24 (3)
68	$Er^{3+}$	167	22,9	$7/2$	-125,3 (12)	+2,0 (3)	+2,7 (3)
69	$Tm^{3+}$	169	100	$1/2$	(-393,5)	+4,8 (8)	+6,5 (8)
70	$Yb^{3+}$	171	14,4	$1/2$	+887,2 (15)	-9,0 (15)	-12 (2)
		173	16,2	$5/2$	-243,3 (4)	+2,5 (4)	+3,4 (4)

Блини [29] предположил, что релятивистский вклад в  $A_s$  также можно грубо считать постоянным на единицу электронного спина. С учетом этого вклада мы получаем для трехвалентных ионов

$$A'_s = -85 (\langle J \| \Lambda \| J \rangle - 1) g_n \text{ МГц.} \quad (5.32)$$

Значения  $A'_c$  и  $A'_s$ , определяемые выражениями (5.31) и (5.32), приведены в табл. 5.5. Очевидно, они не могут быть очень точными, но в большинстве случаев они представляют собой сравнительно малые поправки (для  $Tb^{3+}$  эти поправки максимальны и составляют соответственно 7 и 9%). Вычитая их из  $A_J$ , мы получаем параметр сверхтонкого взаимодействия, из которого с помощью выражения (5.26) может быть найдено значение

$\langle r^{-3} \rangle$ , если величина  $g_n$  известна. Такие значения  $\langle r^{-3} \rangle$  приводятся в табл. 5.6 для сравнения с расчетными. Таблица содержит три набора расчетных значений, полученных: 1) Фрименом и Ватсоном [2] с помощью теории Хартри — Фока, 2) Джаддом [30], который принял во внимание эффект конфигурационного взаимодействия, и 3) Линдгреном [31] (см. также [16]) из наблюдаемых констант спин-орбитальной связи. Значения Джадда дают наилучшее согласие с экспериментальными величинами; здесь следует отметить, что в значениях  $A_J$  в табл. 5.5 не учтены поправки на отклонение от  $LS$ -связи, которые в некоторых случаях могут достигать 4% [30].

ТАБЛИЦА 5.6

Значения  $\langle r^{-3} \rangle$  для трехвалентных ионов [30]

Экспериментальные значения, отмеченные звездочкой, вычислены с использованием разности  $(A_J - A'_S)$  из табл. 5.5 и величин  $g_n$  (где они известны). В последнем столбце приведены экспериментальные значения с учетом поправок на отклонение от  $LS$ -связи. Значения, указанные в скобках, получены интерполяцией.

Значения $\langle r^{-3} \rangle$ в атомных единицах						
	Ион	Линдгрэн	Хартри — Фок	Джадд	Эксперимент	Эксперимент (исправл.)
58	Ce <sup>3+</sup>	3,66	4,72	4,17		
59	Pr <sup>3+</sup>	4,26	5,37	4,76	5,0 *	
60	Nd <sup>3+</sup>	4,86	6,03	5,35	5,64 (6)	5,49 (6)
61	Pm <sup>3+</sup>	5,46	—	(5,95)		
62	Sm <sup>3+</sup>	6,07	7,36	6,56	6,5 *	
63	Eu <sup>3+</sup>	6,70	—	(7,22)		
64	Gd <sup>3+</sup>	7,35	8,84	7,92		
65	Tb <sup>3+</sup>	8,03	—	(8,60)	8,3 *	
66	Dy <sup>3+</sup>	8,74	10,34	9,32		
67	Ho <sup>3+</sup>	9,50	—	(10,18)	9,7 *	
68	Er <sup>3+</sup>	10,32	12,01	10,89	10,60 (12)	11,07 (12)
69	Tm <sup>3+</sup>	11,20	—	(11,73)		
70	Yb <sup>3+</sup>	12,18	13,83	12,63	12,50 (8)	

Константы магнитного сверхтонкого взаимодействия для трехвалентных ионов, приведенные в табл. 5.5, можно сравнить с соответствующими константами, измеренными для свободных атомов (табл. 5.4); это позволит установить, насколько сильно различаются величины  $\langle r^{-3} \rangle$  в этих двух случаях. Проводя такое сравнение, мы должны помнить, что спектроскопические состояния в этих двух случаях различны, т. е. различны коэффициенты  $\langle J \| N \| J \rangle$ . Следует также принять во внимание

вклады в сверхтонкое поле свободных атомов, вызванные поляризацией остова и релятивистскими эффектами. Но эти вклады, по-видимому, малы, и если ими пренебречь, то значение  $\langle r^{-3} \rangle_{\text{ион}} / \langle r^{-3} \rangle_{\text{атом}}$  легко вычислить; оно монотонно уменьшается от величины 1,17 для Pг до 1,05 для Yb. Это отношение оказывается близким к отношению величин  $\langle r^{-3} \rangle$  для иона и атома, вычисленному Джаддом и Линдгреном [16], хотя сами величины  $\langle r^{-3} \rangle$  больше.

Имеются некоторые экспериментальные данные для констант сверхтонкой структуры двухвалентных ионов, которые, по-видимому, мало отличаются от констант сверхтонкой структуры свободных атомов, находящихся в тех же спектроскопических состояниях. Приняв во внимание эффект поляризации остова, Блини [32] нашел, что величина  $\langle r^{-3} \rangle$  для ионов  $\text{Ho}^{2+}$  на  $(1,4 \pm 0,3)\%$  больше, чем для Ho, а для ионов  $\text{Tm}^{2+}$  — на  $(2,2 \pm 0,5)\%$  больше, чем для Tm.

### § 5. Ядерное электрическое квадрупольное взаимодействие

Это взаимодействие, как правило, настолько мало, что нам достаточно рассмотреть только матричные элементы в пределах совокупности состояний с данным  $J$ . Следовательно, мы можем использовать гамильтониан взаимодействия в форме, соответствующей свободному иону

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_q = & - \frac{e^2 Q \langle r_q^{-3} \rangle}{I(2I-1)} \langle J \| \alpha \| J \rangle \times \\ & \times \left[ \frac{1}{4} \{3J_z^2 - J(J+1)\} \{3I_z^2 - I(I+1)\} + \right. \\ & + \frac{3}{8} \{(J_z J_+ + J_+ J_z)(I_z I_- + I_- I_z) + (J_z J_- + J_- J_z)(I_z I_+ + I_+ I_z)\} + \\ & \left. + \frac{3}{8} (J_+^2 I_-^2 + J_-^2 I_+^2) \right]. \quad (5.33) \end{aligned}$$

Более того, т. к. ядерное квадрупольное взаимодействие обычно мало, мы можем во всех случаях, за исключением точных экспериментов по двойному электронно-ядерному резонансу, ограничиться рассмотрением только тех матричных элементов, которые диагональны в пределах данных электронных состояний в кристаллическом поле. Если кристаллическое поле имеет симметрию третьего или более высокого порядка относительно оси  $z$ , данное электронное состояние будет представлять собой суперпозицию состояний с  $J_z = M$ , отличающимися на 3 или более. В этом случае отличные от нуля матричные элементы будут иметь только оператор  $\{3J_z^2 - J(J+1)\}$  из (5.33); поэтому опера-

тор ядерного квадрупольного взаимодействия будет обладать аксиальной симметрией и может быть записан в виде

$$P_{\parallel} \left\{ I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right\}, \quad (5.34)$$

где

$$P_{\parallel} = -\frac{3e^2Q \langle r_q^{-3} \rangle}{4I(2I-1)} \langle J_{\parallel} \alpha_{\parallel} J \rangle \langle |3J_z^2 - J(J+1)| \rangle \quad (5.35)$$

и  $\langle |3J_z^2 - J(J+1)| \rangle$  — матричный элемент этого оператора, вычисленный для данного электронного состояния. Ясно, что  $P_{\parallel}$  имеет одно и то же значение для любой пары состояний, различающихся только знаком  $J_z$  и образующих в таком кристаллическом поле дублет (крамерсов или некрамерсов). Если кристаллическое поле имеет ромбическую симметрию, так что ось  $z$  является осью только второго порядка, то состояния кристаллического поля будут содержать значения  $J_z$ , отличающиеся на 2, и члены  $J_+^2$ ,  $J_-^2$  в выражении (5.33) также будут иметь диагональные матричные элементы. В этом случае оператор квадрупольного взаимодействия будет иметь более общий вид (3.40в)

$$P_{\parallel} \left[ \left\{ I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right\} + \frac{1}{3} \eta (I_x^2 - I_y^2) \right], \quad (5.36)$$

где

$$\eta = \frac{3 \langle |J_{\pm}^2| \rangle}{\langle |3J_z^2 - J(J+1)| \rangle}, \quad (5.37)$$

поскольку  $I_x^2 - I_y^2 = \frac{1}{2}(I_+^2 + I_-^2)$ .

Матричные элементы оператора  $3J_z^2 - J(J+1)$  приведены в табл. 17 (т. 2). Так, для состояний  $\cos \theta | \pm 7/2 \rangle + \sin \theta | \mp 5/2 \rangle$  [выражение (5.11)], принадлежащих совокупности с  $J = 9/2$ , имеем

$$\langle |3J_z^2 - J(J+1)| \rangle = 12 \cos^2 \theta - 6 \sin^2 \theta.$$

Эта величина, сильно зависящая от  $\theta$  (когда  $\operatorname{tg} \theta = \sqrt{2}$ , она меняет знак), всегда мала по сравнению с максимальным значением  $3J_z^2 - J(J+1)$ , которое получается для чистого состояния  $| \pm J_z \rangle = | J \rangle$  и равняется 36 для  $J = 9/2$ .

Отсюда следует, что для основного дублета редкоземельного иона квадрупольный член часто может быть мал и что для оценки величины  $Q \langle r_q^{-3} \rangle$  из экспериментальных результатов нам необходимо иметь данные о кристаллическом поле.

Чтобы пойти дальше и оценить величину  $Q$ , нам нужно знать, какое значение следует использовать для  $\langle r_q^{-3} \rangle$ . Простейшее допущение состоит в том, что величина  $\langle r_q^{-3} \rangle$  имеет то же

значение, что и  $\langle r^{-3} \rangle$ , используемая в расчетах сверхтонкой структуры, и, следовательно, может быть определена по сверхтонкой структуре, если известен ядерный магнитный момент. Однако искажение внутренних замкнутых электронных оболочек вызывает заметное изменение градиента электрического поля на ядре (эффект Штернхеймера), которое можно учесть, записав  $\langle r_q^{-3} \rangle = (1 - R) \langle r^{-3} \rangle$ . Вклады в параметр  $R$  могут быть как положительными (экранирование), так и отрицательными (антиэкранирование), но в целом эффект экранирования оказывается малым.

В дополнение к градиенту электрического поля на ядре, обусловленному  $4f$ -электронами, в твердых телах будет существовать вклад от решетки, связанный с членом  $A_2^0(3z^2 - r^2)$  и другими членами второй степени кристаллического поля. Здесь вновь следует ввести фактор экранирования (антиэкранирования), который в общем виде записывается как сомножитель  $(1 - \gamma_\infty)$ . В случае аксиальной симметрии вклад в  $P$  от решетки или кристаллического поля, который должен быть добавлен к (5.35), равен

$$P_{\parallel}(\text{решетка}) = -\frac{3QA_2^0}{I(2I-1)}(1 - \gamma_\infty). \quad (5.38)$$

Эдмондс [33] непосредственно измерил величину решеточного вклада методом ядерного магнитного резонанса в трех солях лантана, где ион  $\text{La}^{3+}$  не имеет  $4f$ -электронов. С использованием расчетных значений  $A_2^0$  и  $Q = 0,27$  барн для  $^{139}\text{La}$  было найдено, что множитель  $(1 - \gamma_\infty)$  равен примерно 20 и имеет, по-видимому, положительный знак. Многие теоретические расчеты дают еще большие отрицательные значения; например, Гатикар, Рэйчаудхури и Рэй [34] нашли, что множитель  $(1 - \gamma_\infty)$  равен  $+81$  для  $\text{Pr}^{3+}$  и  $+75$  для  $\text{Tm}^{3+}$ . С другой стороны, полученные ими значения  $R$  оказались весьма малыми (соответственно  $+0,20$  и  $+0,15$  для этих двух ионов). Большие факторы антиэкранирования для решеточного вклада означают, что он может превалировать над градиентом от  $4f$ -электронов в тех случаях, когда последний исключительно мал (для  $\text{Nd}^{3+}$  см. § 8 гл. 4 и ниже — для  $\text{Eu}^{3+}$ ). Барнес, Мёссбауэр, Канкелейт и Пойндекстер [35] непосредственно определили относительную важность этих двух вкладов в мёссбауэровских экспериментах на двух солях тулия. Более общий анализ дали Блок и Ширли [36].

В случае кубической симметрии решеточный вклад отсутствует, а квадрупольное взаимодействие, обусловленное  $4f$ -электронами, имеет более сложную форму; этот вопрос обсуждается в § 7 гл. 4, § 9 и 10 настоящей главы и в гл. 18 (т. 2).

## § 6. Результаты экспериментальных исследований этилсульфатов и безводных хлоридов

В этих двух солях точечная симметрия редкоземельного иона есть  $C_{3h}$ , и их удобно рассматривать вместе; действительно, результаты экспериментов на этих солях оказываются поразительно сходными. Этилсульфаты были первыми солями редкоземельных элементов, исследованными методом резонанса. Основываясь главным образом на результатах этих экспериментов, Эллиот и Стивенс [26] дали теоретическую интерпретацию; при наличии столь ограниченного количества экспериментальных данных им удалось добиться замечательного успеха в оценке параметров кристаллического поля. Применение оптической спектроскопии высокого разрешения и инфракрасной спектроскопии сильно изменило ситуацию, позволив непосредственно и точно измерять кристаллические расщепления в основном и в некоторых возбужденных состояниях. Параметры кристаллического поля, определенные на основе этих измерений почти для всех этилсульфатов и безводных хлоридов, приводятся в табл. 5.7 и 5.8. В каждом случае член  $V_6^6$  намного больше остальных; в целом члены  $V_6^6$  и  $V_6^0$  уменьшаются по мере перехода от легких элементов ряда к тяжелым,  $V_4^0$  изменяется мало (лишь в середине ряда, возможно, есть незначительное уменьшение), тогда как  $V_2^0$  заметно увеличивается в этилсульфатах (в хлоридах меньше). Если бы потенциал кристаллического поля был одинаков для всего редкоземельного ряда, изменения  $V_k^q$  были бы полностью обусловлены изменениями величин  $\langle r^k \rangle$ , которые должны равномерно уменьшаться по мере перехода к более тяжелым элементам, поскольку увеличивающийся заряд ядра стягивает электронные орбиты. Как можно видеть из табл. 5.1, расчетные значения  $\langle r^2 \rangle$ ,  $\langle r^4 \rangle$  и  $\langle r^6 \rangle$ , полученные по методу Хартри—Фока, при переходе от  $Ce^{3+}$  к  $Yb^{3+}$  уменьшаются примерно в 2, 4 и 7 раз соответственно. Экспериментальные результаты показывают, что кристаллический потенциал не остается постоянным, вероятно, потому, что позиции ионов лигандов меняются при уменьшении размеров центрального иона (небольшие угловые смещения могут оказаться гораздо более важными, чем небольшие изменения расстояний). Возможно также, что важную роль играют эффекты экранирования или антиэкранирования, вызываемые искажением внешних замкнутых электронных оболочек кристаллическим полем, изменяющимся вдоль редкоземельного ряда. В оценках важности эффектов экранирования имеется немало противоречий. Например, Бернс [46] показал, что эффекты экранирования незначительны, в то время как Фримен и Ватсон



[47] придерживаются противоположной точки зрения. Они предполагают также, что может иметь место нелинейное экранирование, при котором эффекты экранирования различны для волновых функций с разными угловыми распределениями электронного заряда (если бы эти эффекты были заметны, то наблюдаемые экспериментально уровни кристаллического поля невозможно было бы описать единственным набором параметров  $V_k^q$ ). Последующие расчеты, которые проделали Штернхеймер [48], а также Штернхеймер, Блум и Пайерлс [49], показали, что экранирование может быть намного более значительным для  $V_2$ , чем для  $V_4$  и  $V_6$ .

ТАБЛИЦА 5.7

**Параметры кристаллического поля для редкоземельных этилсульфатов**

Встречающийся в таблице символ La означает разбавление солью лантана, в остальных случаях кристаллы не разбавлены.

	$A_2^0 \langle r^2 \rangle,$ см <sup>-1</sup>	$A_4^0 \langle r^4 \rangle,$ см <sup>-1</sup>	$A_6^0 \langle r^6 \rangle,$ см <sup>-1</sup>	$ A_6^6  \langle r^6 \rangle,$ см <sup>-1</sup>	Литература
Ce	+9	-42	-45	680	[37]
Pr (La)	+15	-88	-49	548	[38]
Pr	+23	-80	-44	695	[39]
Nd	+58	-68	-43	595	[40]
Pm					
Sm	+60	-64	-40	575	[41]
	+78	-53			[39]
Sm (La)	+45	-25	-30	450	[42] <sup>1)</sup>
Eu	+80	-63	-39	510	[20]
Gd					
Tb	+110	-75	-34	465	[39]
Dy	+124	-79 <sup>2)</sup>	-31	492	[43]
	+144	-85	-33	535	[41]
Ho	+125	-79	-30	391	[39]
Er	+126	-81	-31	387	[44]
	+119	-74	-30	376	[41]
Tm (La)	+130	-71	-29	433	[45]
Yb					

<sup>1)</sup> Приблизительные значения, которые при  $A_4^3 \langle r^4 \rangle \approx 360$  см<sup>-1</sup> согласуются с g-факторами и расщеплениями уровня  $J=5/2$ .

<sup>2)</sup> Уточненное значение [39].

В заключение отметим, что были предприняты попытки рассчитать кристаллический потенциал и затем найти эффективные значения  $\langle r^h \rangle$  путем сравнения со спектроскопическими па-

раметрами кристаллического поля. Хатчингс и Рэй [50] выполнили детальные вычисления такого рода для  $\text{PrCl}_3$  и  $\text{PrVr}_3$  и получили неожиданные результаты.

ТАБЛИЦА 5.8

**Параметры кристаллического поля для безводных редкоземельных хлоридов (гексагональная структура  $\text{LaCl}_3$ )**

Символ La означает, что измерения были проведены на образце, разбавленном  $\text{LaCl}_3$ . Энергетические уровни основного мультиплета и соответствующие волновые функции для большинства ионов даются в статье Миккельсона и Степлтона [54].

	$A_2^0 \langle r^2 \rangle,$ см <sup>-1</sup>	$A_4^0 \langle r^4 \rangle,$ см <sup>-1</sup>	$A_6^0 \langle r^6 \rangle,$ см <sup>-1</sup>	$ A_6^6  \langle r^6 \rangle,$ см <sup>-1</sup>	Литература
Ce	+65	-41	-64	399	[55], [56]
Pr (La)	+50	-40	-39	397	[57]
	+47	-41	-40	405	[58] (см. также [50])
Nd (La)	+104	-36	-45	426	[59]
	+98	-39	-44	443	[60]
Pm					
Sm	+81	-23	-44	426	[61]
Eu (La)	+89	-38	-51	495	[62]
Gd (La)	+97	-42	-30	290	[63]
Tb (La)	+92	-40	-30	290	[64]
Dy (La)	+90	-40	-23	253	[65]
Ho (La)	+122	-45	-28	280	[66]
	+114	-34	-28	277	[67, 68]
Er (La)	+94	-37	-27	265	[69]

Эффективные значения  $\langle r^2 \rangle$  оказались намного (в 10—30 раз) меньше, чем значения Хартри—Фока; с другой стороны, эффективные значения  $\langle r^4 \rangle$  и  $\langle r^6 \rangle$  получились больше значений Хартри—Фока ( $\langle r^4 \rangle$  — немного, а  $\langle r^6 \rangle$  — почти в 10 раз). Аналогичные результаты были получены Блини [32] для  $\text{Tm}^{2+}$  в  $\text{CaF}_2$ . Экс и Бернс [51] предположили, что эти расхождения отчасти могут быть вызваны ковалентностью и эффектом перекрытия (см. также [52, 53]).

Данные парамагнитного резонанса в этилсульфатах и безводных хлоридах приводятся в табл. 5.9 и 5.10. Эти таблицы содержат все ионы, за исключением ионов с наполовину заполненной оболочкой; последние будут рассмотрены отдельно. В большинстве случаев данные по резонансу имеются только для основного состояния. Мы будем придерживаться интерпретации, принятой в оригинальных теоретических статьях; это позволит нам проследить путь, по которому шло решение дан-

ной проблемы при отсутствии детальных сведений о кристаллическом поле (за исключением данных о его симметрии).

$$\text{Ce}^{3+}, 4f^1, {}^2F(S = 1/2, L = 3, \text{основное состояние } J = 5/2, \langle J \parallel \Lambda \parallel J \rangle = 6/7)$$

Первое возбужденное состояние свободного иона  ${}^2F_{7/2}$  лежит выше основного состояния  ${}^2F_{5/2}$  приблизительно на  $2200 \text{ см}^{-1}$ ; этот интервал намного больше расщеплений, производимых кристаллическим полем, так что в первом приближении  $J$  можно считать хорошим квантовым числом. В пределах совокупности состояний с  $J = 5/2$  операторы шестой степени, входящие в кристаллический потенциал, не имеют матричных элементов; поэтому потенциал принимает простой вид

$$V = A_2^0 \langle r^2 \rangle \langle J \parallel \alpha \parallel J \rangle O_2^0 + A_4^0 \langle r^4 \rangle \langle J \parallel \beta \parallel J \rangle O_4^0. \quad (5.39)$$

Матричные элементы операторов  $O_2^0$  и  $O_4^0$  приведены в табл. 17 (т. 2), а значения  $\langle J \parallel \alpha \parallel J \rangle$  и  $\langle J \parallel \beta \parallel J \rangle$  — в табл. 20 (т. 2). Все матричные элементы диагональны, поэтому кристаллическое поле дает три крамерсовых дублета с волновыми функциями

$$\left| J_z = \pm \frac{1}{2} \right\rangle, \quad \left| J_z = \pm \frac{3}{2} \right\rangle, \quad \left| J_z = \pm \frac{5}{2} \right\rangle.$$

Поскольку  $\langle J \parallel \Lambda \parallel J \rangle = 6/7$  для основного состояния  $J = 5/2$ , главные значения  $g$ -факторов этих дублетов равны [ср. (1.80)]

$$\begin{aligned} \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle \quad g_{\parallel} = \frac{6}{7} = 0,86; \quad g_{\perp} = \frac{18}{7} = 2,57, \\ \left| \pm \frac{3}{2} \right\rangle \quad g_{\parallel} = \frac{18}{7} = 2,57; \quad g_{\perp} = 0, \\ \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle \quad g_{\parallel} = \frac{30}{7} = 4,29; \quad g_{\perp} = 0. \end{aligned} \quad (5.40)$$

Сравнение этих величин с данными табл. 5.9 и 5.10 показывает, что теория в первом порядке не дает точного согласия с экспериментом, но качественно хорошо объясняет его, если предположить, что основным дублетом в хлориде и первым возбужденным в этилсульфате является дублет  $|\pm 5/2\rangle$ , а основное состояние в этилсульфате — дублет  $|\pm 1/2\rangle$ .

Посмотрим теперь, не может ли быть достигнуто количественное согласие с экспериментом, если принять во внимание вклад от возбужденного состояния  $J = 7/2$ . Здесь мы должны использовать потенциал в более общей форме (5.4) или (5.5) вместо усеченного оператора (5.39), который был применен в пределах совокупности состояний с  $J = 5/2$ . В случае  $J_z = \pm 1/2$  члены  $V_k^0$  имеют матричные элементы между состояниями

ТАБЛИЦА 5.9  
 Данные парамагнитного резонанса для разбавленных этилсульфатов  $Ln(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9H_2O$

Ион	Разбавитель	T, K	$g_{\parallel}$	$ g_{\perp} $	Изотоп	$A_{\parallel}, \text{см}^{-1}$	$ A_{\perp} , \text{см}^{-1}$	$P_{\parallel}, \text{см}^{-1}$
Ce	La	4,2	(+) 0,955 (5)	2,185 (10)		Основное состояние Возбужденный дублет 3 (1) $\text{см}^{-1}$		
			(-) 3,72 (1)	0,20 (5)				
Pr	Y	20	1,525 (20)		141	0,0755 (20)		
Nd	La	20	(+) 3,535 (1)	2,072 (1)	143	(-) 0,03803 (1)	0,01989 (5)	$< 10^{-4}$
					145	(-) 0,02364 (1)	0,01237 (5)	$< 10^{-4}$
Pm	La		0,432 (4)		147	0,01655 (13)		
Sm	La	4,2	(+) 0,596 (2)	0,604 (2)	147	(-) 0,0060 (1)	0,0251 (1)	$< 4 \cdot 10^{-4}$
					149	(-) 0,0049 (1)	0,0205 (1)	
Tb	Y	12	17,72 (2)		159	0,209 (2)		
Dy	Y	14,4	(10,8)	(0)		Основное состояние — резонанс не наблюдается Возбужденный дублет 15 (4) $\text{см}^{-1}$		
			(+) 5,86 (10)	8,4 (5)				
Ho	Y	13	15,41 (1)		165	0,3354 (4)		
Er	La	4	(+) 1,47 (3)	8,85 (20)	167	(-) 0,0052 (1)	0,0314 (1)	0,0030 (3)
Tm	Y	13	} Резонанс не наблюдается					
Yb								

Данные парамагнитного резонанса для разбавленных хлоридов [6]

Ион	Разбавитель	T, K	$g_{\parallel}$	$ g_{\perp} $	Изотоп	$A_{\parallel}, \text{см}^{-1}$	$ A_{\perp} , \text{см}^{-1}$	$P_{\parallel}, \text{см}^{-1}$
Ce	La	4,2	(-) 4,0366 (15)	0,17 (8)				
Pf	La	4,2	1,035 (5)		141	0,0502 (3)		
Nd	La	4,2	(+) 3,996 (1)	1,763 (1)	143	(-) 0,0425 (2)	0,0167 (1)	$< 10^{-4}$
					145	(-) 0,0264 (2)	0,0104 (1)	$< 10^{-4}$
Sm	La	4,2	(+) 0,5841 (3)	0,6127 (6)	147	(-) 0,00607 (2)	0,0245 (1)	
					149	(-) 0,00499 (2)	0,0202 (1)	
Tb	La	4,2	17,78 (1)		159	0,212 (3)		
Dy	La	4,2	Резонанс не наблюдается					
Ho	La	4,2	16,01 (2)		165	0,351 (7)		
Er	La	4,2	(+) 1,989 (1)	8,757	167	(-) 0,00664 (3)	0,0304 (2)	(+) 0,00086
Tm	La	4,2	Резонанс не наблюдается					
Yb	La	4,2						

$|J, J_z\rangle = |5/2, \pm 1/2\rangle$  и  $|7/2, \pm 1/2\rangle$ , тогда как матричные элементы оператора  $V_6^6$  равны нулю; поэтому волновые функции состояний можно записать в общей форме

$$\begin{aligned} |\xi\rangle &= \cos \varphi \left| \frac{5}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle - \sin \varphi \left| \frac{7}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle, \\ |\bar{\xi}\rangle &= \cos \varphi \left| \frac{5}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \sin \varphi \left| \frac{7}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle. \end{aligned} \quad (5.41)$$

Однако, поскольку мы имеем дело с одноэлектронной системой, этот дублет описывается в представлении  $|l_z, s_z\rangle$  волновыми функциями

$$\begin{aligned} |\xi\rangle &= \cos \theta | +1, - \rangle - \sin \theta | 0, + \rangle, \\ |\bar{\xi}\rangle &= -\cos \theta | -1, + \rangle + \sin \theta | 0, - \rangle, \end{aligned} \quad (5.42)$$

с которыми проще иметь дело. Мы можем использовать вещественные коэффициенты в волновых функциях ( $\cos \theta$  и  $\sin \theta$ ), поскольку, как показано в § 1 гл. 16 (т. 2), для симметрии  $C_{3h}$  все коэффициенты  $B_k^q$  в разложении кристаллического потенциала (16.1) (т. 2) и, следовательно, все матричные элементы кристаллического поля могут быть выбраны вещественными. Коэффициенты  $\cos \varphi$  и  $\sin \varphi$  в (5.41) также действительны, ибо коэффициенты Клебша — Гордана, связывающие представления  $|l_z, s_z\rangle$  и  $|J, J_z\rangle$ , вещественны.

Из выражений (5.42) находим

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= 2 \langle \xi | l_z + 2s_z | \xi \rangle = 2 \sin^2 \theta, \\ |g_{\perp}| &= 2 \langle \xi | l_x + 2s_x | \bar{\xi} \rangle = 2 | \sqrt{3} \sin 2\theta - \sin^2 \theta |; \end{aligned} \quad (5.43)$$

в первом приближении, соответствующем  $\varphi = 0$  в (5.41) и  $\sin \theta = (3/7)^{1/2}$  в (5.42), формулы (5.43) дают те же значения  $g$ , что и (5.40). Исключая  $\theta$  из (5.43), мы находим, что  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  должны удовлетворять соотношению

$$\frac{(g_{\parallel} + g_{\perp})^2}{12g_{\parallel}(2 - g_{\parallel})} = 1. \quad (5.44)$$

Из эксперимента это отношение получается равным 0,82; отсюда следует, что не существует такого значения  $\theta$ , которое при подстановке в (5.43) давало бы точное согласие с экспериментом. Для чистого дублета  $J_z = \pm 5/2$  величина  $g_{\perp}$  равна нулю и резонанс не наблюдается. Конечное значение  $g_{\perp}$  получается здесь только благодаря примешиванию состояний с  $J =$

$= 7/2$ , которое дает волновые функции

$$\begin{aligned} |+\rangle &= p_1 \left| \frac{5}{2}, -\frac{5}{2} \right\rangle + q_1 \left| \frac{7}{2}, -\frac{5}{2} \right\rangle + r_1 \left| \frac{7}{2}, +\frac{7}{2} \right\rangle, \\ |-\rangle &= -p_1 \left| \frac{5}{2}, +\frac{5}{2} \right\rangle + q_1 \left| \frac{7}{2}, +\frac{5}{2} \right\rangle + r_1 \left| \frac{7}{2}, -\frac{7}{2} \right\rangle, \end{aligned} \quad (5.45)$$

или в  $|l_z, s_z\rangle$ -представлении

$$\begin{aligned} |+\rangle &= p_2 | -2, -\rangle + q_2 | -3, +\rangle + r_2 | +3, +\rangle, \\ |-\rangle &= p_2 | +2, +\rangle + q_2 | +3, -\rangle + r_2 | -3, -\rangle, \end{aligned} \quad (5.46)$$

где, конечно,  $p^2 + q^2 + r^2 = 1$  в каждом случае. (Заметим, что  $p_1, q_1, r_1$  могут быть непосредственно связаны с  $p_2, q_2, r_2$  путем разложения функций  $|J, J_z\rangle$  по функциям  $|l_z, s_z\rangle$ ; это дает  $r_1 = r_2$  и

$$\begin{aligned} -p_1 + \sqrt{6} q_1 &= \sqrt{7} p_2, \\ \sqrt{6} p_1 + q_1 &= \sqrt{7} q_2. \end{aligned} \quad (5.47)$$

Формулы (5.47) можно использовать для проверки приведенных ниже значений  $g$ .)

Чтобы можно было использовать эффективный спиновый гамильтониан в случае излучения с круговой поляризацией, мы выбрали в (5.45) и (5.46) в качестве  $|+\rangle$  то состояние, из которого состояние  $|-\rangle$  получается при воздействии оператора  $l_- + s_-$ . Правильные знаки в состоянии  $|-\rangle$  связываются со знаками в состоянии  $|+\rangle$  формулой обращения времени (15.29) (т. 2).

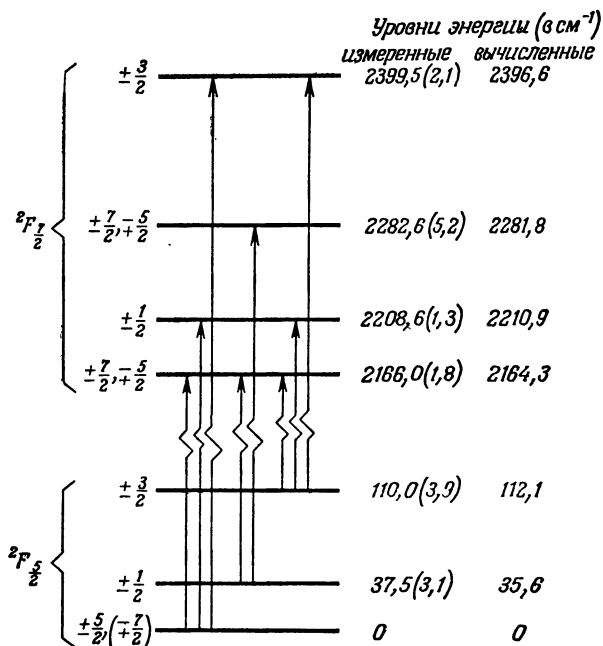
Выражения для  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$ , найденные из (5.45) с помощью (16.39), (16.40), табл. 20 (т. 2) и соотношения  $\langle 7/2 \| \Lambda \| 7/2 \rangle = 8/7$ , имеют вид

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= \frac{2}{7} (-15p_1^2 + 2\sqrt{6} p_1 q_1 - 20q_1^2 + 28r_1^2), \\ g_{\perp} &= \left| \frac{2}{\sqrt{7}} r_1 (\sqrt{6} p_1 + 8q_1) \right|, \end{aligned} \quad (5.48)$$

тогда как из (5.46)

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= 2(-3p_2^2 - 2q_2^2 + 4r_2^2), \\ g_{\perp} &= \left| 2r_2 (\sqrt{6} p_2 + 2q_2) \right|. \end{aligned} \quad (5.49)$$

Ясно, что если  $r$  мало по сравнению с другими коэффициентами, величина  $g_{\parallel}$  будет отрицательной, поскольку состояние  $|+\rangle$  будет иметь отрицательную зеемановскую энергию; поэтому перед соответствующими данными в табл. 5.9 и 5.10 мы поставили в скобках отрицательные знаки, хотя эти знаки не были подтверждены экспериментально.



Фиг. 5.4. Уровни энергии и разрешенные оптические переходы для (Ce, La)Cl<sub>3</sub>.

Состояния характеризуются значениями  $\pm J_z$ , нижнее имеет примесь ( $\mp 7/2$ ) состояний с  $J=7/2$ . Измеренные значения энергии сравниваются с расчетными, полученными с помощью параметров кристаллического поля из табл. 5.8 и параметра спин-орбитальной связи  $\zeta = 626,5 \pm 1,6 \text{ см}^{-1}$  [55].

Для (La, Ce)Cl<sub>3</sub> все 4f-уровни наблюдались методами оптической спектроскопии. Они показаны на фиг. 5.4, где приведены также расчетные уровни энергии, полученные с набором параметров кристаллического поля, взятым из табл. 5.8; параметр спин-орбитальной связи в расчетах был принят равным  $\zeta = 626,5 \pm 1,6 \text{ см}^{-1}$ . Эта величина составляет 0,9745 от параметра спин-орбитальной связи свободного иона Ce<sup>3+</sup>. Хелвеге, Орлих и Шак [55] обнаружили, что при таком значении  $\zeta$  согласно расчета с измеренной величиной  $|g_{\parallel}|$  для основного дублета получается несколько лучше. Расчетная величина  $|g_{\parallel}|$  уменьшается при этом с 4,222 до 4,078, тогда как измеренная величина равна 4,0366.

Вернемся теперь к вопросу о  $g$ -факторах основного дублета в этилсульфате церия. Эллиот и Стивенс [25] показали, что благодаря близости двух нижних дублетов теория очень чувствительна к любым отклонениям от симметрии отражения в плоскости  $xy$ . Эти отклонения вызывают появление в кристалличе-



ском потенциале членов  $V_4^{\pm 3}, V_6^{\pm 3}$ , которые примешивают к основному дублету  $|J_z = \pm 1/2\rangle$  состояния  $|J_z = \mp 5/2\rangle$  (примесь может иметь комплексную амплитуду). Тогда становится возможным сопоставление  $g$ -факторов двух нижних дублетов и температурного изменения восприимчивости. Измерения восприимчивости проведены только на неразбавленной соли, где дублеты инвертированы и нижним является дублет  $|J_z = \pm 5/2\rangle$ . Однако эта особенность требует лишь очень небольших изменений коэффициентов кристаллического поля, поскольку малый энергетический интервал, разделяющий два нижних дублета, появляется в результате случайного сокращения больших членов.

Если бы это предположение было справедливо, то, как показал Биргенау [37], значения  $g$  должны были бы очень сильно зависеть от расщепления между двумя дублетами, поскольку при расчете примеси другого состояния по теории возмущений это расщепление входит в знаменатель.

В действительности эксперименты с различными кристаллами (этилсульфаты лантана, церия, самария и иттрия), в которых энергетическое расщепление  $W_{\pm 1/2} - W_{\pm 5/2}$  изменяется от  $-3,9$  до  $+17,4$  см $^{-1}$ , показывают, что  $g$ -фактор дублета  $|\pm 5/2\rangle$  изменяется очень мало. Значение  $g_{\perp}$  остается постоянным в пределах экспериментальной ошибки;  $g_{\parallel}$  увеличивается всего лишь от 3,70 до 3,81, тогда как все теоретические значения  $g_{\parallel}$  близки к 4,14.

Поскольку поправка к  $g_{\parallel}$  для дублета  $|\pm 5/2\rangle$  пропорциональна квадрату примеси состояний  $|\pm 1/2\rangle$ , то, согласно теории статического кристаллического поля, она должна изменяться как  $(W_{\pm 1/2} - W_{\pm 5/2})^{-2}$ . Если примесь обусловлена динамическим кристаллическим полем, т. е. теми членами более низкой симметрии, которые появляются за счет решеточных колебаний, то энергетический знаменатель в примеси содержит наряду с расщеплениями статического кристаллического поля энергию фононов. Тогда примеси и поправки к  $g$ -факторам будут намного слабее зависеть от  $(W_{\pm 1/2} - W_{\pm 5/2})$ , если энергии фононов велики по сравнению с этим расщеплением. Таким путем Биргенау [37] удалось успешно объяснить низкие значения  $g_{\parallel}$  для дублета  $|\pm 5/2\rangle$  в этилсульфате. Бегьюли и Велла-Колейро [56] ввели простую поправку того же рода к значению  $g_{\parallel}$  для аналогичного дублета в  $(\text{Ce, La})\text{Cl}_3$ , а также к дублету  $|\pm 1/2\rangle$  уровня  $J = 7/2$  (фиг. 5.4).

Как показал Биргенау, поправки такого типа, первоначально предложенные Ину [70] (они могут быть как положительными, так и отрицательными), позволяют четко объяснить наблюдаемые величины  $g$ -факторов, тогда как объяснение с учетом пе-

рекрытия и ковалентности потребовало бы таких вкладов в статическое кристаллическое поле, которые гораздо больше действительного кристаллического поля.

$$\text{Pr}^{3+}, 4f^2, {}^3H_4 \quad (S = 1, L = 5; \text{основное состояние } J = 4, \langle J \parallel \Lambda \parallel J \rangle = 4/5)$$

Этот некрамерсов ион с двумя  $4f$ -электронами имеет основное состояние  $J = 4$ . Как следует из (5.15)–(5.17), в случае симметрии  $C_{3h}$  кристаллическое поле расщепляет девятикратно вырожденный уровень  $J = 4$  на три синглета и три дублета. Волновые функции дублетов имеют вид  $|4, \pm 1\rangle$ ,

$$\begin{aligned} |\xi\rangle &= \sin \theta |4, +2\rangle + \cos \theta |4, -4\rangle, \\ |\bar{\xi}\rangle &= \sin \theta |4, -2\rangle + \cos \theta |4, +4\rangle \end{aligned} \quad (5.50)$$

и

$$\begin{aligned} |\xi'\rangle &= \cos \theta |4, +2\rangle - \sin \theta |4, -4\rangle, \\ |\bar{\xi}'\rangle &= \cos \theta |4, -2\rangle - \sin \theta |4, +4\rangle, \end{aligned} \quad (5.51)$$

причем состояния каждого дублета сопряжены операцией обращения времени. Два набора состояний взаимно ортогональны, и выражение (5.51) может быть получено из (5.50) заменой  $\theta$  на  $\theta + \pi/2$ . В каждом случае зеэмановские энергии сопряженных состояний противоположны по знаку. Полное зеэмановское расщепление дублета равно  $g_{\parallel} \beta H_z$ ; для дублета (5.51) имеем

$$g_{\parallel} \beta H_z = 2\beta \langle J \parallel \Lambda \parallel J \rangle H_z (2 \cos^2 \theta - 4 \sin^2 \theta), \quad (5.52)$$

где  $\langle J \parallel \Lambda \parallel J \rangle = 4/5$ . Значение  $g_{\parallel} = 1,52_5$ , наблюдаемое в основном состоянии в этилсульфате, можно объяснить, полагая в (5.51)  $\theta = 24^\circ$  и допуская заметную поправку от примеси возбужденного состояния  $J = 5$ . Меньшая величина  $g_{\parallel} = 1,03_5$  в безводном хлориде требует несколько большего значения  $\theta$ .

Пользуясь только результатами резонансных измерений, мы не можем установить, какое из состояний,  $|\xi'\rangle$  или  $|\bar{\xi}'\rangle$ , имеет положительную зеэмановскую энергию. Вместе с тем ясно, что от выбора знака  $g_{\parallel}$  в (5.52) зависит величина  $\theta$ . Легко видеть, что эта альтернатива не равносильна использованию (5.50) вместо (5.51). В любом случае знак  $g_{\parallel}$  должен выбираться на основе результатов дополнительных тепловых, магнитных или спектроскопических экспериментов.

Поскольку мы имеем дело с некрамерсовым дублетом, для которого  $g_{\perp} = 0$ , резонанс наблюдается только благодаря искажениям кристаллического поля, смешивающим два сопряженных состояния. Линия поглощения имеет асимметричную форму, интенсивность ее максимальна, когда осциллирующее магнитное поле также направлено вдоль кристаллической оси.

Теория этого явления изложена кратко в § 14 гл. 3, § 3 гл. 5 и детально в § 5 гл. 18 (т. 2). Величины  $\Delta_0$  и  $h_0$  [соотношения (3.103), (3.105)] получались из экспериментальных данных в предположении, что переходы обусловлены осциллирующим магнитным полем. Бейкер и Блини [71] нашли, что для  $\text{Pr}^{3+}$  в этилсульфате иттрия  $\Delta_0 = 0,11 \pm 0,04 \text{ см}^{-1}$ , а в этилсульфате лантана  $\Delta_0 = 0,19 \text{ см}^{-1}$ ; в неразбавленном этилсульфате празеодима эта величина еще больше. Для  $\text{Pr}^{3+}$  в  $\text{LaCl}_3$  Хатчисон и Уонг [6] нашли намного меньшее значение  $\Delta_0 \approx 0,02 \text{ см}^{-1}$  или  $h_0 \approx 37 \text{ Э}$ . Вильямс [72] провел детальное сравнение теоретической формы линии с экспериментальной и показал (фиг. 3.27), что переходы в основном вызваны перпендикулярной компонентой осциллирующего электрического поля и что для  $\text{Pr}^{3+}$  в этилсульфате иттрия согласие теории с экспериментом получается намного лучшим, если использовать выражение (3.111) и положить  $\Delta_0 = 0,15 \pm 0,04 \text{ см}^{-1}$ .

$$\text{Nd}^{3+}, 4f^3, {}^4I_{3/2} \quad (S = 3/2, L = 6; \text{основное состояние } J = 9/2, \langle J \parallel \Lambda \parallel J \rangle = 8/11)$$

Крамерсовы дублеты, принадлежащие совокупности состояний с  $J = 9/2$ , в случае симметрии  $C_{3h}$  могут иметь следующие волновые функции:

- а) дублет  $|\pm 1/2\rangle$ , для которого  $g_{\perp} = 5g_{\parallel} = 5 \langle J \parallel \Lambda \parallel J \rangle$ ;
- б) два дублета  $|\pm 9/2, \mp 3/2\rangle$ , для которых  $g_{\perp} = 0$ ;
- в) два дублета типа (5.11),  $g$ -факторы которых определяются соотношениями (5.12).

Наблюдаемым значениям  $g$ -факторов в основном состоянии отвечает только последняя форма. Мы можем убедиться в этом, вычислив величину

$$\frac{9g_{\perp}^2}{4(g_{\parallel} + 5\Lambda)(7\Lambda - g_{\parallel})},$$

которая получается путем исключения  $\theta$  из соотношений (5.12) и должна быть равна единице, если справедливо приближение первого порядка. Подставляя сюда

$$\Lambda = \langle J \parallel \Lambda \parallel J \rangle = \frac{8}{11}$$

и экспериментальные значения  $g$ -факторов, мы получаем величины 0,86 для этилсульфата и 0,84 для трихлорида; это означает, что первый порядок теории является неплохим приближением. Для этилсульфата наиболее подходящее значение  $\theta$  составляет  $24^\circ$ , при этом (табл. 5.9)

$$g_{\parallel} = 3,65, \quad g_{\perp} = 2,16.$$

Неодим имеет два нечетных изотопа с массовыми числами 143 и 145; ядерный спин обоих изотопов равен  $I = 7/2$  (слу-

чажно не одим оказался первым ионом 4f-группы, у которого методом электронного парамагнитного резонанса были определены ядерные спины). Согласно выражению (5.30), мы должны ожидать, что в первом приближении

$$\frac{g_{\parallel}/g_{\perp}}{A_{\parallel}/A_{\perp}} = 1;$$

экспериментальное значение (как для этилсульфата, так и для трихлорида) получается равным 0,89, и это служит еще одним подтверждением того, что первое приближение является достаточно точным.

Во втором приближении члены кристаллического поля будут примешивать к основному дублету возбужденные состояния с  $J = 11/2$  и теми же значениями  $J_z$ . Варьируя амплитуды этих примесей, можно улучшить согласие между вычисленными и экспериментальными значениями  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$  и  $A_{\parallel}/A_{\perp}$ . Наиболее полные расчеты такого рода проделал Халфорд [73] в связи с интерпретацией результатов двойного электронно-ядерного резонанса изотопов  $\text{Nd}^{3+}$  в  $\text{LaCl}_3$ . Используя параметры кристаллического поля, полученные Джаддом [59] с учетом промежуточной связи, он составил и численно диагонализировал полную матрицу энергии кристаллического поля и спин-орбитальной связи для уровней  ${}^4I_{9/2}$ ,  ${}^4I_{11/2}$  и  ${}^4I_{13/2}$ . (Параметры кристаллического поля были получены на основе оптических спектров флуоресценции.) Расчет  $g$ -факторов основного дублета дал значения

$$g_{\parallel} = +4,1016, \quad |g_{\perp}| = 1,7925,$$

которые хорошо согласуются с измерениями Халфорда

$$g_{\parallel} = 3,9903(5), \quad |g_{\perp}| = 1,7635(12);$$

кстати, экспериментальные данные Халфорда точнее, чем данные Хатсона и Уонга [6], приведенные в табл. 5.10.

Детальное описание спектров двойного электронно-ядерного резонанса вместе с обсуждением многочисленных важных поправок содержится в § 8 гл. 4.

$$\text{Pm}^{3+}, \quad 4f^4, \quad {}^5I_4 \quad (S = 2, \quad L = 6; \quad \text{основное состояние} \\ J = 4, \quad \langle J \parallel \Lambda \parallel J \rangle = 3/5)$$

Этот ион не имеет стабильных изотопов; резонанс наблюдался на изотопе  ${}^{147}\text{Pm}$ , который является бета-радиоактивным и имеет период полураспада 2,64 года. Основное состояние иона  $\text{Pm}^{3+}$ , внедренного в этилсульфат лантана, — некрамерсов дублет, который описывается спиновым гамильтонианом типа (5.20) с дополнительным членом сверхтонкой структуры  $A_{\parallel}S_zI_z$ . Степлтон, Джеффрис и Ширли [74] наблюдали восемь сверхтонких

линий асимметричной формы, соответствующих  $I = 7/2$ ; ширина этих линий с течением времени быстро увеличивалась, что, вероятно, было вызвано радиационным повреждением кристалла. Результаты измерений величин  $g_{\parallel}$  и  $A_{\parallel}$  приведены в табл. 5.9; они согласуются с волновыми функциями типа (5.51), где  $\theta \sim 38^\circ$  (примесь состояний с  $J = 5$  составляет примерно 0,03). Такая величина  $\theta$  соответствует отрицательному значению  $g_{\parallel}$  в (5.52), что, конечно, не имеет физического значения.

$$\text{Sm}^{3+}, 4f^5, {}^6H_{5/2} \quad (S = 5/2, L = 5; \text{основное состояние } J = 5/2, \langle J \parallel \Lambda \parallel J \rangle = 2/7)$$

Ион самария имеет в основном состоянии  $J = 5/2$ ; казалось бы, по аналогии с церием очень просто установить волновые функции основного дублета, так как величина  $g_{\perp}$  отлична от нуля только для дублета  $|\pm 1/2\rangle$ . Однако дублет  $|\pm 1/2\rangle$  должен был бы иметь

$$g_{\parallel} = \frac{2}{7} \quad \text{и} \quad g_{\perp} = \frac{6}{7},$$

а наблюдаемые значения  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  (табл. 5.9, 5.10) близки к 0,6 и анизотропия очень мала. Самарий имеет два нечетных изотопа с ядерным спином  $I = 7/2$ ; константы сверхтонкой структуры для обоих изотопов измерены. Подстановка известных величин в отношение  $(g_{\parallel}/g_{\perp})/(A_{\parallel}/A_{\perp})$  дает значения 0,24 для этилсульфата и 0,26 для хлорида. Отсюда следует, что для иона  $\text{Sm}^{3+}$  совершенно недостаточно первого приближения теории возмущений; это вполне понятно, если учесть, что первое возбужденное состояние  $J = 7/2$  лежит выше основного примерно на  $1000 \text{ см}^{-1}$ .

В следующем порядке теории возмущений волновые функции дублета принимают вид

$$\cos \theta \left| \frac{5}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \pm \sin \theta \left| \frac{7}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle, \quad (5.53)$$

так что теперь

$$g_{\parallel} = \frac{2}{7} \left( \cos^2 \theta + \frac{26}{9} \sin^2 \theta + 3 \sqrt{10} \sin 2\theta \right), \quad (5.54)$$

$$g_{\perp} = \left| \frac{2}{7} \left( 3 \cos^2 \theta - \frac{104}{9} \sin^2 \theta - \frac{3}{2} \sqrt{10} \sin 2\theta \right) \right|$$

и

$$A_{\parallel} = 2g_n \beta \beta_n \langle r^{-3} \rangle \left( \frac{488}{315} \cos^2 \theta + \frac{5056}{4725} \sin^2 \theta - \frac{437 \sqrt{10}}{525} \sin 2\theta \right), \quad (5.55)$$

$$A_{\perp} = \left| 2g_n \beta \beta_n \langle r^{-3} \rangle \left( \frac{488}{105} \cos^2 \theta - \frac{20 \cdot 224}{4725} \sin^2 \theta + \frac{437 \sqrt{10}}{1050} \sin 2\theta \right) \right|,$$

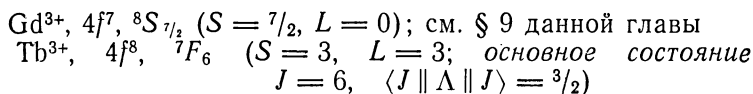
все коэффициенты, использованные в этих формулах, кроме  $\langle 7/2 \parallel \Lambda \parallel 7/2 \rangle = 52/63$  и  $\langle 7/2 \parallel N \parallel 7/2 \rangle = 5056/4725$ , приведены в

табл. 20 (т. 2). Относительно малая примесь состояния  $J = 7/2$  ( $\theta = 0,07$  рад) позволяет получить для этилсульфата правильное значение  $(g_{\parallel}/g_{\perp})/(A_{\parallel}/A_{\perp})$  и расчетные величины  $g_{\parallel} = 0,66$  и  $g_{\perp} = 0,65$ , которые значительно лучше согласуются с экспериментом. Легко видеть, что большие изменения, вносимые во втором порядке теории возмущений, вызваны членами, содержащими  $\sin 2\theta$  и возникающими благодаря недиагональным элементам  $J = 5/2$  и  $J = 7/2$ . Коэффициенты в этих членах относительно велики, особенно в формулах для  $g$ -факторов. Как можно убедиться на векторной диаграмме, в классической модели это соответствует случаю, когда имеются большие компоненты  $\mathbf{L}$ , прецессирующие вокруг  $\mathbf{J}$ .

$\text{Eu}^{3+}$ ,  $4f^6$ ,  ${}^7F_0$  ( $S = 3$ ,  $L = 3$ ; основное состояние  $J = 0$ )

Очевидно, что в данном случае электронный парамагнитный резонанс не должен наблюдаться, поскольку полный момент иона  $J = 0$ . Эллиот [75] рассмотрел возможность наблюдения ядерного магнитного резонанса в основном состоянии<sup>1)</sup> и показал, что на этот эффект значительное влияние должен оказывать возбужденный уровень  $J = 1$ , расположенный выше основного примерно на  $300 \text{ см}^{-1}$ . Благодаря магнитному сверхтонкому взаимодействию в состоянии  $J = 0$  появляется псевдоядерное квадрупольное расщепление и сильное магнитное «экранирование» (т. е. псевдоядерный эффект Зеемана, знак которого противоположен знаку истинного ядерного зеемановского взаимодействия). Джадд, Лавджой и Ширли [76], используя технику ядерной ориентации, наблюдали квадрупольные расщепления радиоактивных изотопов  ${}^{152}\text{Eu}$  и  ${}^{154}\text{Eu}$  и обнаружили, что они значительно больше предсказанных Эллиотом и имеют противоположный знак. Эдмондс [33] показал, что это расщепление может быть приписано действию градиента электрического поля на ядре, обусловленного членом  $V_2^0$  в кристаллическом потенциале и усиленного, по-видимому, теми же большими эффектами антиэкранирования, что и в случае  ${}^{139}\text{La}$ .

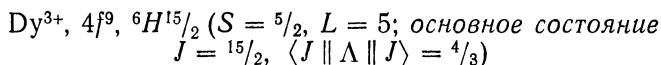
<sup>1)</sup> В 1956 г. Зарипов [Изв. АН СССР, сер. физич., 20, 1220 (1956)] предложил исследовать переходы между ядерными подуровнями синглетных электронных уровней энергии парамагнитных ионов и показал, что результаты таких исследований могут дать сведения о магнитном дипольном и электрическом квадрупольном моментах ядра, а также о волновых функциях возбужденных состояний иона. Магнитный резонанс на ядрах ионов группы железа ( ${}^{51}\text{V}^{3+}$  в корунде) впервые наблюдали Альтшулер и Ястребов [ЖЭТФ, 47, 382 (1964)], а на ядрах редкоземельных ионов ( ${}^{141}\text{Pr}^{3+}$  в сульфате празеодима) — Альтшулер и Теплов [ЖЭТФ, Письма, 5, 209 (1967)]. — Прим. ред.



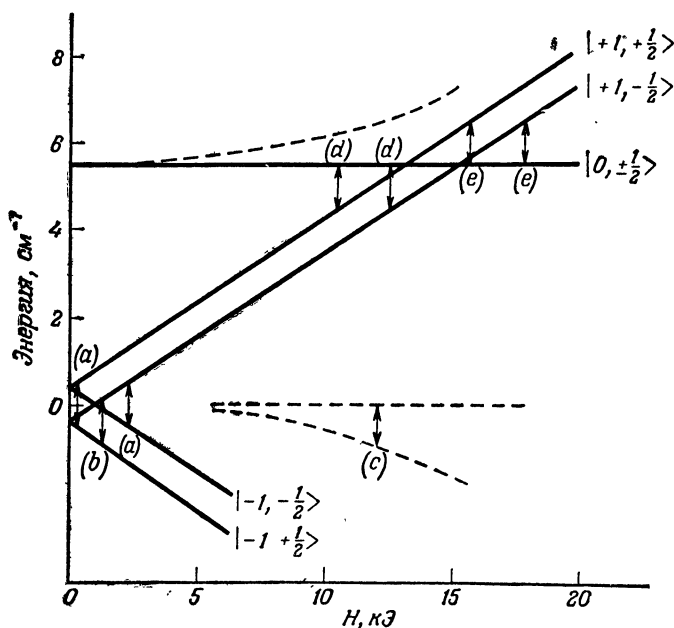
В основном состоянии этого некрамерсова иона резонанс наблюдается тогда, когда осциллирующее магнитное поле параллельно кристаллической оси. Однако линии узки и имеют нормальную форму; измерения на различных частотах показали, что основное состояние — дублет с малым начальным расщеплением порядка  $0,2-0,3 \text{ см}^{-1}$  и со значением  $g_{\parallel}$ , близким к 18. Эти результаты позволили установить, что поведение дублета определяется главным образом состояниями  $J_z = |\pm 6\rangle$ , которые немного расщеплены и смешаны с состоянием  $J_z = |0\rangle$  благодаря члену  $V_6^6$  в кристаллическом потенциале. Спиновый гамильтониан имеет форму (5.20) с одним значением  $\Delta = (\Delta_x^2 + \Delta_y^2)^{1/2}$  и с дополнительным членом сверхтонкой структуры, так что переходы происходят при условии

$$\hbar\omega = \{(g_{\parallel} \mu H_z + A_{\parallel} m)^2 + \Delta^2\}^{1/2}. \quad (5.56)$$

Бейкер и Блини [71], основываясь на экспериментальных результатах для  $\Delta$  и  $(18 - g_{\parallel})$ , попытались найти параметры кристаллического поля, но даже с учетом поправок на промежуточную связь (влияющих на  $g_{\parallel}$ ) и примесь состояния  $|J = 5, J_z = 0\rangle$  за счет члена  $V_6^6$  (что существенно для  $\Delta$ ) они пришли к величинам, которые значительно отличаются от параметров кристаллического поля, полученных позднее Хюфнером [39] (табл. 5.7) на основе оптических спектров  $\text{Tb}^{3+}$  в этилсульфате. Фактически разность  $(18 - g_{\parallel})$  обусловлена главным образом промежуточной связью, а поправка к  $\Delta$  по порядку величины сравнима с наблюдаемыми значениями; поэтому такое расхождение в параметрах кристаллического поля неудивительно. Параметры кристаллического поля, найденные Хюфнером, дают  $c = 5,7 \text{ см}^{-1}$ ,  $d = 111 \text{ см}^{-1}$  и [согласно формулам (5.20а) с упомянутыми выше поправками]  $\Delta = 0,2 \text{ см}^{-1}$ ,  $g_{\parallel} = 17,8$ , что находится в разумном согласии с экспериментальными результатами  $\Delta = 0,387 \text{ см}^{-1}$ ,  $g_{\parallel} = 17,72$ .



Отсутствие резонанса в основном состоянии иона  $\text{Dy}^{3+}$  как в этилсульфате, так и в трихлориде означает, что  $g_{\perp} = 0$ . Это подтверждается измерениями восприимчивости [77] в этилсульфате, которые дают  $g_{\parallel} = 10,8$ ,  $g_{\perp} = 0$ . Бейкер и Блини [71] наблюдали магнитный резонанс на первом возбужденном дублете, расположенном (согласно их измерениям относительной интенсивности линий) на  $15 \pm 3 \text{ см}^{-1}$  выше основного и имею-



Фиг. 5.5. Схематическое изображение трех нижних уровней энергии в разбавленном этилсульфате гольмия.

Сплошные линии характеризуют поведение уровней энергии в случае, когда поле  $H$  параллельно кристаллической оси  $c$  (для ясности показаны только две компоненты сверхтонкой структуры), штриховые линии — поведение уровней энергии в случае  $H \perp c$  (компоненты сверхтонкой структуры опущены). Волновые функции соответствуют эффективному спину  $S=1$ ; наблюдаются переходы: а)  $|+1, m\rangle \leftrightarrow |-1, m\rangle$  ( $H \parallel c$ ), б)  $|+1, m\rangle \leftrightarrow |-1, m+1\rangle$  ( $H \parallel c$ ), в)  $|+1, m\rangle \leftrightarrow |-1, m\rangle$  ( $H \perp c$ ), д) и е)  $|+1, m\rangle \leftrightarrow |0, m\rangle$  ( $H \perp c$ ) [71].

щем  $g_{\parallel} = 5,86$ ,  $g_{\perp} = 8,4$ . Оптические измерения Гремберга [78] дали следующие значения расщеплений: для первого возбужденного дублета  $16,0 \text{ см}^{-1}$ , для следующего  $21 \text{ см}^{-1}$ . Эти результаты позволили Пауэллу и Орбаху [43] определить четыре константы кристаллического потенциала (табл. 5.7), а также энергии и волновые функции восьми дублетов, на которые в кристаллическом поле расщепляется мультиплет  $J = 15/2$ . Основной дублет представляет собой комбинацию состояний  $\pm 15/2$ ,  $\pm 3/2$ ,  $\mp 9/2$  и имеет  $g_{\perp} = 0$ ; первый возбужденный дублет есть комбинация состояний  $\pm 7/2$ ,  $\mp 5/2$  типа (5.11).

На основном дублете  $Dy^{3+}$  в этилсульфате Джилл [79] наблюдал слабый резонанс, соответствующий  $g_{\perp} \approx 10^{-2}$ . Такой же эффект наблюдали Брауэр и Степлтон [80] на основном дублете  $Dy^{3+}$  в  $LaCl_3$ . Эти результаты объясняются небольшими искажениями кристаллического поля. В трихлориде наблюдался также резонанс от слабо расщепленного квартета, лежа-



шего выше основного дублета на  $9,9 \text{ см}^{-1}$  и состоящего по существу из двух дублетов, которые случайно оказались расположенными близко друг к другу (в отсутствие магнитного поля расщепление между этими дублетами составляет  $0,135 \text{ см}^{-1}$ ).

$$\text{Ho}^{3+}, 4f^{10}, {}^5I_8 \quad (S = 2, L = 6; \text{основное состояние} \\ J = 8, \langle J \parallel \Lambda \parallel J \rangle = 5/4)$$

Основным состоянием иона в этилсульфате и хлориде является некрамерсов дублет; условия резонанса даются формулой (5.56), в которой  $g_{\parallel} \approx 16$  и  $A_{\parallel} \approx 0,35 \text{ см}^{-1}$  (гольмий имеет один стабильный изотоп  ${}^{165}\text{Ho}$  с ядерным спином  $I = 7/2$ ). Линии асимметричны по форме и достаточно узки, так что сверхтонкие компоненты, которые разделены интервалом более  $450 \text{ Э}$ , хорошо разрешаются. В этилсульфате можно наблюдать также группу линий в сильных полях (фиг. 5.5) и несколько промежуточных линий. Оказывается, что в этом случае основной дублет, волновые функции которого для обеих солей имеют вид

$$\left| \begin{matrix} \xi \\ \eta \end{matrix} \right\rangle = \pm \{ \alpha | \pm 7 \rangle + \beta | \pm 1 \rangle + \gamma | \mp 5 \rangle \}, \quad (5.57)$$

лежит немного ниже синглета

$$|\zeta\rangle = \cos \delta |6^s\rangle + \sin \delta |0\rangle; \quad (5.58)$$

поэтому можно наблюдать переходы между  $\xi$  и  $\eta$ , если осциллирующее магнитное поле параллельно кристаллической оси, а также переходы между  $\zeta$  и  $\xi$  или  $\eta$ , если осциллирующее магнитное поле перпендикулярно кристаллической оси. Данные парамагнитного резонанса могут быть описаны посредством фиктивного спина  $S = 1$ ; при этом  $\xi$  и  $\eta$  играют роль собственных состояний  $S_z = \pm 1$ , а  $\zeta$  — собственного состояния  $S_z = 0$ . Тогда спиновый гамильтониан принимает форму

$$\mathcal{H} = D \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} + g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + \\ + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) + \\ + \{ (P_1 - P_0) S_z^2 + P_0 \} \left\{ I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right\}, \quad (5.59)$$

где  $D = -5,5 \text{ см}^{-1}$  — энергия дублета относительно синглета (в данном случае отрицательный знак говорит о том, что дублет лежит ниже синглета). Другие константы спинового гамильтониана имеют вид [71]

$$\frac{g_{\parallel}}{\Lambda} = 7\alpha^2 + \beta^2 - 5\gamma^2, \\ \frac{g_{\perp}}{\Lambda} = \left\{ \sqrt{\frac{15}{2}} \alpha + \sqrt{\frac{21}{2}} \gamma \right\} \cos \delta + 6\beta \sin \delta, \quad (5.60)$$

$$\frac{A_{\parallel}}{g_{\parallel}} = \frac{A_{\perp}}{g_{\perp}} = 2g_n \beta \beta_n \langle r^{-3} \rangle \frac{\langle J \parallel N \parallel J \rangle}{\langle J \parallel \Lambda \parallel J \rangle},$$

где  $\langle J \parallel N \parallel J \rangle = 23/60$ ,  $\langle J \parallel \Lambda \parallel J \rangle = \Lambda = 5/4$ , а  $P_1$  и  $P_0$  — параметры квадрупольной связи соответственно для дублета и синглета.

Следует отметить, что при использовании эффективного спина  $S = 1$  значения  $g_{\parallel}$  и  $A_{\parallel}$  составляют ровно половину тех значений, которые получились бы при использовании спина  $S = 1/2$ , не говоря уже о поправке к  $A_{\parallel}$  порядка  $A_{\perp}^2/D$ . Данные табл. 5.9 и 5.10 для основного дублета соответствуют эффективному спину  $S = 1/2$ , константы спинового гамильтониана (5.59) для этилсульфата равны

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= 7,71, & |g_{\perp}| &\sim 4, \\ A_{\parallel} &= 0,167 \text{ см}^{-1}, & |A_{\perp}| &\sim 0,09 \text{ см}^{-1}. \end{aligned}$$

$$\text{Er}^{3+}, 4f^{11}, {}^4I_{15/2} \quad (S = 3/2, L = 6; \text{основное состояние } J = 15/2, \langle J \parallel \Lambda \parallel J \rangle = 6/5)$$

Первое возбужденное состояние  $J = 13/2$  находится на расстоянии около  $8000 \text{ см}^{-1}$ , так что первое приближение теории возмущений должно быть вполне точным. Это подтверждают наблюдения сверхтонкой структуры нечетного изотопа  ${}^{167}\text{Er}$ : отношение  $(g_{\parallel}/g_{\perp})/(A_{\parallel}/A_{\perp})$  для этилсульфата равно 1,00, а для хлорида 1,04. Волновые функции основного дублета имеют форму (5.11); наблюдаемые  $g$ -факторы можно также согласовать с комбинацией типа  $\pm 13/2, \pm 1/2, \mp 11/2$ , но для того, чтобы основной дублет имел такие волновые функции, потребовались бы неразумные значения параметров кристаллического поля. Из формул для  $g$ -факторов (5.12) при  $J = 15/2$  можно получить соотношение

$$\left(\frac{g_{\parallel} - \Lambda}{6\Lambda}\right)^2 + \frac{1}{55} \left(\frac{g_{\perp}}{\Lambda}\right)^2 = 1; \quad (5.61)$$

это соотношение хорошо выполняется как для этилсульфата, так и для хлорида.

$$\text{Tm}^{3+}, 4f^{12}, {}^3H_6 \quad (S = 1, L = 5; \text{основное состояние } J = 6, \langle J \parallel \Lambda \parallel J \rangle = 7/6)$$

Ни в этилсульфате, ни в хлориде резонанс не наблюдается; расчет показывает, что основным состоянием этого иона должен быть синглет<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Наблюдение магнитного резонанса на ядрах  ${}^{169}\text{Tm}$  в этилсульфате гупля [М. А. Теплов, ФТТ, 10, 2548 (1968)] подтвердило предположение, что основным состоянием иона  $\text{Tm}^{3+}$  в этом кристалле является синглет. — Прим. ред.

$$\text{Yb}^{3+}, 4f^{13}, {}^2F_{7/2} \quad (S = 1/2, L = 3; \text{основное состояние} \\ J = 7/2, \langle J \parallel \Lambda \parallel J \rangle = 8/7)$$

Здесь резонанс также не наблюдается. Теория кристаллического поля предсказывает (и это согласуется с измерениями восприимчивости), что основным состоянием должен быть дублет  $|J_z = \pm 3/2\rangle$ , для которого, очевидно,  $g_{\perp} = 0^1$ .

### § 7. Результаты экспериментальных исследований двойных нитратов $\text{Ln}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

Результаты исследований магнитного резонанса в редкоземельных двойных нитратах были интерпретированы Джаддом [81] (использовавшим некоторые данные из оптической спектроскопии) на основе симметрии кристаллического поля  $C_{3v}$ ; позже эта симметрия была подтверждена рентгеноструктурным анализом (см. § 1 данной главы). Кристаллический потенциал в этом случае имеет форму (5.3) с дополнительными членами

$$A_4^3(x^3 - 3xy^2) + A_6^3(11z^3 - 3zr^2)(x^3 - 3xy^2), \quad (5.62)$$

которым соответствуют эквивалентные операторы

$$A_4^3 \langle r^4 \rangle \langle J \parallel \beta \parallel J \rangle O_4^3 + A_6^3 \langle r^6 \rangle \langle J \parallel \gamma \parallel J \rangle O_6^3; \quad (5.63)$$

операторы  $O_k^q$  приведены в табл. 16 (т. 2), а их матричные элементы — в табл. 17 (т. 2). Наличие дополнительных членов в потенциале означает, что теперь кристаллическая ось является осью симметрии третьего порядка, а не шестого. В табл. 5.11 приведены параметры кристаллического поля, предложенные Джаддом [81]; как можно видеть, параметры  $A_4^3 \langle r^4 \rangle$  и  $A_6^3 \langle r^6 \rangle$  весьма велики. В таблице приведены только относительные их знаки, а не абсолютные, поскольку эти параметры в отличие от остальных меняют знак при повороте на  $180^\circ$  вокруг кристаллической оси. Таким образом, действительные знаки зависят от выбора ориентации оси  $x$ .

Джадд [8] показал, что параметры кристаллического поля в двойных нитратах довольно близки к параметрам кристаллического поля икосаэдрической симметрии, для которого

$$\left| \frac{A_6^3}{A_6^0} \right| = 14 \sqrt{5}, \quad \left| \frac{A_6^6}{A_6^0} \right| = 14, \quad (5.64)$$

<sup>1)</sup> Ленгли и Джеффрис [Phys. Rev., 152, 358 (1966)] в опытах по поляризации протонов при вращении кристалла ( $\text{Yb}, \text{Y}$ )  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  наблюдали эффективный обмен энергией между двумя системами (ионы  $\text{Yb}^{3+}$  и протоны) вследствие флип-флоп процесса. Отсюда следует, что величина  $g_{\perp}$  не превышает величины  $g$ -фактора протона ( $g_n = 0,00304$ ). — Прим. ред.

а все остальные  $A_k^q$  равны нулю. Эта особенность также была подтверждена рентгеноструктурным анализом, который показал, что редкоземельный ион окружен двенадцатью ионами кислорода, расположенными в углах несколько искаженного икосаэдра. Интересно, что в поле чисто икосаэдрической симметрии уровни с  $J < 3$  не расщепляются, а для высших значений  $J$  получаются примечательные степени вырождения. Например, уровень  $J = 3$  расщепляется на триплет и квартет, тогда как даже в чисто кубическом поле он расщепляется на три уровня (два триплета и синглет). Используя теоретико-групповые представления, Джадд [8] и Вайборн [3] нашли расщепления всех уровней с целыми и полуцелыми значениями  $J$  вплоть до 8. Более детально этот вопрос рассмотрен в статье Мак-Леллана [89].

ТАБЛИЦА 5.11

Параметры кристаллического поля в редкоземельных двойных нитратах  
 $\text{Ln}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

	$A_2^0 \langle r^2 \rangle$ , см <sup>-1</sup>	$A_4^0 \langle r^4 \rangle$ , см <sup>-1</sup>	$A_4^3 \langle r^4 \rangle$ , см <sup>-1</sup>	$A_6^0 \langle r^6 \rangle$ , см <sup>-1</sup>	$A_6^3 \langle r^6 \rangle$ , см <sup>-1</sup>	$ A_6^6  \langle r^6 \rangle$ , см <sup>-1</sup>	Литература
Ce	-70	-30	±900	-60	±2800	850	[81]
	-155	+6	±1780	-43	±4960	2390	[82]
Pr	-70	-20	±420	-50	±2300	700	[81]
Nd	-50	-30	±400	-40	±1950	700	[81]
	-73	-18	±790	-70	±1760	1330	[83]
Pm							
Sm	-30	-30	±400	-40	±1800	700	[81]
	-14	-15	±1440				[84]

Основной результат действия дополнительных членов (5.63) состоит в том, что они смешивают состояния, у которых значения  $J_z$  отличаются на 3; в итоге состояния получаются более сложными, чем в случае симметрии  $C_{3h}$ , где смешиваются состояния с  $J_z$ , различающимися на 6. Экспериментальные данные парамагнитного резонанса приведены в табл. 5.12; мы обсудим их только вкратце.

$$\underline{\text{Ce}^{3+}, 4f^1, {}^2F_{5/2}}$$

Первое приближение теории возмущений дает для основного дублета волновые функции вида

$$\cos \theta \left| \frac{5}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \pm \sin \theta \left| \frac{5}{2}, \mp \frac{5}{2} \right\rangle; \quad (5.65)$$

отсюда

$$g_{\parallel} = \frac{6}{7} (\cos^2 \theta - 5 \sin^2 \theta),$$

$$g_{\perp} = \frac{6}{7} (3 \cos^2 \theta).$$
(5.66)

Формулы (5.66) связаны соотношением  $2g_{\perp} - g_{\parallel} = 30/7 = 4,29$ ; экспериментальные же значения (примем  $g_{\parallel} = 0$ ) дают 3,68, что свидетельствует о недостаточной точности первого приближения.

Во втором приближении появляется примесь по меньшей мере трех состояний с  $J = 7/2$  и  $J_z$ , равными  $\pm 7/2$ ,  $\pm 1/2$  и  $\mp 5/2$ ; соответствующие формулы для  $g$ -факторов даны в статье

ТАБЛИЦА 5.12

**Данные парамагнитного резонанса для двойных нитратов**  
 **$\text{Ln}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$**

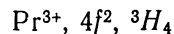
Взяты из таблиц Бауерса и Оуэна [85] и Ортона [86]; исключение составляют: а) данные Степлтона (см. Руби, Бенуа и Джеффрис [87]), б) данные Джадда и Уонга [88].

Ион	Разбавитель	T, K	$g_{\parallel}$	$ g_{\perp} $	Изотоп	$A_{\parallel}, \text{см}^{-1}$	$ A_{\perp} , \text{см}^{-1}$	$P_{\parallel}, \text{см}^{-1}$
Ce	La	4,2	( $\pm$ ) 0,25 (5)	1,84 (2)				
			(а) ( $\pm$ ) 0,032 (68)	1,8264 (13)				
Pr	La	4,2	1,55 (2)		141	0,077 (2)		
Nd	La	4,2	(-) 0,45 (5)	2,72 (2)	143	(+) 0,0052 (5)	0,0312 (1)	
					145	(+) 0,0032 (3)	0,0194 (1)	
Pm								
Sm	Sm	4,2	(-) 0,76 (1)	0,40 (5)	147	(+) 0,0346 (5)	< 0,010	
					149	(+) 0,0287 (5)	< 0,010	
Dy	La		(+) 4,281 (6)	8,923 (160)	161	(-) 0,01161 (7)	0,02463 (15)	-0,00142 (10)
					163	(+) 0,01622 (7)	0,03415 (15)	-0,00168 (15)
Er	La		(6)(+) 4,21 (1)	7,990 (10)	167	(-) 0,0142 (1)	0,0274 (1)	+0,0013

Джадда [81]. Расчет, выполненный с помощью параметров кристаллического поля из табл. 5.11, дает в этом случае хорошее согласие с опытом (в пределах ошибки эксперимента).

Церий-магниевого нитрата оказался очень полезным в качестве магнитного термометра и как вещество для адиабатического размагничивания: все его магнитные ионы эквивалентны,  $g$ -тензор сильно анизотропен и взаимодействие между ионами очень мало. Он оказался также одним из первых объектов, в которых наблюдали релаксационный процесс Орбаха: таким образом было определено расстояние до возбужденного дублета  $\sim 34\text{K}$  [90]. Это расщепление было проверено calorиметрическими опытами и измерениями магнитной восприимчивости, а также наблюдалось непосредственно (в спектрах далекой инфракрасной области) Торнли [91], который определил

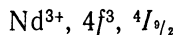
значения  $36,25 \pm 0,4\text{К}$  в церий-магниево м нитрате и  $30,2 \pm 0,4\text{К}$  в соответствующей соли цинка. Лиск, Орбах, Пауэлл и Вольф [82], пользуясь результатами измерения восприимчивости, попытались рассчитать параметры кристаллического поля и получили значения, которые приведены в табл. 5.11; волновые функции они дали в представлении  $(L_z, S_z)$ . Эти авторы показали также, что если допустить небольшое ослабление спин-орбитальной связи ( $k = 0,95$ ), то для согласия с опытом параметры кристаллического поля должны быть изменены примерно на 10—20%.



Для нахождения параметров кристаллического поля Джадд [81] использовал результаты оптических измерений Хелwege [92] и Брoхарда и Хелwege [93]. Согласно расчетам, основным состоянием иона является некрамерсов дублет

$$\alpha | \pm 4 \rangle \pm \beta | \pm 1 \rangle + \gamma | \mp 2 \rangle, \quad (5.67)$$

для которого  $g_{\parallel} = 8/5(4\alpha^2 + \beta^2 - 2\gamma^2)$  и  $g_{\perp} = 0$ . Значения  $\alpha = 0,458$ ,  $\beta = -0,756$ ,  $\gamma = 0,467$  дают  $g_{\parallel} = 1,56$  в хорошем согласии с данными магнитного резонанса. Заметим, что различие в знаках коэффициентов при  $|\pm 1\rangle$  в двух подсостояниях (5.67) [следствие обращения времени, формула (15.29)] приводит к  $g_{\perp} = 0$ , как и следовало ожидать для некрамерсова дублета.



В первом приближении теории возмущений волновые функции основного дублета имеют вид

$$\pm \cos \theta \cos \phi \left| \frac{9}{2}, \pm \frac{7}{2} \right\rangle + \sin \theta \cos \phi \left| \frac{9}{2}, \mp \frac{5}{2} \right\rangle + \sin \phi \left| \frac{9}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle;$$

при помощи параметров кристаллического поля, найденных Джаддом (табл. 5.11), получаем

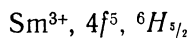
$$g_{\parallel} = -0,52, \quad |g_{\perp}| = 2,91,$$

но значение  $A_{\perp}$  оказывается слишком малым. Во втором порядке теории возмущений добавляется примесь четырех состояний с  $J = {}^{11}/2$  и  $J_z$ , равными  $\pm 7/2$ ,  $\pm 1/2$ ,  $\mp 5/2$ ,  $\mp 11/2$ ; соответствующие подробные формулы даны Джаддом [81]. Расчет дает значения

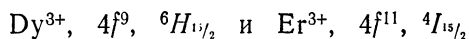
$$g_{\parallel} = -0,32, \quad |g_{\perp}| = 2,72 \text{ и } |A_{\perp}| = 0,0184 \text{ см}^{-1},$$

которые хорошо согласуются с экспериментальными. Несколько отличающиеся параметры кристаллического поля получены

Тинсли [83] на основе анализа результатов оптических измерений Дике и Геру [94].



Поскольку в основном состоянии иона  $J = 5/2$ , а в первом возбужденном состоянии  $J = 7/2$ , расчет проводится так же, как в случае  $\text{Ce}^{3+}$ , с той лишь разницей, что здесь члены второго порядка имеют большее значение [81]. Фридрих, Хелвеге и Леммерман [84] определили из оптических спектров, что возбужденные дублеты, принадлежащие уровню  $J = 5/2$ , лежат на расстоянии 46,5 и 68,9  $\text{см}^{-1}$ , и попытались подобрать параметры кристаллического поля таким образом, чтобы эти расщепления получились без учета примешивания состояний с  $J = 7/2$ . Результат представлен в табл. 5.11 (см. также [95]).



Эти два иона удобно рассматривать вместе, поскольку каждый из них имеет в основном состоянии  $J = 15/2$  и теоретическая интерпретация в обоих случаях использует в качестве отправной точки кристаллическое поле икосаэдрической симметрии. В таком поле уровень  $J = 15/2$  расщепляется на два секстета и один квартет  $\Gamma_8$ , причем для обоих ионов квартет оказывается нижним. Под действием возмущения более низкой симметрии ( $C_{3v}$ ) квартет расщепляется на два дублета; волновые функции одного из них имеют вид

$$\begin{aligned} \mp | \pm \rangle = & \sqrt{\frac{91}{1215}} \left| \pm \frac{13}{2} \right\rangle \mp \sqrt{\frac{121}{243}} \left| \pm \frac{7}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{77}{405}} \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle \pm \\ & \pm \sqrt{\frac{55}{243}} \left| \mp \frac{5}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{13}{1215}} \left| \mp \frac{11}{2} \right\rangle. \end{aligned} \quad (5.68)$$

Коэффициенты в волновых функциях (5.68), присущие чисто икосаэдрическому полю, однозначно определяются в теории групп, поскольку квартет  $\Gamma_8$  встречается в разложении  $J = 15/2$  только один раз. Для этого дублета

$$g_{\parallel} = \frac{g_{\perp}}{2} = \frac{17}{5} \langle J \| \Lambda \| J \rangle,$$

откуда

$$\begin{aligned} g_{\parallel} = 4,53, \quad |g_{\perp}| = 9,07 \quad \text{для } \text{Dy}^{3+} [8], \\ g_{\parallel} = 4,08, \quad |g_{\perp}| = 8,16 \quad \text{для } \text{Er}^{3+} [88], \end{aligned}$$

что очень хорошо согласуется с наблюдаемыми значениями (табл. 5.12).

Релаксационными измерениями установлено [42], что в случае  $\text{Dy}^{3+}$  другой дублет расположен на расстоянии 15  $\text{см}^{-1}$ .

## § 8. Редкоземельные ионы в поле кубической симметрии

Как уже отмечалось в § 1 данной главы, спектры парамагнитного резонанса многих редкоземельных ионов (как двух-, так и трехвалентных) наблюдались на узлах кубической симметрии в таких кристаллах, как  $MgO$ ,  $CaO$  (октаэдрическая симметрия) и  $CaF_2$ ,  $SrF_2$ ,  $BaF_2$ ,  $ThO_2$  (кубическая симметрия, восьмикратная координация). В случае кубической симметрии методы теории групп позволяют легко установить картину расщепления уровня с данным  $J$  (табл. 5.13). Уровни с  $J < 2$  не расщепляются; полуцелые значения  $J$  порождают дублеты ( $\Gamma_6, \Gamma_7$ ) и квартеты ( $\Gamma_8$ ); целые значения  $J$  дают синглеты ( $\Gamma_1, \Gamma_2$ ), дублеты ( $\Gamma_3$ ) и триплеты ( $\Gamma_4, \Gamma_5$ ). Если данное представление встречается только один раз, то его волновые функции определяются только симметрией; эти волновые функции приведены в табл. 4 и 9 (т. 2). Если данное представление встречается более одного раза, то волновые функции зависят от величины  $x$  [выражения (5.72) или т. 2 (18.14)]. Дублеты  $\Gamma_6, \Gamma_7$  могут быть описаны спиновым гамильтонианом с  $S = 1/2$  и имеют изотропные  $g$ -факторы. Если  $\Gamma_6$  и  $\Gamma_7$  принадлежат совокупности состояний с  $J$ , равным  $5/2, 7/2, 9/2$  или  $15/2$ , то их волновые функции, а следовательно, и  $g$ -факторы определяются однозначно; значения  $g$ -факторов (вычисленных в первом приближении) приведены в табл. 22 (т. 2). Если не принимать во внимание малые эффекты, вызываемые внешним магнитным полем, то магнитное сверхтонкое взаимодействие изотропно, а ядерное электрическое квадрупольное взаимодействие равно нулю. Квартеты  $\Gamma_8$  могут быть описаны спиновым гамильтонианом с  $S = 3/2$ , но они имеют несколько необычные свойства, которые обсуждаются в гл. 18 (т. 2). В частности, зеemanовское взаимодействие и магнитное сверхтонкое взаимодействие не изотропны; кроме того, здесь могут иметь место ядерное электрическое квадрупольное взаимодействие, по форме напоминающее квадрупольное взаимодействие свободного иона с  $J = 3/2$  (но характеризующееся двумя константами вместо одной), и сложное «псевдоядерное» зеemanовское взаимодействие.

Синглетные состояния (встречающиеся при целых  $J$ ) с точки зрения электронного парамагнитного резонанса, конечно, интереса не представляют; однако в ядерном магнитном резонансе они могут продемонстрировать наряду с истинным ядерным зеemanовским взаимодействием изотропное «псевдозеemanовское взаимодействие» (без квадрупольных расщеплений)<sup>1)</sup>. Дублеты  $\Gamma_3$  в первом порядке теории возмущений не

<sup>1)</sup> См. примечание на стр. 354. — *Прим. ред.*



расщепляются магнитным полем (хотя расщепление второго порядка наблюдалось в эксперименте по электронному магнитному резонансу  $Dy^{2+}$  в  $CaF_2$ ; см. ниже); магнитное сверхтонкое взаимодействие в данном случае также отсутствует, но ядерное электрическое квадрупольное взаимодействие может иметь место (гл. 18). Триплеты  $\Gamma_4$ ,  $\Gamma_5$  описываются спиновым гамильтонианом с  $S = 1$ ; зеemanовское и сверхтонкое взаимодействия изотропны, а ядерное квадрупольное взаимодействие имеет такую же форму, как в случае квартета  $\Gamma_8$  (только  $S = 1$  вместо  $S = 3/2$ ), и также характеризуется двумя константами.

ТАБЛИЦА 5.13

Теоретико-групповая форма записи расщепления уровней с различными  $J$  в кубическом поле, показывающая, как часто встречаются различные представления

$J$	$\Gamma_6$ (дублет)	$\Gamma_7$ (дублет)	$\Gamma_8$ (квартет)
$1/2$	1		
$3/2$			1
$5/2$		1	1
$7/2$	1	1	1
$9/2$	1		2
$11/2$	1	1	2
$13/2$	1	2	2
$15/2$	1	1	3

$J$	$\Gamma_1 (A_1)$ (синглет)	$\Gamma_2 (A_2)$ (синглет)	$\Gamma_3 (E)$ (дублет)	$\Gamma_4 (T_1)$ (триплет)	$\Gamma_5 (T_2)$ (триплет)
1				1	
2			1		1
3		1		1	1
4	1		1	1	1
5			1	2	1
6	1	1		1	2
7		1	1	2	2
8	1		2	2	2

Гамильтониан кристаллического поля кубической симметрии удобно выразить через эквивалентные операторы в форме

$$\mathcal{H} = B_4 O_4 + B_6 O_6, \quad (5.69)$$

где

$$O_4 = O_4^0 + 5O_4^4, \quad O_6 = O_6^0 - 21O_6^4 \quad (5.70)$$

и

$$B_4 = A_4 \langle r^4 \rangle \langle J \| \beta \| J \rangle, \quad B_6 = A_6 \langle r^6 \rangle \langle J \| \gamma \| J \rangle. \quad (5.71)$$

Поскольку гамильтониан (5.69) содержит только два параметра, то для различных значений отношения этих двух параметров, пользуясь приведенной энергетической шкалой, можно вычислить уровни энергии и собственные функции. Эти расчеты провели Ли, Лиск и Вольф [96]; для удобства вычислений они ввели обозначения [формулы (18.14), (18.15) (т. 2)]

$$B_4 F_4 = W x, \quad B_6 F_6 = W (1 - |x|), \quad (5.72)$$

так что гамильтониан принял форму

$$\mathcal{H} = W \left\{ x \frac{O_4}{F_4} + (1 - |x|) \frac{O_6}{F_6} \right\}. \quad (5.73)$$

Здесь  $F_4$ ,  $F_6$  — коэффициенты, которые большей частью (но не всегда) совпадают с коэффициентами  $F$  из табл. 17 (т. 2). Согласно этим определениям, отношение  $B_4/B_6 = 0$ , когда  $x = 0$ , и  $B_4/B_6 = \pm\infty$ , когда  $x = \pm 1$ , так что между  $x = -1$  и  $x = +1$  содержится вся область значений  $B_4$  и  $B_6$ .

Расчет коэффициентов  $A_4$  и  $A_6$  на основе модели точечных зарядов с учетом только ближайших соседей приводит к формулам (16.15) (правильный октаэдр) и (16.16) (куб) (т. 2). Решеточные суммы быстро сходятся и для решетки  $\text{CaF}_2$  учет более удаленных соседей дает значения  $A_4$  и  $A_6$ , которые отличаются от вычисленных по формулам (16.16) (т. 2) соответственно на  $-8,7\%$  и  $+8,8\%$ . Если ион  $\text{Ca}^{2+}$  замещается двухвалентным редкоземельным ионом, то при отсутствии искажений кристаллической решетки расчет кристаллического потенциала должен быть довольно точным. Пользуясь этим допущением, Блини [32] из оптического спектра  $\text{Tm}^{2+}$  в  $\text{CaF}_2$  нашел, что эффективные значения  $\langle r^4 \rangle$  и  $\langle r^6 \rangle$  приблизительно в 4 и 10 раз больше значений, вычисленных Фрименом и Ватсоном (табл. 5.1 и интерполяция). Если  $\text{Ca}^{2+}$  замещается трехвалентным ионом без локальной компенсации заряда, так что кубическая симметрия сохраняется, то индуцированные на соседних решеточных узлах диполи увеличивают кристаллический потенциал, грубо говоря, на 20%; учитывая это обстоятельство при использовании параметров кристаллического поля для  $\text{Dy}^{3+}$  в  $\text{CaF}_2$ , полученных Биригом и Вебером [97], мы опять находим, что эффективные значения  $\langle r^4 \rangle$ ,  $\langle r^6 \rangle$  примерно в 3 и 8 раз больше значений Фримена и Ватсона. Результаты Кисса [98] показывают, что параметры кристаллического поля двух- и трехвалентного диспрозия в  $\text{CaF}_2$  очень сходны. Сравнивая поведение иона  $\text{Dy}^{2+}$  в  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ , Кисс обнаружил, что  $B_4$  изменяется приблизительно как  $R^{-2}$ ; но не  $R^{-5}$  (здесь  $R$  — постоян-

ная решетки); эти факты можно согласовать с моделью кристаллического поля, если только допустить значительные локальные искажения решетки.

Экс и Бернс [51] показали, что влияние одноосного давления на оптические переходы  $Tm^{2+} : CaF_2$  и  $Tm^{2+} : SrF_2$  больше, чем можно было бы ожидать, исходя из модели точечных зарядов. Их расчеты (см. также [53]) наводят на мысль о значительном ковалентном вкладе в расщепления, вызванные полем лигандов.

Надежда на то, что кристалл  $CaF_2$  с подходящей редкоземельной примесью явится хорошим лазерным материалом, вызвала интенсивное исследование его спектров. Последующие примеры иллюстрируют некоторые моменты, связанные со спектрами электронного парамагнитного резонанса.

#### $4f^3, 4I_{9/2}, Pr^{2+}$ (кубические центры)

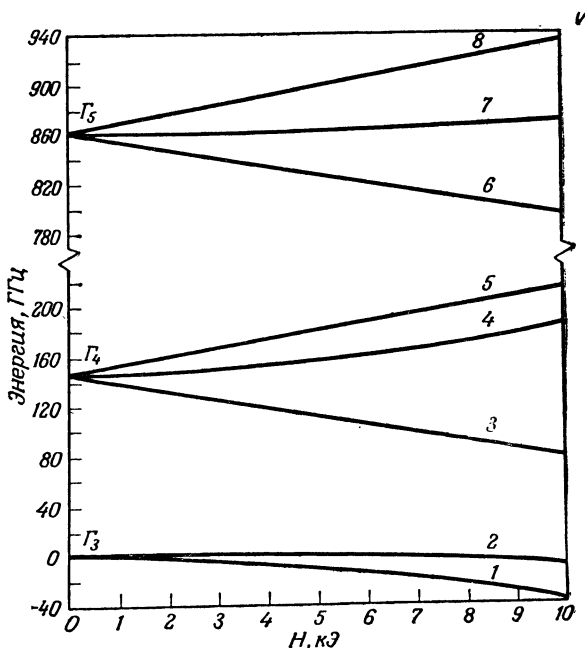
Спектр парамагнитного резонанса этого иона в  $CaF_2$  с кубической симметрией наблюдали Меррит, Гуггенхейм и Гаррет [99]. Они нашли, что основным состоянием является кватрет  $\Gamma_8$  с большой сверхтонкой структурой. Зеемановские расщепления соответствуют параметру  $x = -0,55$  [96]; это значение мало отличается от величины  $|x|$ , которая согласуется со спектрами большинства редкоземельных ионов в  $CaF_2$ .

#### $4f^9, 6H_{5/2}, Dy^{3+}$ (кубические центры)

Бириг и Вебер [97] нашли, что основное состояние иона  $Dy^{3+}$  в  $CaF_2$  — кватрет  $\Gamma_8$ , а первое возбужденное состояние — дублет  $\Gamma_7$ , расположенный на  $8,5 \pm 1 \text{ см}^{-1}$  выше. Дублет имеет изотропный  $g$ -фактор, величина которого  $7,52(5)$  близка к расчетной  $(^{17/3}) \langle J \parallel \Lambda \parallel J \rangle = 7,55$ . Когда магнитное поле параллельно оси [100], кватрет  $\Gamma_8$  дает три резонансные линии при  $2,63(5)$ ,  $5,48(15)$  и  $14(1) \times (\beta H)$ ; вычисленные значения получаются равными  $2,57$ ,  $5,36$  и  $13,3$ , если  $x = +0,6$  [соотношения (5.72)]. Согласно расчетам Ли, Лиска и Вольфа [96], при таком значении  $x$  состояния  $\Gamma_7$  и  $\Gamma_8$  являются нижними и лежат близко друг к другу. Бириг и Вебер показали, что экспериментальные результаты соответствуют кристаллическому полю с параметрами

$$A_4 \langle r^4 \rangle \sim -200 \text{ см}^{-1}, \quad A_6 \langle r^6 \rangle \sim +30 \text{ см}^{-1}.$$

Они подтвердили, что в случае кватрета  $\Gamma_8$  эффект Зеемана имеет правильную угловую зависимость для  $x = 0,6$ , если  $\mathbf{H}$  поворачивается в плоскости  $\{100\}$ , и что он не зависит от ориентации, если  $\mathbf{H}$  лежит в плоскости  $\{111\}$ . Отсутствие угловой зависимости спектра в последнем случае является следствием инвариантности в плоскости  $\{111\}$  величины  $\{1 - 5(n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_3^2 n_1^2)\}$  [формула (18.28) (т. 2)].



Фиг. 5.6. Результаты расчета [104] зеемановского расщепления восьми нижних уровней  $Dy^{2+}$  ( $4f^{10}$ ,  ${}^5I_8$ ) в  $CaF_2$  в магнитном поле  $H$ , параллельном оси [100].

Лоу и Рубинс [100] наблюдали в кристалле  $CaO$  с примесью  $Dy^{3+}$  изотропную линию, соответствующую значению  $g = 6,60$  (5); авторы приписали эту линию дублету  $\Gamma_6$ , который является нижним в октаэдрическом поле, если величина  $x$  лежит между  $-1$  и  $-0,48$ . Поскольку расчетное значение  $g$  получается равным  $6,67$ , они предположили, что спин-орбитальное взаимодействие может иметь меньшую величину ( $k = 0,98$ ).

$4f^{10}$ ,  ${}^5I_8$ .  $Dy^{2+}$  (кубические центры)

Спектр  $Dy^{2+}$  в  $CaF_2$  хорошо изучен. Основное состояние иона — дублет  $\Gamma_3$ , ближайшие возбужденные состояния — триплет  $\Gamma_4$  с энергией  $4,863\text{ см}^{-1}$  (прямые измерения Мергеряна, Стомблера и Харропа [101]) и триплет  $\Gamma_5$  с энергией  $28,6\text{ см}^{-1}$  [102]. Остальные уровни — два триплета, дублет и синглет — лежат выше уровня  $312\text{ см}^{-1}$ . Такая группировка уровней для  $J = 8$  имеет место при  $x = -0,46$  [96]. Расчетное значение  $g$ -фактора для триплета  $\Gamma_4$  равно  $6,84$ , но вследствие близости других состояний магнитное поле вносит сильное возмущение (фиг. 5.6). Поведение этих уровней было изучено Сабиски [103], который с учетом квадратичного эффекта Зеемана получил

$g = 6,76(2)$ . Дублет  $\Gamma_3$  тоже расщепляется квадратичным эффектом Зеемана; переходы между двумя компонентами дублета разрешены, когда направление магнитного поля не совпадает с осью [001]. Это получается благодаря тому, что магнитное поле примешивает к состояниям  $\Gamma_3$ , характеризуемым значениями  $J_z$  ( $\pm 6, \pm 2$ ) и ( $\pm 8, \pm 4, 0$ ), некоторые из состояний  $\Gamma_4$  с волновыми функциями типа ( $\pm 5, \pm 1, \mp 3, \mp 7$ ) и становятся разрешенными переходы с  $\Delta J_z = 0, \pm 1$ . Очевидно, по той же причине в нулевом магнитном поле разрешены переходы между дублетом  $\Gamma_3$  и триплетом  $\Gamma_4$ ; изучая эти переходы, Мергерян, Харроп, Стомблер и Крикорян [104] определили, что расщепление  $\Gamma_4 - \Gamma_3$  составляет 145,89 ГГц.

$4f^{11}, {}^4I_{13/2}, \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{2+}$  (кубические центры)

Результаты исследований парамагнитного резонанса этих ионов суммированы в табл. 5.14.

ТАБЛИЦА 5.14

Данные парамагнитного резонанса для основных состояний  $\text{Ho}^{2+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  ( $4f^{11}, {}^4I_{13/2}$ ) в кубическом поле

Константы сверхтонкого взаимодействия даны для изотопов  ${}^{165}\text{Ho}$  и  ${}^{167}\text{Er}$  (в обоих случаях  $I = 7/2$ )

		$g$	$A$ , МГц	Литература
<b>Восьмикратное окружение</b>				
$\text{Ho}^{2+}$ в $\text{CaF}_2$	Дублет $\Gamma_6$	(-) 5,912 (3)	(-) 3921 (1)	[105]
$\text{Er}^{3+}$ в $\text{CaF}_2$	Дублет $\Gamma_7$	(+) 6,785 (2)	(-) 677 (10)	[106]
$\text{CdF}_2$	Дублет $\Gamma_7$	(+) 6,758 (10)	(-) 693 (10)	[107]
$\text{ThO}_2$	Дублет $\Gamma_7$	(+) 6,752 (5)	(-) 697,8 (9)	[108]
$\text{CeO}_2$	Дублет $\Gamma_7$	(+) 6,747 (6)	(-) 696,3 (9)	[109]
<b>Четырехкратное окружение</b>				
$\text{Er}^{3+}$ в $\text{ZnSe(I)}$	Дублет $\Gamma_7$ <sup>1)</sup>	(-) 5,950 (5)		[110]
	Квартет $\Gamma_8$	Выше дублета на $6,5 \pm 1 \text{ см}^{-1}$		
(II)	Квартет $\Gamma_8$	Основное состояние		
<b>Шестикратное окружение</b>				
$\text{Er}^{3+}$ в $\text{MgO}$	Квартет $\Gamma_8$	Основное состояние		[111, 112]

<sup>1)</sup> Отметим, что в тетраэдрическом поле условные обозначения дублетов  $\Gamma_6$  и  $\Gamma_7$  переставлены местами по сравнению с обозначениями этих дублетов в кубическом поле [110].

Теоретическое значение  $g$ -фактора для дублета  $\Gamma_7$  равно (+)6,8 (или 6,77 с учетом промежуточной связи), а для дублета  $\Gamma_6$   $g = (-)6$ . Наблюдаемое значение  $g$ -фактора для  $\text{Ho}^{2+}$  меньше расчетного, и это наводит на мысль, что в данном случае имеет место небольшое ослабление спин-орбитальной связи

[32], которое отчасти может быть вызвано спин-фононными взаимодействиями [70]. Тот факт, что основные состояния  $Eg^{3+}$  и  $Ho^{2+}$  в  $CaF_2$  различны, означает, что параметр  $x$  близок к значению  $-0,45$ , где эти два состояния пересекаются, и что для  $Ho^{2+}$  величина  $|x|$  немного больше. Вычисления Ли, Лиска и Вольфа [96] показывают, что близко к основному состоянию должен лежать квартет  $\Gamma_8$ . Льюис и Сабиски [105] наблюдали «запрещенные» переходы в сверхтонкой структуре  $Ho^{2+}$  на дублете  $\Gamma_6$  и обнаружили очень большой «псевдоядерный» эффект Зеемана; оценивая величину этого эффекта, они пришли к заключению, что квартет  $\Gamma_8$  лежит на расстоянии  $32 \pm 4 \text{ см}^{-1}$ . Этот результат хорошо согласуется с оптическими измерениями Уиклема и Кисса [113], согласно которым квартет  $\Gamma_8$  и дублет  $\Gamma_7$  расположены выше основного дублета на  $30,1$  и  $33,5 \text{ см}^{-1}$ .

Результаты исследований  $Eg^{3+}$  в  $MgO$  подробно обсуждаются в гл. 18 (т. 2) в связи с общим анализом квартета  $\Gamma_8$ . Айян и Белорицкий [114] установили, что результаты измерений лучше всего согласуются со значением  $\langle J \| \Lambda \| J \rangle$ , которое на  $1,8\%$  меньше  $g$ -фактора свободного иона, равного  $6/5 = 1,2$ . Из этой величины  $0,4\%$  обязаны примеси состояний с другими  $J$ , и если оставшуюся часть приписать уменьшению орбитального момента, то получится  $k = 0,979$ . С учетом этих эффектов результаты соответствуют параметру  $x = 0,714$ ; данные Лоу и Рубинса для того же иона в  $CaO$  могут быть интерпретированы подобным образом, если положить  $x = 0,73$  [111]. Детальное изучение сверхтонкой структуры  $Eg^{3+}$  в  $MgO$  подтверждает ожидаемую форму взаимодействий и для квадрупольного взаимодействия дает величину, которая хорошо согласуется с вычисленной на основе измерений в атомных пучках.

Кингсли и Авен [110] наблюдали также спектры кубических центров  $Eg^{3+}$  в соединении  $(Er, Zn)Se$ . Были обнаружены два типа спектров, которые, по-видимому, обусловлены:

- I. Ионами  $Eg^{3+}$ , замещающими  $Zn^{2+}$  и окруженными тетраэдром из ионов  $Se^{2-}$ , и
- II. Ионами  $Eg^{3+}$ , внедренными в междоузлия и окруженными тетраэдром из ионов  $Zn^{2+}$  и октаэдром из ионов  $Se^{2-}$ .

В случае I основное состояние — дублет  $\Gamma_7$ , а ближайшее возбужденное — квартет  $\Gamma_8$ , лежащий на  $6,5 \pm 1 \text{ см}^{-1}$  выше. В случае II основным состоянием является квартет  $\Gamma_8$ .

#### $4f^{13}, {}^2F_{7/2}, Yb^{3+}, Tm^{2+}$ (кубические центры)

Данные парамагнитного резонанса для этих ионов приведены в табл. 5.15. При значениях параметра  $x$ , превышающих примерно  $+0,2$ , основным состоянием в случае кубического

ТАБЛИЦА 5.15

Результаты исследования парамагнитного резонанса ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{2+}$  ( $4f^{13}$ ) в поле кубической симметрии

			$g$	$^{171}\text{A}$ ( $I=1/2$ ), МГц	$^{173}\text{A}$ ( $I=5/2$ ), МГц	Литература
$\text{Yb}^{3+}$	$\text{CaO}$	$\Gamma_6$	(-) 2,585 (3)	(-) 2094 (18)		[100]
	$\text{CaF}_2$	$\Gamma_7$	(+) 3,438 (2)	(+) 2638,70 (5)	(-) 727,094 (60)	[115]
	$\text{CdF}_2$	$\Gamma_7$	(+) 3,4359 (8)	(+) 2649 (5)	(-) 726 (1)	[116]
	$\text{ThO}_2$	$\Gamma_7$	(+) 3,423 (1)	(+) 2631 (3)	(-) 725 (1)	[108]
	$\text{CeO}_2$	$\Gamma_7$	(+) 3,424 (1)	(+) 2631 (3)	(-) 726 (1)	[109]
			$g$	$^{169}\text{A}$ ( $I=1/2$ ), МГц		
$\text{Tm}^{2+}$	$\text{CaF}_2$	$\Gamma_7$	(+) 3,443 (2)	(-) 1101,376 (4)	$J=7/2$	[117]
		$\Gamma'_7$	(-) 1,453 (2)	(+) 1160 (5)	$J=5/2$	[118]

окружения должен быть дублет  $\Gamma_7$ ; для октаэдрического окружения ( $x < 0$ ) нижним всегда является дублет  $\Gamma_6$ . Спектр  $\text{Tm}^{2+}$  в  $\text{CaF}_2$  был изучен весьма детально. Блини [32], используя результаты оптических измерений Кисса [119], оценил кристаллический потенциал и, сравнивая измеренный  $g$ -фактор основного дублета с расчетным, пришел к заключению, что коэффициент  $k$ , характеризующий уменьшение орбитального момента, равен 0,991. Позднее Сабиски и Андерсон [118], применив технику оптической накачки, исследовали парамагнитный резонанс на дублете  $\Gamma_7$ , принадлежащем уровню с  $J=5/2$ . В этом случае из отклонения  $g$ -фактора следует, что  $k=0,986$ , и величина  $(1-k)$  получается значительно больше, чем для основного дублета. Можно считать, что различие между расчетными и измеренными величинами  $g$ -факторов обусловлено электрон-фоонными взаимодействиями; согласно оценкам Ину [70], оно должно составлять  $\Delta g = -0,01$ , что немного меньше наблюдаемого отклонения  $-0,025$ . Однако измерения суперсверхтонкой структуры [117] показали, что сверхтонкое взаимодействие с ядрами ионов фтора из первой координационной оболочки больше, чем чисто дипольное (что свидетельствует о наличии ковалентного вклада), тогда как для более удаленных оболочек оно является чисто дипольным. Для основного дублета  $\Gamma_7$  изоэлектронного иона  $\text{Yb}^{3+}:\text{CaF}_2$  (кубические центры) Бейкер, Блейк и Копланд [115] нашли, что  $k=0,984$ . Таким образом, для основного дублета  $\text{Yb}^{3+}:\text{CaF}_2$  величина  $(1-k)$  больше, чем для основного дублета  $\text{Tm}^{2+}:\text{CaF}_2$ ; интересно отметить, что в суперсверхтон-

кой структуре, вызванной взаимодействием с ядрами фтора (табл. 4.4), величина  $A_p$  для  $\text{Yb}^{3+}$  заметно больше, чем для  $\text{Tm}^{2+}$ . С другой стороны, Экс и Бернс [51] приблизительно подсчитали, что в случае  $\text{Tm}^{2+}$  ковалентность дает величину  $(1-k)$ , которая ближе к  $10^{-3}$ , чем к  $10^{-2}$ .

Для дублета  $\Gamma_6$  иона  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{CaO}$  (где анализ проще вследствие отсутствия примеси состояния  $J = 5/2$ ) Лоу и Рубинс [100] нашли, что измеренный  $g$ -фактор соответствует значению  $k = 0,959(1)$  (при  $k = 1$   $g$ -фактор должен быть равен  $-7/3 \langle J \parallel \Lambda \parallel J \rangle = -2,667$ ).

Сравнение констант сверхтонкой структуры двух дублетов, таких, как дублеты  $\text{Tm}^{2+}$  в  $\text{CaF}_2$  (табл. 5.15), позволяет выделить вклад  $A_s(\mathbf{S} \cdot \mathbf{I})$  в сверхтонкое взаимодействие. Без учета поправок, вызванных электрон-фононным взаимодействием и ковалентностью, Сабиски и Андерсон [118] получили для этого вклада величину  $(+ )87(13)$  МГц. Это равносильно подстановке в формулы (5.31) или (5.32) коэффициента  $-190(30)$  МГц, который в 2—3 раза больше, чем в (5.31) и (5.32). Однако этот результат сильно зависит от допущения, что  $\langle r_l^{-3} \rangle = \langle r_{sc}^{-3} \rangle$  [§ 7 гл. 17 (т. 2)] и что эти величины одинаковы для дублетов, принадлежащих уровням с  $J = 7/2$  и  $J = 5/2$ .

Сверхтонкая структура  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{CaF}_2$  обсуждается в § 10 данной главы.

### § 9. Ионы с наполовину заполненной $4f$ -оболочкой, $4f^7$ , $8S_{7/2} \cdot \text{Eu}^{2+}$ , $\text{Gd}^{3+}$ , $\text{Tb}^{4+}$

Если бы основным состоянием ионов с конфигурацией  $4f^7$  было чистое состояние  $8S_{7/2}$ , то отличным от нуля было бы только зеемановское взаимодействие

$$\mathcal{H} = g\beta\mathbf{H} \cdot \mathbf{S} \quad (5.74)$$

с изотропным  $g$ -фактором, очень близким к  $g$ -фактору свободного спина 2,00232 (в случае атома  $\text{Eu}$  с конфигурацией  $4f^7 6s^2$   $8S_{7/2}$  диамагнитная и релятивистская поправки уменьшают эту величину, согласно оценкам Джадда и Линдгрена [16], до 2,0005). Однако даже для свободного атома или иона имеется значительная примесь промежуточной связи, благодаря которой основное состояние приобретает форму

$$(1 - \alpha^2)^{1/2} 8S_{7/2} + \alpha^6 P_{7/2} (+ \text{ и т. д.}) \quad (5.75)$$

и  $g$ -фактор становится равным

$$g = (1 - \alpha^2) g(8S_{7/2}) + \alpha^2 g(6P_{7/2}). \quad (5.76)$$



В случае атома Eu наилучшие оценки  $\alpha$  приводят к результату, который хорошо согласуется с экспериментальным значением 1,9935(3). Относительно ионов в твердых телах мы располагаем меньшей информацией для оценки  $\alpha$ . Однако, по-видимому, на этой основе можно объяснить все измеренные  $g$ -факторы ионов  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  (табл. 5.16) и только значение 2,0146(4) для  $\text{Tb}^{4+}$  в  $\text{ThO}_2$  остается непонятным.

ТАБЛИЦА 5.16

Значения  $g$ -факторов и параметров кубического расщепления  $b_4$ ,  $b_6$  для ионов с конфигурацией  $4f^7$  в поле кубической симметрии

Знаки многих параметров, установленные в оригинальных работах, были впоследствии уточнены [120, 121].

	$g$	$b_4=60B_4$ , МГц	$b_6=1260B_6$ , МГц	Литература
$\text{Eu}^{2+}$ в CaO	1,9914 (10)	-77,1 (15)	+4,5 (15)	[120]
$\text{Eu}^{2+}$ в $\text{CaF}_2$	1,9926 (3)	-176,12 (2)	+0,78 (2)	[122]
$\text{Eu}^{2+}$ в $\text{SrCl}_2$	1,995 (1)	39		[123]
$\text{Gd}^{3+}$ в CaO	1,9925 (10)	-36,6 (3)	+3,6 (3)	[120]
$\text{Gd}^{3+}$ в $\text{CaF}_2$	1,991 (2)	(-) 138 (4)	(+) 3 (2)	[124]
$\text{Gd}^{3+}$ в $\text{ThO}_2$	1,991 (1)	-168,75 (60)	-1,28 (60)	[125, 126]
$\text{Gd}^{3+}$ в $\text{SrCl}_2$	1,9906 (10)	( $\pm$ ) 29,7 (1)	( $\mp$ ) 0,2 (1)	[123]
$\text{Tb}^{4+}$ в $\text{ThO}_2$	2,0146 (4)	-2527,53 (10)	-24,84 (4)	[127]

В твердом теле, где ион подвержен действию поля лигандов, зеемановское взаимодействие может иметь более сложную форму и содержать члены, которые линейны по  $\mathbf{H}$ , но включают высшие степени спиновых компонент. Форму этих членов (на практике они оказываются очень малыми) и подобных им членов сверхтонкой структуры мы рассмотрим в следующем параграфе. Члены сверхтонкой структуры высших порядков были определены с гораздо более высокой точностью благодаря возможностям двойного электронно-ядерного резонанса (гл. 4).

Основным результатом действия поля лигандов является расщепление электронных состояний в нулевом магнитном поле и вытекающая отсюда «тонкая структура» в спектре парамагнитного резонанса. Поскольку это расщепление появляется только в высших приближениях теории возмущений, величина его обычно очень мала по сравнению со штарковскими расщеплениями ( $\sim 10^2 \text{ см}^{-1}$ ) редкоземельных ионов, находящихся не в  $S$ -состоянии. К счастью, экспериментаторы могут очень просто учесть такие эффекты, вводя в спиновый гамильтониан спиновые операторы, отражающие симметрию кристаллического поля. Таким образом, в случае кубической симметрии мы должны

добавить к гамильтониану (5.74) общие кубические члены (§ 4 гл. 3):

$$B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6(O_6^0 - 21O_6^4). \quad (5.77)$$

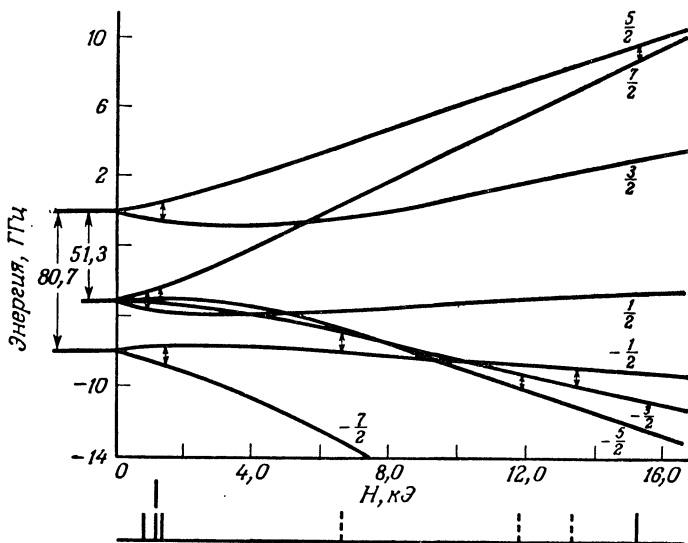
Здесь  $B_4$  и  $B_6$  рассматриваются как параметры, подлежащие экспериментальному определению; результаты измерений представлены в табл. 5.16. Для удобства мы использовали модифицированные параметры  $b_4 = 60B_4$  и  $b_6 = 1260B_6$ ; численные множители совпадают с коэффициентами  $F$ , приведенными в табл. 17 (т. 2) для  $J = 7/2$ . Наши параметры связаны с обозначениями Лоу [128] соотношениями  $c = 4b_4$ ,  $d = 4b_6$  (см. также табл. 3.8).

Анализ экспериментальных результатов не позволяет установить какой-либо твердый принцип для их теоретической интерпретации. Знаки параметров  $b_4$  оказываются отрицательными как для октаэдрического, так и для кубического окружения; это свидетельствует о том, что механизмы возмущения, линейные по кристаллическому полю, могут быть отброшены. Заметной корреляции между величиной  $b_4$  и оценками напряженности кристаллического поля, приведенными в рамках модели точечных зарядов, также не наблюдается. Необычно большое значение  $b_4$  в случае  $Tb^{4+}$  в  $ThO_2$  (все наблюдаемые переходы приходится на промежуточные поля; фиг. 5.7) и другие аномалии [127] наводят на мысль, что в данном случае важную роль играют эффекты ковалентности. Вместе с тем параметр  $b_4$  для  $Eu^{2+}$  в  $CaO$  не слишком велик [120], хотя сверхтонкое расщепление здесь явно меньше, чем у  $Eu^{2+}$  в  $CaF_2$ ; в случае ионов с конфигурацией  $3d^5$  последний факт обычно означает большую степень ковалентной связи. Кроме того, для ионов  $Eu^{2+}$ , внедренных в решетки ряда  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ , параметр  $b_4$  меняет знак [130, 131].

Величина  $b_6$  всегда мала по сравнению с  $b_4$ ; можно провести более прямое сравнение параметров  $b_4$  и  $b_6$ , если рассматривать кристаллические расщепления в нулевом магнитном поле. Уровень  $^8S_{7/2}$  расщепляется на два дублета ( $\Gamma_6, \Gamma_7$ ) и кваттет ( $\Gamma_8$ ), и отношение начальных расщеплений оказывается равным

$$\frac{W(\Gamma_6) - W(\Gamma_8)}{W(\Gamma_8) - W(\Gamma_7)} = \frac{12b_4 - 36b_6}{20b_4 + 28b_6},$$

так что если  $b_6 = 0$ , то это отношение точно равно 0,6. Отклонение от этого значения для всех ионов, приведенных в табл. 5.16 (решетка типа  $CaF_2$ , кубическое окружение), составляет всего лишь несколько процентов. С другой стороны, для  $Tm^{2+}$  в  $CaF_2$  (основное состояние  $J = 7/2$ ) подобное отношение равно 0,06. Эти факты согласуются с предположением [132], что в случае



Фиг. 5.7. Энергетические уровни иона  $Tb^{4+}$  в  $ThO_2$  в магнитном поле направленном вдоль оси [100].

Стрелками обозначены переходы, наблюдаемые на частоте около 9 ГГц. Ниже показаны позиции линий; штрихами отмечены линии, на которых наблюдался двойной электронно-ядерный резонанс [129].

S-состояния члены шестой степени, обязанные кристаллическому полю, появляются в более высоких приближениях теории возмущений, чем члены четвертой степени.

Если симметрия кристаллического поля ниже кубической, то требуется большее количество спиновых операторов, но они также должны отражать симметрию узла. Так, для симметрии  $C_{3h}$  ( $LaCl_3$ , этилсульфаты) мы должны добавить к (5.74) члены

$$B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_6^6 O_6^6. \quad (5.78)$$

Если эти члены малы по сравнению с зеемановским взаимодействием (как это часто случается), то первые три члена, которые диагональны, могут быть определены все вместе из позиций переходов в магнитном поле, направленном вдоль оси. Тогда последний член входит только во второй порядок и может быть найден более точно из измерений в магнитном поле, перпендикулярном оси симметрии. Если теперь выбрать направление магнитного поля в качестве оси квантования, то, используя формулы Джонса, Бейкера и Поупа [133] (табл. 5), можно преобразовать гамильтониан к диагональному виду

$$\mathcal{H} = g\beta HS_z - \frac{1}{2} B_2^0 O_2^0 + \frac{3}{8} B_4^0 O_4^0 + \frac{1}{16} O_6^0 (B_6^6 \cos 6\phi - 5B_6^0). \quad (5.79)$$

В системе координат, связанной с осями кристаллического поля, направление магнитного поля задается полярными углами  $\theta$  и  $\phi$ ; в данном случае  $\theta = \pi/2$ . Наличие в последнем члене (5.79) слагаемого с  $\cos 6\phi$  означает, что при повороте магнитного поля в плоскости, перпендикулярной кристаллической оси, позиции линий будут изменяться. Значение параметра  $B_6^6$  может быть получено непосредственно из этих изменений.

В случае симметрии  $C_{3h}$  или  $C_{3v}$  мы должны добавить к (5.78) члены

$$B_4^3 O_4^3 + B_6^3 O_6^3, \quad (5.80)$$

которые оказывают воздействие на частоты переходов только во втором порядке, когда магнитное поле направлено вдоль оси симметрии. Когда магнитное поле перпендикулярно этой оси, ожидаемые значения  $O_4^3$  и  $O_6^3$  равны нулю, так что изменения в спектре при поворотах  $\mathbf{H}$  в этой плоскости обусловлены только членом  $O_6^6$ . Таким образом, при этих условиях в первом приближении спектр имеет те же свойства, что и при симметрии  $C_{3h}$ , и для определения членов (5.80) необходимо проводить измерения при промежуточных направлениях магнитного поля, как это сделали Гешвинд и Ремейка [134] для  $Gd^{3+}$  в  $Al_2O_3$ , а также Бейкер и Вильямс [14] для  $Gd^{3+}$  в гексаантипирииниодиде.

ТАБЛИЦА 5.17

Параметры расщепления «тонкой структуры» для ионов  $Gd^{3+}$   
в четырех соединениях

Эти параметры до некоторой степени чувствительны к температуре; в первых трех случаях данные соответствуют  $T=90$  К, в последнем случае  $T=4,2$  К. Для  $Gd^{3+}$  в  $Al_2O_3$  были найдены дополнительные параметры (в единицах  $10^{-4}$  см $^{-1}$ ):  $b_4^3=3B_4^3=18,3$  (10)  $b_6^3=36B_6^3 \approx 1,0$ .

	g	$b_2^0=3B_2^0$	$b_4^0=60B_4^0$	$b_6^0=1260B_6^0$	$b_6^6=1260B_6^6$	Литература
		в единицах $10^{-4}$ см $^{-1}$ (2,998 МГц)				
LaCl <sub>3</sub>	$C_{3h}$ 1,991 (10)	+16,0 (2)	+2,13 (5)	+0,25 (5)	1,4 (3)	[135]
Этил- сульфат лантана	$C_{3h}$ 1,990 (2)	+204,7 (20)	-3,96 (30)	+0,63 (60)	3,5 (5)	[136]
Висмут- магние- вый нитрат	$C_{3v}$ 1,992 (2)	+124 (1)	+0,9 (1)	+0,6 (1)	12 (1)	[137]
$Al_2O_3$	$C_3$ 1,9912 (5)	+1032,9 (20)	+26,0 (10)	+1,0 (5)	5,0 (5)	[134]

Основные константы сверхтонкого взаимодействия для ионов в состоянии  $4f^7, {}^8S_{7/2}$ , измеренные методом двойного электронно-ядерного резонанса

Столбец  $-AS/g\beta$  дает магнитное поле на ядре в полностью поляризованном состоянии  $S_z = S$ . В следующих столбцах приведены оценки вкладов от  $f$ -электронов ( $A_f/g_n$ ) с учетом релятивистских эффектов и от поляризации остова ( $A_c/g_n$ ).  $A$  и  $B$  — параметры магнитного дипольного и электрического квадрупольного взаимодействий [формула (4.42)];  $g_I, g_n$  — ядерные  $g$ -факторы, отнесенные соответственно к магнетонам Бора и к ядерным магнетонам.

		$I$	$A, \text{ МГц}$	$\mu_I, \text{ ядерные магнетоны}$	$-AS/gI\beta, \text{ кЭ}$	$A_f/g_n, \text{ МГц}$	$A_c/g_n, \text{ МГц}$	$B, \text{ МГц}$	$Q, \text{ барн}$	$B/Q, \text{ МГц/барн}$	Литература
CaF <sub>2</sub>	Eu <sup>2+</sup>	151	<sup>5/2</sup>	-102,907 (1)	+3,4413 (9)	-0,7855 (52)	+1,16 (8)	[122]			
	Eu <sup>2+</sup>	153	<sup>5/2</sup>	-45,673 (2)	+1,5196 (13)	-2,0294 (68)	+2,92 (20)				
	Eu <sup>2+</sup>					340	-15	-60			-0,68 (5)
CeO <sub>2</sub>	Gd <sup>3+</sup>	155	<sup>3/2</sup>	(+) 12,048 (3)	(-) 0,2567 (6)						[126, 138]
	Gd <sup>3+</sup>	157	<sup>3/2</sup>	+15,809 (5)	-0,3357 (6)						-0,687 (18) +1,70 (16)
ThO <sub>2</sub>	Gd <sup>3+</sup>	157	<sup>3/2</sup>	+15,768 (3)	-0,3371 (6)						
	Gd <sup>3+</sup>					320	-18	-52			-0,40 (4)
ThO <sub>2</sub>	Tb <sup>3+</sup>	159	<sup>3/2</sup>	-73,891 (23)	+1,994 (4)	250	-22	-33	+6,194 (38)	1,23 (10) +5,0 (4)	[127]

В табл. 5.17 приведены результаты измерений спектров  $Gd^{3+}$  в четырех соединениях с симметрией третьего и шестого порядков. Основная особенность этих результатов состоит в том, что во всех случаях, за исключением  $Gd^{3+}$  в  $LaCl_3$ , «тонкая структура» определяется главным образом «квадрупольным» членом  $B_2^0$ . Поскольку для других редкоземельных ионов, не находящихся в  $S$ -состоянии, член  $B_2^0$  является далеко не главным в расщеплениях, это наводит на мысль, что в данном случае он обязан своим появлением механизмам возмущения более низких порядков, чем те, которые вызывают появление остальных членов. Вайборн [139] показал, что с учетом релятивистских эффектов такой член, правильный по порядку величины (но неверный по знаку), может быть получен во втором порядке теории возмущений как результат совокупного действия спин-орбитальной связи и кристаллического поля.

Рассмотрим теперь основные сверхтонкие взаимодействия, перечисленные в табл. 5.18 для некоторых ионов с конфигурацией  $4f^7$  в поле кубической симметрии. Мы можем выявить электронные эффекты, разделив соответствующие константы на  $g_I$  (или  $g_n$ ) и на  $Q$ . Столбец, обозначенный  $-AS/g_I\beta$ , дает электронное магнитное поле на ядре в состоянии  $S_z = S$ ; интересно сравнить его с соответствующим полем в магнитно-упорядоченных веществах (например, в металлах). С увеличением валентности иона это поле заметно уменьшается. Следующие два столбца дают вклад ( $A_j/g_n$ ) от  $f$ -электронов с учетом релятивистских эффектов и вклад ( $A_c/g_n$ ) от поляризации остова [127]. Для  $Tb^{4+}$  последний вклад оказывается значительно меньшим, что опять-таки можно объяснить большей ковалентной связью. В столбце ( $B/Q$ ) обнаруживается еще большее расхождение: эта величина для  $Tb^{4+}$  намного больше, чем для двух других ионов, и имеет противоположный знак.

В приведенных примерах, а также в ряде других случаев удалось экспериментально определить малые члены высших порядков в спиновом гамильтониане. Некоторые из них рассматриваются в общих чертах в следующем параграфе.

### § 10. Члены высших порядков в спиновом гамильтониане

Возможные члены спинового гамильтониана имеют размерность  $H^r S^s I^t$ , причем сумма ( $r + s + t$ ) должна быть четной для соблюдения инвариантности относительно операции обращения времени и, кроме того,  $s \leq 2S$ ,  $t \leq 2I$ , поскольку операторы, содержащие высшие степени, имеют нулевые матричные элементы. Главными членами спинового гамильтониана являются те, для которых  $r + s + t = 2$ . Исключение составляет

случай  $r = t = 0$ , когда степени  $S$  достигают 4 для  $d$ -электронов и 6 — для  $f$ -электронов. Это так называемые члены «тонкой структуры», которые встречаются при конфигурациях  $d^5$  (§ 12 гл. 7) и  $f^7$  (§ 9 настоящей главы и § 2, 3 гл. 6); их влияние на спектр в случае кубической симметрии обсуждалось в § 4 гл. 3. Для других конфигураций имеют место члены тонкой структуры с  $r = t = 0$ ,  $s = 2$ ; они также обсуждались в гл. 3 (§ 5 и 6).

Равенство  $r = s = 0$  соответствует ядерному электрическому квадрупольному взаимодействию, которое в случае некубической симметрии для крамерсовых и некоторых некрамерсовых дублетов может быть представлено выражением с  $t = 2$ . [Исключение, встречающееся для некрамерсовых дублетов, рассматривается в § 6 гл. 18 (т. 2)]. Иногда такое выражение оказывается подходящим для уровней с большей степенью вырождения, но тогда нам могут потребоваться члены с  $s = t = 2$ . Мы уже встречали такие члены в § 7 гл. 4, где предположили, что ядерное электрическое квадрупольное взаимодействие для иона  $\text{Eu}^{2+}(4f^7)$  в  $\text{CaF}_2$  имеет ту же форму, что и для свободного атома. Это допущение не является строгим, поскольку даже при кубической симметрии квадрупольное взаимодействие характеризуется двумя параметрами [§ 4 и 6 гл. 18, (т. 2)], но для иона  $\text{Eu}^{2+}$ , где это взаимодействие по величине почти такое же, как для свободного атома  $\text{Eu}$ , ошибка, по-видимому, не может быть серьезной.

Члены тонкой структуры часто сравнимы по величине с электронным зеемановским взаимодействием или больше его. Напротив, ядерное электрическое квадрупольное взаимодействие, хотя и является одним из двух основных сверхтонких взаимодействий, обычно намного меньше. Остальные члены, с которыми мы будем иметь дело в этом параграфе, обычно также малы, за одним исключением. Для ионов с заметным «незамороженным» орбитальным моментом, таких, как  $\text{Co}^{2+}$  в тетраэдрическом поле или редкоземельные ионы в кубическом поле (§ 8 данной главы), могут иметь место группы состояний со степенью вырождения до 4 (квартет  $G_8$ ). Соответствующий спиновый гамильтониан с  $S = 3/2$  подробно рассматривается в гл. 18 (т. 2). В этом случае члены вида  $HS^3$  могут оказаться столь же значительным, как и простой зеемановский член  $HS$ , по той причине, что, используя для описания квартета спин  $S = 3/2$ , мы характеризуем состояния фиктивными квантовыми числами, которые не имеют простой связи с действительными угловыми моментами. Было бы ошибочным приписывать члены вида  $HS^3$  электронному магнитному октупольному моменту, поскольку последний взаимодействует только с неоднородным магнитным полем, которое в области электронного магнитного момента

должно иметь конфигурацию магнитного поля октуполя, в то время как поле  $H$  однородно. Члены  $IS^3$  возникают подобным образом за счет магнитного поля на ядре, создаваемого электронной оболочкой, и тот факт, что это поле неоднородно, не играет существенной роли.

Рассматривая другие члены, мы ограничимся случаями кубической симметрии. Роль эффективного спина более полно будет выявлена в § 6 гл. 18 (т. 2), где показано, что в гамильтониане дублета  $\Gamma_3$  в кубическом поле присутствуют члены типа  $SI^2$ . Это возможно потому, что для некрамерсова дублета [§ 5 гл. 18 (т. 2)] компоненты эффективного спина  $S$  могут быть *четными* операторами относительно обращения знака времени, а условие, что сумма  $r + s + t$  равна четному числу, основано на предположении, что компоненты  $S$  являются операторами, *нечетными* относительно обращения времени. Общий анализ возможных членов дали Костер и Статц [140] и Рэй [141]; ниже мы проиллюстрируем ситуацию на примере двух наборов экспериментальных результатов.

Для иона с конфигурацией  $4f^7$ , основное состояние которого восьмикратно вырождено ( $S = 7/2$ ), мы можем предвидеть появление большого числа членов высшего порядка. Из тех членов, которые были изучены, к гамильтониану электронного зеемановского взаимодействия добавляются

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'_{\text{Зееман}} = & g_1 \beta H_z \frac{1}{\sqrt{10}} \{5S_z^3 - 3S_z S(S+1) + S_z\} + g_2 \beta H_z \frac{1}{3\sqrt{56}} \times \\ & \times \{63S_z^5 - 70S_z^3 S(S+1) + 105S_z^3 + \\ & + 15S_z S^2(S+1)^2 - 50S_z S(S+1) + 12S_z\} + \\ & + g_3 \beta H_z \frac{5}{8\sqrt{10}} \{S_z(S_+^4 + S_-^4) + (S_+^4 + S_-^4)S_z\}; \quad (5.81) \end{aligned}$$

последний член в этом выражении добавляется в том случае, когда поле  $H_z$  направлено вдоль кубической оси четвертого порядка. [Разумеется, параметр  $g_1$  в (5.81) не имеет ничего общего с параметром  $g_1$  в (3.9).] Аналогично в дополнение к основным членам сверхтонкой структуры (4.42) имеем

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'_{\text{СТС}} = & A'(S_x^3 I_x + S_y^3 I_y + S_z^3 I_z) + \\ & + A''(S_x^5 I_x + S_y^5 I_y + S_z^5 I_z) + B' \beta H_z S_z I_z^2. \quad (5.82) \end{aligned}$$

В этих формулах мы сохранили систему обозначений Бейкера и Вильямса [122]. Более симметричная форма членов, содержащих  $S^3$ , дана в выражении (18.21) (т. 2); преимущество ее состоит в том, что при  $S < 3/2$  операторы обращаются в нуль.

В табл. 5.19 приведены некоторые экспериментальные результаты. Как мы и ожидали, для ионов с очень малым орбитальным угловым моментом члены высших степеней быстро



становятся исчезающе малыми. Они возникают за счет малой примеси возбужденных состояний благодаря спин-орбитальной связи и полю лигандов. Поэтому мы могли бы предположить, что отношение  $A'/A$  будет того же порядка, что и отношение  $g_1/\Delta g$ , где  $\Delta g = g_s - g$  — мера орбитальной примеси. Недостаточная точность измерений  $g_1$  не позволяет проверить правильность этого предположения. Напротив, для параметров  $A'$  и  $A$  в табл. 5.19 приведены очень точные значения; это отражает тот факт, что метод ДЭЯР часто обеспечивает большую точность измерений, чем метод электронного парамагнитного резонанса (§ 13 гл. 1 и § 1 гл. 4).

ТАБЛИЦА 5.19

Данные электронного парамагнитного резонанса и ДЭЯР для некоторых ионов с конфигурацией  $4f^7$

$A$  и  $g$  — обычные параметры, смысл остальных можно видеть из формул (5.77), (5.81) и (5.82). (Ссылки на литературу см. в табл. 5.18.)

	$\text{Eu}^{2+}$ в $\text{CaF}_2$	$\text{Gd}^{3+}$ в $\text{ThO}_2$	$\text{Tb}^{4+}$ в $\text{ThO}_2$
$60B_4$ , МГц	-176,12 (2)	-168,75 (60)	-2527,53 (10)
$1260B_6$ , МГц	+0,78 (2)	-1,28 (60)	-24,84 (4)
$g$	1,9926 (3)	1,991 (1)	2,0146 (4)
$g_1$	$0(1) \cdot 10^{-5}$	—	$0(2) \cdot 10^{-5}$
$g_2$	$0(1) \cdot 10^{-6}$	—	$2,1(4) \cdot 10^{-6}$
$g_3$	—	—	$1,1(5) \cdot 10^{-6}$
	Изотоп 151	Изотоп 157	Изотоп 159
$A$ , МГц	-102,907 (1)	+15,7679 (33)	-73,891 (23)
$A'$ , кГц	+13,77 (46)	-3,05 (30)	+103,3 (23)
$A''$ , кГц	+0,084 (31)	—	—
$B'$	—	—	$+1,02(14) \cdot 10^{-6}$

Интересный контраст дают исследования ДЭЯР иона  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{CaF}_2$  (кубических центров), где основное электронное состояние — крамеровский дублет  $\Gamma_7$  (табл. 5.15). Спектр ДЭЯР описывается спиновым гамильтонианом (с  $S = 1/2$ )

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g\beta\mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + A\mathbf{I} \cdot \mathbf{S} - g^{(I)}\beta\mathbf{H} \cdot \mathbf{I} + \\ & + \beta h \left\{ S_x I_x^2 H_x + S_y I_y^2 H_y + S_z I_z^2 H_z - \frac{1}{3} I(I+1)(\mathbf{S} \cdot \mathbf{H}) \right\} + \\ & + \beta q \left\{ (S_x H_y + S_y H_x)(I_x I_y + I_y I_x) + (S_y H_z + S_z H_y)(I_y I_z + I_z I_y) + \right. \\ & \left. + (S_z H_x + S_x H_z)(I_z I_x + I_x I_z) \right\} + \\ & + C \left[ I_x^3 S_x + I_y^3 S_y + I_z^3 S_z - \frac{1}{5} \{3I(I+1) - 1\}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}) \right] + \\ & + D \left\{ 35I_z^4 - 30I_z^2 I(I+1) + 25I_z^2 - 6I(I+1) + \right. \\ & \left. + 3I^2(I+1)^2 + \frac{5}{2}(I_+^4 + I_-^4) \right\}. \quad (5.83) \end{aligned}$$

Обозначения всех членов, за исключением псевдоядерного зеемановского, здесь те же, что и у Бейкера, Блейка и Копланда [115]. Ядерный спин изотопа  $^{171}\text{Yb}$  равен  $1/2$ , поэтому члены, содержащие  $I$  в степени выше первой, имеют место только для другого стабильного изотопа  $^{173}\text{Yb}$ , у которого  $I = 5/2$ . Измеренные параметры приведены в табл. 5.20; их значения для  $^{173}\text{Yb}$  представляют собой результат усреднения данных, полученных при ориентации магнитного поля вдоль осей [100] и [110]. Внешнее магнитное поле примешивает к основному дублету  $\Gamma_7$  состояния возбужденного квартета  $\Gamma_8$ ; это обуславливает различие между эффективным значением  $g^{(I)}$  и истинным ядерным  $g_I$ -фактором  $g_I$ , измеренным в свободном атоме в экспериментах с оптической накачкой [142]. Из этой разности следует, что энергия уровня  $\Gamma_8$  равна  $604 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ .

ТАБЛИЦА 5.20

**Ядерные параметры и параметры сверхтонкого взаимодействия для кубических центров  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{CaF}_2$**

Основное состояние — крамерсов дублет  $\Gamma_7$  с  $g = +3,4380(5)$ . Спектр ДЭЯР описывается спиновым гамильтонианом в форме (5.83). Таблица составлена по данным Бейкера, Блейка и Копланда [115]; значения  $g_I$  взяты из статьи Ольшевского и Оттена [142]. Значения параметров для изотопа  $^{173}\text{Yb}$  представляют собой результат усреднения данных, полученных при ориентации магнитного поля вдоль осей [100] и [110].

	$^{171}\text{Yb} (I=1/2)$ $H \parallel [100]$	$^{173}\text{Yb} (I=5/2)$
A, МГц	+2638,70 (5)	-727,094 (60)
$g^{(I)}$	+8,702 (50) $\cdot 10^{-4}$	-2,396 (12) $\cdot 10^{-4}$
$g_I$	+5,35816 $\cdot 10^{-4}$	-1,4761 $\cdot 10^{-4}$
$\beta h$ , Гц $\cdot \text{Э}^{-1}$		+49,6 (7)
$\beta q$ , Гц $\cdot \text{Э}^{-1}$		+65,2 (10)
C, кГц		+12 (5)
D, кГц		+133 (33)
$g^{(I)}/g_I$	+1,6240	+1,6231

Члены, содержащие параметры  $\beta h$  и  $\beta q$ , также вызваны этой примесью; физически они соответствуют взаимодействию ядерного электрического квадрупольного момента с градиентом электрического поля, который возникает вследствие искажения облака электронного заряда и имеет величину, пропорциональную приложенному магнитному полю. Та же примесь дает вклад в члены, содержащие C и D; эти члены по существу возникают благодаря учету ядерного квадрупольного взаимодействия и приводят к эффектам второго порядка. В случае C они обусловлены совместным влиянием ядерного магнитного ди-

польного и электрического квадрупольного взаимодействий. Кроме того, благодаря эффектам второго порядка дополнительные вклады в  $C$  и  $D$  дает примесь возбужденных состояний  $\Gamma_6$ . Наконец, за счет таких членов возбужденные состояния  $\Gamma_6$  и  $\Gamma_8$  дают небольшой вклад в параметр  $A$ ; с учетом этого были получены следующие значения параметра  $A$ :

$$^{171}A = +2638,84 (5) \text{ МГц}, \quad ^{173}A = -726,91 (5) \text{ МГц}.$$

Величина поправок видна из сравнения этих значений с данными табл. 5.20.

Хотя различные ядерные параметры гамильтониана (5.83) были определены из спектра ДЭЯР как шесть независимых постоянных, Бейкер, Блейк и Копланд успешно проанализировали эти результаты, используя в расчетах только два основных параметра сверхтонкого взаимодействия свободного иона (магнитный дипольный и электрический квадрупольный) и два энергетических интервала, отделяющих уровни  $\Gamma_6$  и  $\Gamma_8$  от основного дублета  $\Gamma_7$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Evans R. C.*, An Introduction to Crystal Chemistry, Cambridge, 1964.
2. *Freeman A. J., Watson R. E.*, Phys. Rev., **127**, 2058 (1962).
3. *Wybourne B. G.*, Spectroscopic properties of Rare Earths, New York, 1965.
4. *Ketelaar J. A. A.*, Physica, **4**, 619 (1937).
5. *Fitzwater D. R., Rundle R. E.*, Zs. Kristallogr. Kristallgeom., **112**, 362 (1959).
6. *Hutchison C. A., Wong E.*, Journ. Chem. Phys., **29**, 754 (1958).
7. *Zalkin A., Forrester J. D., Templeton D. H.*, Journ. Chem. Phys., **39**, 2881 (1963).
8. *Judd B. R.*, Proc. Roy. Soc., **A241**, 122 (1957).
9. *Trenam R. S.*, Proc. Phys. Soc., **A66**, 118 (1953).
10. *Bleaney B., Bowers K. D., Trenam R. S.*, Proc. Roy. Soc., **A228**, 157 (1955).
11. *Bleaney B., Hayes W., Llewellyn P. M.*, Nature, **179**, 140 (1957).
12. *Devine S. D.*, Journ. Chem. Phys., **47**, 1844 (1967).
13. *Baker J. M., Rubins R. S.*, Proc. Phys. Soc., **78**, 1353 (1961).
14. *Baker J. M., Williams F. I. B.*, Proc. Phys. Soc., **78**, 1340 (1961).
15. *Zalkin A., Templeton D. H.*, Journ. Chem. Phys., **40**, 501 (1964).
16. *Judd B. R., Lindgren I.*, Phys. Rev., **122**, 1802 (1961).
17. *Conway J. G., Wybourne B. G.*, Phys. Rev., **130**, 2325 (1963).
18. *Albertson W.*, Phys. Rev., **52**, 644 (1937).
19. *Wood D. L., Kaiser W.*, Phys. Rev., **126**, 2079 (1962).
20. *Judd B. R.*, Molec. Phys., **2**, 407 (1959).
21. *Ofelt G. S.*, Journ. Chem. Phys., **38**, 2171 (1963).
22. *Blume M., Freeman A. J., Watson R. E.*, Phys. Rev., **134**, A320, (1964);
23. *Van Vleck J. H.*, Electric and magnetic susceptibilities, Oxford, 1932.
24. *Stevens K. W. H.*, Proc. Phys. Soc., **65**, 209 (1952).
25. *Elliott R. J., Stevens K. W. H.*, Proc. Roy. Soc., **A215**, 437 (1952).
26. *Elliott R. J., Stevens K. W. H.*, Proc. Roy. Soc., **A218**, 553 (1953).
27. *Elliott R. J., Stevens K. W. H.*, Proc. Roy. Soc., **A219**, 387 (1953).
28. *Bleaney B.*, Proceedings of the Third Quantum Electronics Conference Paris, 1964.

29. *Bleaney B.*, «La structure hyperfine magnétique des atomes et des molécules», Colloques Internationaux du C. N. R. S., Paris, 1967, p. 13.
30. *Judd B. R.*, Proc. Phys. Soc., **82**, 874 (1963).
31. *Lindgren I.*, Nucl. Phys., **32**, 151 (1962).
32. *Bleaney B.*, Proc. Roy. Soc., **A277**, 289 (1964).
33. *Edmonds D. T.*, Phys. Rev. Lett., **10**, 129 (1963).
34. *Ghatikar M. N., Raychaudhuri A. K., Ray D. K.*, Proc. Phys. Soc., **86**, 1239 (1965).
35. *Barnes R. G., Mössbauer R. L., Kankeleit E., Poindexter J. M.*, Phys. Rev., **136**, A175 (1964).
36. *Blok J., Shirley D. A.*, Phys. Rev., **143**, 278 (1966).
37. *Birgeneau R. J.*, Phys. Rev. Lett., **19**, 160 (1967).
38. *Gruber J. B.*, Journ. Chem. Phys., **38**, 946 (1963).
39. *Hüfner S.*, Zs. Phys., **169**, 417 (1962).
40. *Gruber J. B., Satten R. A.*, Journ. Chem. Phys., **39**, 1455 (1963).
41. *Hill J. C., Wheeler R. G.*, Phys. Rev., **152**, 482 (1966).
42. *Larson G. H., Jeffries C. D.*, Phys. Rev., **141**, 461 (1966).
43. *Powell M. J. D., Orbach R.*, Proc. Phys. Soc., **78**, 753 (1961).
44. *Erath E. E.*, Journ. Chem. Phys., **34**, 1985 (1961).
45. *Wong E. Y., Richman I.*, Journ. Chem. Phys., **34**, 1182 (1961).
46. *Burns G.*, Phys. Rev., **128**, 2121 (1962).
47. *Freeman A. J., Watson R. E.*, Phys. Rev., **133**, A1571 (1964).
48. *Sternheimer R. M.*, Phys. Rev., **146**, 140 (1966).
49. *Sternheimer R. M., Blume M., Peierls R. F.*, Phys. Rev., **173**, 376 (1968).
50. *Hutchings M. T., Ray D. K.*, Proc. Phys. Soc., **81**, 663 (1963).
51. *Axe J. D., Burns G.*, Phys. Rev., **152**, 331 (1966).
52. *Ellis M. M., Newman D. J.*, Phys. Lett., **21**, 508 (1966).
53. *Watson R. E., Freeman A. J.*, в книге «Hyperfine Interactions», New York, 1967, p. 53.
54. *Mikkelsen R. C., Stapleton H. J.*, Phys. Rev., **140**, A1968 (1965).
55. *Hellwege K. H., Orlich E., Schaack G.*, Phys. Kondens. Materie, **4**, 196 (1965).
56. *Bagguley D. M. S., Vella-Colleiro G.*, Journ. Phys. C (Proc. Phys. Soc.), **2**, 2310 (1969).
57. *Judd B. R.*, Proc. Roy. Soc., **A241**, 414 (1957).
58. *Margolis J. S.*, Journ. Chem. Phys., **35**, 1367 (1961).
59. *Judd B. R.*, Proc. Roy. Soc., **A251**, 134 (1959).
60. *Eisenstein J. C.*, Journ. Chem. Phys., **39**, 2134 (1963).
61. *Axe J. D., Dieke G. H.*, Journ. Chem. Phys., **37**, 2364 (1962).
62. *de Shazer L. G., Dieke G. H.*, Journ. Chem. Phys., **38**, 2190 (1963).
63. *Piksis A. H., Dieke G. H., Crosswhite H. M.*, Journ. Chem. Phys., **47**, 5083 (1967).
64. *Thomas K. S., Singh S., Dieke G. H.*, Journ. Chem. Phys., **38**, 2180 (1963).
65. *Crosswhite H. M., Dieke G. H.*, Journ. Chem. Phys., **35**, 1535 (1961).
66. *Dieke G. H., Pandey B.*, Journ. Chem. Phys., **41**, 1952 (1964).
67. *Rajnak K., Krupke W. F.*, Journ. Chem. Phys., **46**, 3532 (1967).
68. *Rajnak K., Krupke W. F.*, Journ. Chem. Phys., **48**, 3343 (1968).
69. *Eisenstein J. C.*, Journ. Chem. Phys., **39**, 2128 (1963).
70. *Inoue M.*, Phys. Rev. Lett., **11**, 196 (1963).
71. *Baker J. M., Bleaney B.*, Proc. Roy. Soc., **A245**, 156 (1958).
72. *Williams F. I. B.*, Proc. Phys. Soc., **91**, 111 (1967).
73. *Halford D.*, Phys. Rev., **127**, 1940 (1962).
74. *Stapleton H. J., Jeffries C. D., Shirley D. A.*, Phys. Rev., **124**, 1455 (1961).
75. *Elliott R. J.*, Proc. Phys. Soc., **B70**, 119 (1957).
76. *Judd B. R., Lovejoy C. A., Shirley D. A.*, Phys. Rev., **128**, 1733 (1962).
77. *Cooke A. H., Edmonds D. T., McKim F. R., Wolf W. P.*, Proc. Roy. Soc., **A252**, 246 (1959).

78. Gramberg G., Zs. Phys., **159**, 125 (1960).
79. Gill J. C., Proc. Phys. Soc., **82**, 1066 (1963).
80. Brower K. L., Stapleton H. J., Journ. Chem. Phys., **46**, 888 (1967).
81. Judd B. R., Proc. Roy. Soc., **A232**, 458 (1955).
82. Leask M. J. M., Orbach R., Powell M. J. D., Wolf W. P., Proc. Roy. Soc., **A272**, 371 (1963).
83. Tinsley B. M., Journ. Chem. Phys., **39**, 3503 (1963).
84. Friederich A., Hellwege K. H., Lämmerman H., Zs. Phys., **159**, 524 (1960).
85. Bowers K. D., Owen J., Rep. Progr. Phys., **18**, 305 (1955).
86. Orton J. W., Rep. Progr. Phys., **22**, 204 (1959).
87. Ruby R. H., Benoit H., Jeffries C. D., Phys. Rev., **127**, 51 (1962).
88. Judd B. R., Wong E., Journ. Chem. Phys., **28**, 1097 (1958).
89. McLellan A. G., Journ. Chem. Phys., **34**, 1350 (1961).
90. Finn C. B. P., Orbach R., Wolf W. P., Proc. Phys. Soc., **77**, 261 (1961).
91. Thornley J. H. M., Phys. Rev., **132**, 1492 (1963).
92. Hellwege A. M., Hellwege K. H., Zs. Phys., **135**, 92 (1953).
93. Brochard J., Hellwege K. H., Zs. Phys., **135**, 620 (1953).
94. Dieke G. H., Heroux L., Phys. Rev., **103**, 1227 (1956).
95. Scott P. L., Jeffries C. D., Phys. Rev., **127**, 32 (1962).
96. Lea K. R., Leask M. J. M., Wolf W. P., Phys. Chem. Solids, **23**, 1381 (1962).
97. Bierig R. W., Weber M. J., Phys. Rev., **132**, 164 (1963).
98. Kiss Z. J., Phys. Rev., **137**, A1749 (1965).
99. Merritt F. R., Guggenheim H., Garrett C. G. B., Phys. Rev., **145**, 188 (1966).
100. Low W., Rubins R. S., Phys. Rev., **131**, 2527 (1963).
101. Mergerian D., Stomblor M. P., Harrop I. H., Bull. Am. Phys. Soc., **10**, 1109 (1965).
102. Kiss Z. J., Anderson C. H., Orbach R., Phys. Rev., **137**, A1761 (1965).
103. Sabisky E. S., Journ. Chem. Phys., **41**, 892 (1964).
104. Mergerian D., Harrop I. H., Stomblor M. P., Krikorian K. C., Phys. Rev., **153**, 349 (1967).
105. Lewis H. R., Sabisky E. S., Phys. Rev., **130**, 1370 (1963).
106. Ranon U., Low W., Phys. Rev., **132**, 1609 (1963).
107. Зверев Г. М., Корниенко Л. С., Прохоров А. М., Смирнов А. И., ФТТ, **4**, 392 (1962).
108. Abraham M. M., Weeks R. A., Clark G. W., Finch C. B., Phys. Rev., **137**, A138 (1965).
109. Abraham M. M., Weeks R. A., Clark G. W., Finch C. B., Phys. Rev., **148**, 350 (1966).
110. Kingsley J. D., Aven M., Phys. Rev., **155**, 235 (1967).
111. Descamps D., Merle D'Aubigné Y., Phys. Lett., **8**, 5 (1964).
112. Belorizky E., Ayant Y., Descamps D., Merle D'Aubigné Y., Journ. Phys. Rad., Paris, **27**, 313 (1966).
113. Weakliem H. A., Kiss Z. J., Phys. Rev., **157**, 277 (1967).
114. Ayant Y., Belorizky E., Compt. Rend., **259**, 3748 (1964).
115. Baker J. M., Blake W. B. J., Copland G. M., Proc. Roy. Soc., **A309**, 119 (1969).
116. Конохов В. К., Пашинин П. П., Прохоров А. М., ФТТ, **4**, 246 (1962).
117. Bessent R. G., Hayes W., Proc. Roy. Soc., **A285**, 430 (1965).
118. Sabisky E. S., Anderson C. H., Phys. Rev., **148**, 194 (1966).
119. Kiss Z. J., Phys. Rev., **127**, 718 (1962).
120. Shuskus A. J., Phys. Rev., **127**, 2022 (1962).
121. Low W., Rubins R. S., Symposium on Paramagnetic Resonance, vol. 1, New York, 1963, p. 79.
122. Baker J. M., Williams F. I. B., Proc. Roy. Soc., **A267**, 283 (1962).
123. Low W., Rosenberger U., Phys. Rev., **116**, 621 (1959).

124. *Low W.*, Phys. Rev., **109**, 265 (1958).
125. *Low W., Shaltiel*, Phys. Chem. Solids, **6**, 315 (1958).
126. *Hurrell J. P.*, Br. Journ. Appl. Phys., **16**, 755 (1965).
127. *Baker J. M., Chadwick J. R., Garton G., Hurrell J. P.*, Proc. Roy. Soc., **A286**, 352 (1965).
128. *Low W.*, Paramagnetic Resonance in Solids, New York, 1960. (См. перевод: *В. Лой*, Парамагнитный резонанс в твердых телах, ИЛ, 1962.)
129. *Baker J. M., Hurrell J. P.*, Proc. Phys. Soc., **82**, 742 (1963).
130. *Overmeyer J., Gambino R. J.*, Phys. Lett., **9**, 108 (1964).
131. *Miyata N., Argyle B. E.*, Phys. Rev., **157**, 448 (1967).
132. *Lacroix R.*, Helv. Phys. Acta, **30**, 374 (1957).
133. *Jones D. A., Baker J. M., Pope D. F. D.*, Proc. Phys. Soc., **74**, 249 (1959).
134. *Geschwind S., Remeika J. P.*, Phys. Rev., **122**, 757 (1961).
135. *Hutchison C. A., Judd B. R., Pope D. F. D.*, Proc. Phys. Soc., **B70**, 514 (1957).
136. *Bleaney B., Scovil H. E. D., Trenam R. S.*, Proc. Roy. Soc., **A223**, 15 (1954).
137. *Trenam R. S.*, Proc. Phys. Soc., **A66**, 118 (1953).
138. *Baker J. M., Copland G. M., Wanklyn B. M.*, Journ. Phys. C (Proc. Phys. Soc.), **2**, 862 (1969).
139. *Wybourne B. G.*, Phys. Rev., **148**, 317 (1966).
140. *Koster G. F., Statz H.*, Phys. Rev., **113**, 445 (1959).
141. *Ray T.*, Proc. Roy. Soc., **A277**, 76 (1964).
142. *Olschewski L., Otten E. W.*, Zs. Phys., **200**, 224 (1967).
- 143\*. *Колоскова Н. Г., Кочелаев Б. И.*, ФТТ, **9**, 2948 (1967).

# ГЛАВА

## 6

### ГРУППА АКТИНИДОВ

#### § 1. Ионы и соединения группы актинидов

Еще в 1923 г. Бор предположил, что в конце периодической системы должна существовать группа парамагнитных элементов с застраиваемой электронной  $5f$ -оболочкой. Точное положение такого ряда стало известно лишь значительно позднее. Анализируя имеющиеся данные, Сиборг [1] постулировал, что ряд  $5f$ -элементов начинается с актиния, как аналога лантана, далее следует торий — аналог церия и т. д., а замкнутые электронные оболочки этих элементов соответствуют остову радона.

ТАБЛИЦА 6.1

Число неспаренных  $5f$ -электронов у главных ионов группы актинидов

Комплексные ионы  $(UO_2)^{2+}$ ,  $(NpO_2)^{2+}$ ,  $(PuO_2)^{2+}$  имеют соответственно 0, 1 и 2 неспаренных  $5f$ -электрона.

	0	1	2	3	4	5	6	7
Торий	$Th^{4+}$							
Протактиний	$Pa^{5+}$	$Pa^{4+}$						
Уран	$U^{6+}$		$U^{4+}$	$U^{3+}$	$U^{2+}$			
Нептуний		$Np^{6+}$		$Np^{4+}$	$Np^{3+}$			
Плутоний			$Pu^{6+}$		$Pu^{4+}$	$Pu^{3+}$		
Америций							$Am^{3+}$	$Am^{2+}$
Кюрий								$Cm^{3+}$

Позднее Доусон [2] на основании данных по магнитной восприимчивости предположил, что в начале ряда актиния магнитные электроны находятся в  $6d$ -, а не в  $5f$ -состояниях, однако в даль-

нейшем эту интерпретацию признали неправильной (см., например, [3]). В табл. 6.1 указано количество неспаренных  $5f$ -электронов у ионов актинидов, для которых имеются наиболее полные экспериментальные данные. У ионов  $\text{Am}^{2+}$  и  $\text{Cm}^{3+}$   $5f$ -оболочка заполнена наполовину и содержит семь электронов; по-видимому, она будет укомплектована четырнадцатью электронами у трехвалентного иона элемента с атомным номером 103. Измерения на более тяжелых актинидах сопряжены с большими трудностями ввиду их сильной радиоактивности, поэтому магнитный резонанс экспериментально исследован только для более легких ионов этой группы. Излучаемые большинством изотопов  $\alpha$ -частицы сильно разрушают кристаллическую решетку. В результате спектр магнитного резонанса в монокристалле быстро ухудшается или даже совсем не наблюдается сразу после того, как был выращен кристалл. В табл. 6.2 приведены значения ионных радиусов и некоторые другие данные для первой половины актинидов.

ТАБЛИЦА 6.2

Некоторые данные для ионов первой половины группы актинидов<sup>1)</sup>

Z	Трехвалентные ионы			Четырехвалентные ионы		
	ион	ионный радиус, нм	спин-орбитальное расщепление, $\text{см}^{-1}$	ион	ионный радиус, нм	спин-орбитальное расщепление, $\text{см}^{-1}$
90	$\text{Th}^{3+}, 5f^1$	0,108		$\text{Th}^{4+}, 5f^0$	0,095	
91	$\text{Pa}^{3+}, 5f^2$	0,106		$\text{Pa}^{4+}, 5f^1$	0,091	1490 [4]
92	$\text{U}^{3+}, 5f^3$	0,104	1666 [5, 6] 1659 [8]	$\text{U}^{4+}, 5f^2$	0,089	1800 [7]
93	$\text{Np}^{3+}, 5f^4$	0,102	2070 [5, 6] 1969 [8]	$\text{Np}^{4+}, 5f^3$	0,088	
94	$\text{Pu}^{3+}, 5f^5$	0,101	2292 [5, 6] 2260 [8]	$\text{Pu}^{4+}, 5f^4$	0,086	
95	$\text{Am}^{3+}, 5f^6$	0,100	2548 [5, 6] 2605 [9]	$\text{Am}^{4+}, 5f^5$	0,085	
96	$\text{Cm}^{3+}, 5f^7$		2948 [5, 6] 2842 [8]			

<sup>1)</sup> Значения ионных радиусов взяты из книги Эванса [10].

В кристаллах трехвалентные ионы изучены главным образом в соединениях  $\text{LaCl}_3$  и  $\text{La}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , широко применяемых при исследовании лантанидов. Окружение имеет симметрию  $C_{3h}$  (см. предыдущую главу), и анализ эксперимен-



тальных результатов проводится таким же образом, как и для 4f-группы. Спектры магнитного резонанса ионов урана, введенных в  $\text{CaF}_2$ , и сходные с ним кристаллы в результате зарядовой компенсации наряду с кубической симметрией обнаруживают тетрагональную или тригональную симметрию.

Ионы актинидов с более высокой валентностью изучены в соединениях, в основном отличных от тех, которые характерны для 4f-группы. В двух группах наиболее важных из этих соединений ионы актинидов расположены в узлах решетки с симметрией правильного октаэдра. В газовой фазе структура молекул  $\text{UF}_6$ ,  $\text{NpF}_6$  и  $\text{PuF}_6$  такова, что атом металла находится в центре правильного октаэдра, образованного шестью атомами фтора, которые отстоят от атома металла на расстояниях 0,1996, 0,1981 и 0,1971 нм соответственно. Результаты наблюдения магнитного резонанса свидетельствуют о том, что  $\text{NpF}_6$  сохраняет кубическую симметрию и в кристаллическом состоянии [11]. Некоторые из четырехвалентных ионов были исследованы в соединениях  $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6$  и  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{PtCl}_6$ , в каждом из которых ион металла окружен правильным октаэдром из ионов хлора.

В отличие от лантанидов актиниды склонны к образованию комплексных ионов, таких, как ион уранила  $(\text{UO}_2)^{2+}$  и его аналоги  $(\text{NpO}_2)^{2+}$  и  $(\text{PuO}_2)^{2+}$ . Эти ионы имеют линейную форму типа  $\text{O}-\text{U}-\text{O}$  с короткой связью  $\text{U}-\text{O}$ , что подтверждает ковалентный тип связи. Уранилнатриевый ацетат  $(\text{UO}_2)\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$  обладает кубической симметрией; его элементарная ячейка содержит четыре комплекса  $(\text{UO}_2)$ , оси которых совпадают с кубическими осями третьего порядка; парамагнитный резонанс наблюдали в соли с плутонилом [2]. Более широкое применение нашел уранилрубидиевый нитрат  $(\text{UO}_2)\text{Rb}(\text{NO}_3)_3$ . В этой соли с гексагональной симметрией все комплексы уранила  $(\text{UO}_2)$  параллельны оси  $c$ ; каждый из них в экваториальной плоскости окружен тремя комплексами  $(\text{NO}_3)$ , что превращает ось  $c$  в ось третьего порядка для каждого уранила. Парамагнитный резонанс наблюдали на разбавленных ионах нептунила и плутонила в уранилрубидиевом нитрате [13, 14]. Свойства этих ионов были предметом детального теоретического исследования Эйзенштейна и Прайса [15, 16].

## § 2. Трехвалентные ионы актинидов

Совместный анализ результатов оптических исследований ряда трехвалентных ионов актинидов, большей частью введенных в кристаллы  $\text{LaCl}_3$ , и данных, полученных на ионах в растворах, свидетельствует о сходстве свойств 4f- и 5f-групп. Исключение составляет спин-орбитальное взаимодействие, ко-

торое для группы актинидов значительно сильнее, что видно из сравнения табл. 5.3 и 6.2. Две серии значений, приведенных для трехвалентных ионов в последней из указанных таблиц, показывают разброс экспериментальных данных.

Поскольку параметры электростатического взаимодействия, в частности  $F_2$ , значительно меньше, чем в  $4f$ -группе, что можно видеть из табл. 6.18 и 6.19, приведенных в работе Вайборна [6], отклонение от  $LS$ -связи здесь проявляется намного сильнее. Например, Конвей [9] нашел, что в основном мультиплете  ${}^7F$  иона  $\text{Am}^{3+}(5f^6)$  уровни  $J=1$  и  $J=6$  расположены соответственно на  $2720 \text{ см}^{-1}$  и на  $12350 \text{ см}^{-1}$  выше уровня  $J=0$ . Так как расщепления находятся в отношении  $2:9,1$ , а чистой  $LS$ -связи соответствует отношение  $2:42$ , отклонение значительно превышает то, которое показано в табл. 5.2 для соответствующих  $4f^6$ -ионов. Отсюда следует, что при интерпретации любых результатов наблюдения магнитного резонанса для ионов группы актинидов важно учитывать промежуточный характер связи. Мы ограничимся здесь тем, что приведем краткую сводку параметров спиновых гамильтонианов и не будем рассматривать кристаллическое поле.

### Ионы $\text{U}^{3+}(5f^3)$ в $\text{LaCl}_3$

Спектр магнитного резонанса в этом веществе удовлетворяет обычному гамильтониану с эффективным спином  $S=1/2$  для аксиальной симметрии. Результаты измерений сведены в табл. 6.3.

ТАБЛИЦА 6.3

Параметры спинового гамильтониана для иона  $\text{U}^{3+}$  в  $\text{LaCl}_3$

	Изотоп 233 ( $I=5/2$ )	Изотоп 235 ( $I=7/2$ )
$ g_{\parallel}  = 4,153 (5)$	$ g_{\perp}  = 1,520 (2) [17]$	
$ A_{\parallel} $	$378,6 (12) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} [18]$	$176 (1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} [19]$
$ A_{\perp} $	$123,6 (10) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} [18]$	$58,5 (5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} [19]$
$ P_{\parallel} $	$9,9 (10) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} [18]$	$5,5 (5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} [19]$

Видно, что  $g$ -факторы довольно близки к значениям  $g_{\parallel} = 4,00$  и  $g_{\perp} = 1,76$ , измеренным в  $\text{LaCl}_3$  для соответствующего иона  $\text{Nd}^{3+}(4f^3)$ . Это с очевидностью доказывает, что резонанс имеет место на дублете, отщепленном кристаллическим полем от основного термина  ${}^4I_{7/2}$  оболочки  $5f^3$ . Отношение  $(A_{\parallel}/A_{\perp})/(g_{\parallel}/g_{\perp}) = 1,12$  также весьма близко к аналогичной величине для  $\text{Nd}^{3+}$  в  $\text{LaCl}_3$ , поэтому напряженность кристаллического поля и спин-орбитальное расщепление находятся приблизительно в том же

отношении, что и у иона  $Nd^{3+}$ . По сверхтонкой структуре были точно установлены величины ядерных моментов:  $5/2$  у изотопа 233 и  $7/2$  у изотопа 235 и найдено отношение ядерных магнитных моментов  $\mu_I^{235}/\mu_I^{233} = 0,66$ . Константа квадрупольного взаимодействия найдена из наблюдения «запрещенных» линий сверхтонкой структуры в условиях, когда внешнее магнитное поле не совпадает с осью симметрии (ср. § 9 гл. 3). Значения  $P_{\parallel}$  намного больше, чем для  $Nd^{3+}$ . Весьма важная в случае  $Nd^{3+}$  (§ 8 гл. 4) поправка на псевдоквадрупольное взаимодействие  $\Delta P_{\parallel}$  для  $U^{3+}$  должна быть очень малой, следовательно, будет достаточно точным и отношение квадрупольных моментов  $Q^{235}/Q^{233} = 1,17(20)$ . Аналогично случаю  $Nd^{3+}$  существенный вклад в градиент электрического поля на ядре может внести решетка, ибо для  $U^{3+}$  фактор антиэкранирования  $\gamma_{\infty}$ , так же как и величина  $\langle r^{-3} \rangle$ , будет больше, что должно увеличивать градиент, обусловленный  $f$ -электронами.

Ионы  $Cm^{3+}(5f^7)$  в  $LaCl_3$  и  $La(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9H_2O$

Можно ожидать, что основное состояние этого иона есть  $^8S_{7/2}$ , как у иона  $Gd^{3+}$ , расщепление уровней которого под воздействием кристаллического поля получается только в высших приближениях. Абрагам, Джадд и Викмен [20] показали, что некоторые спектры, ранее приписываемые ионам  $Cm^{3+}$ , обусловлены ионом  $Gd^{3+}$ . Они нашли, что в видимой части спектра существует лишь одна анизотропная резонансная линия при следующих  $g$ -факторах:

$$Cm^{3+} \text{ в } La(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9H_2O \quad |g_{\parallel}| = 1,925(2) \quad |g_{\perp}| = 7,73(2),$$

$$Cm^{3+} \text{ в } LaCl_3 \quad |g_{\parallel}| = 1,925(2) \quad |g_{\perp}| = 7,67(2).$$

Так как фактор  $g_{\perp}$  весьма близок к  $4g_{\parallel}$ , он должен соответствовать переходу  $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$  между уровнями терма  $S = 7/2$ , расщепленного аксиальной компонентой  $D \{S_2^2 - 1/3 S(S+1)\}$  (или  $B_2^0 \{3S_2^2 - S(S+1)\}$ ), значительно превышающей частоту, на которой наблюдали резонанс ( $\sim 0,3 \text{ см}^{-1}$ ). Величина  $g_{\parallel}$  должна была бы равняться  $g$ -фактору свободного иона; ее существенно меньшее значение обусловлено достаточно большим отклонением от  $LS$ -связи. Это значение удовлетворительно согласуется с результатом, вычисленным с использованием волновых функций

$$0,8884|{}^8S\rangle + 0,4197|{}^6P\rangle - 0,0909|{}^6D\rangle + \dots,$$

предложенных Кернолом и Вайборном [5] (см. также [8]). В соответствии с экспериментом более существенная роль промежуточного характера связи означает, что у иона  $Cm^{3+}$  следует ожидать намного больших расщеплений в кристаллическом

поле, чем у иона  $Gd^{3+}$ . Кроме того, можно ожидать соответствующего увеличения ширины линии для других переходов вследствие дефектов кристаллической решетки. Сильные радиационные разрушения быстро уширяют такие линии, так что их наблюдение становится невозможным.

### § 3. Ионы актинидов в $CaF_2$

ЭПР и оптические спектры нескольких ионов актинидов были изучены в  $CaF_2$  и изоморфных с ним кристаллах отчасти в поисках подходящих лазерных кристаллов.

#### Ионы $U^{2+}(5f^4)$ , $U^{3+}(5f^3)$ и $U^{4+}(5f^2)$ в $CaF_2$

Магнитный резонанс на ионах урана в  $CaF_2$  и  $SrF_2$  наблюдали Блини, Левеллин и Джонс [21]. Спектры обнаружили аксиальную симметрию относительно оси четвертого порядка и характеризовались следующими  $g$ -факторами:

	Уран		Неодим	
	$ g_{\parallel} $	$ g_{\perp} $	$ g_{\parallel} $	$ g_{\perp} $
$CaF_2$	3,501	1,866	4,412	1,301
$SrF_2$	3,433	1,971	4,289	1,505

(Ошибки измерения:  $\pm 0,008$  для  $g_{\parallel}$   $\pm 0,002$  для  $g_{\perp}$ .)

Сходство результатов подтверждает, что эти спектры принадлежат ионам  $U^{3+}$  и  $Nd^{3+}$ . Наличие сверхтонкой структуры фтора в спектре урана и отсутствие последней у неодима свидетельствует о том, что  $5f$ -электроны участвуют в образовании заметной ковалентной связи.

Конфигурация  $5f^3$  в кубическом поле флюорита должна была бы иметь основным состоянием кватрет  $G_8$ . Тайтл и др. [22] сообщили о резонансных линиях, угловая зависимость которых соответствовала такому кватрету. Однако измеренные  $g$ -факторы не были интерпретированы и, согласно вычислениям Ли, Лиска и Вольфа [23], по-видимому, не совпадают с теми, которые следовало бы ожидать из простой теории кристаллического поля. Впрочем, в этом нет ничего неожиданного.

Кроме того, в кристаллах  $CaF_2$ , активированных ураном и, для сравнения, празеодимом, наблюдали ряд асимметричных линий от типичных некрамерсовых дублетов при  $g_{\perp} \leq 0,1$  в случае аксиальной симметрии относительно оси третьего порядка. Были получены следующие значения  $g_{\parallel}$ :

- а)  $g_{\parallel} = 5,65(1)$  [24]  $Pr^{3+}$ ,  $4f^2$ ,  $^3H_4$ ,
- б)  $g_{\parallel} = 5,83(1)$  [24]  $Pr^{3+}$ ,  $4f^2$ ,  $^3H_4$ ,

- в)  $g_{\parallel} = 5,66(2)$  [24]  $U^{4+}, 5f^2, {}^3H_4$ ,  
 г)  $g_{\parallel} = 4,02(1)$  [24]  $U^{4+}, 5f^2, {}^3H_4$ ,  
 д)  $g_{\parallel} = 3,238(5)$  [22, 25].

Первые три линии имеют столь большие значения  $g_{\parallel}$ , что их приписывают ионам с конфигурацией  $f^2$ , у которых уровни терма  ${}^3H_4$  расщепляются тригональным полем так, что основным состоянием является некрамерсов дублет [ср. с выражением (5.67)]

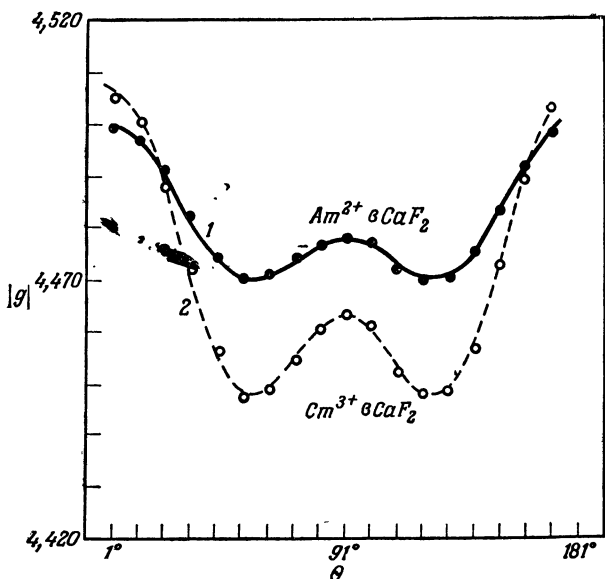
$$\alpha | \pm 4 \rangle \pm \beta | \pm 1 \rangle + \gamma | \mp 2 \rangle.$$

Для этого дублета возможный максимум величины  $g_{\parallel}$  определяется как  $8 \langle J \| \Lambda \| J \rangle$  (соответствует  $\alpha = 1, \beta = \gamma = 0$ ). Поскольку этот максимум 6,4 для терма  ${}^3H_4(f^2)$  и составляет лишь 4,8 для терма  ${}^5H_4(f^4)$ , указанные линии не могут принадлежать ионам  $U^{2+}(5f^4)$ . Последнее значение «д», относимое авторами работ [27, 24] также к ионам  $U^{4+}(5f^2)$ , Харгривс [26] приписал ионам  $U^{2+}(5f^4)$ .

В отсутствие локальной зарядовой компенсации основным состоянием иона с конфигурацией  $f^2$  (основной терм  ${}^3H_4$ ) в чисто кубическом поле  $CaF_2$  [23] может быть триплет  $\Gamma_5$  с изотропной величиной  $\tilde{g} = 2$  и эффективным спином  $\tilde{S} = 1$ . Такую изотропную линию наблюдал Мак-Лафлан [24], и указанная выше линия «г» была отнесена к переходу  $|+\tilde{1}\rangle \leftrightarrow |-\tilde{1}\rangle$  в триплете  $\Gamma_5$ , расщепленном тригональной деформацией, причем уровень  $|0\rangle$  находится приблизительно на  $7 \text{ см}^{-1}$  выше [27, 28].

### Ионы $Am^{2+}(5f^7)$ и $Cm^{3+}(5f^7)$ в $CaF_2$

Спектры магнитного резонанса этих ионов, находящихся в  $CaF_2$  в узлах решетки с кубической симметрией окружения, исследовали Эдельштейн и Изли [29]. У ионов  ${}^{244}Cm^{3+}$  они наблюдали в слабых полях одиночную резонансную линию с изотропным  $g$ -фактором, равным  $(-)$ 4,492, но в более сильных полях (на частоте порядка 35 ГГц) они обнаружили анизотропию. Аналогичный результат получен и для иона  $Am^{2+}$ , обладающего сверхтонкой структурой, обусловленной нечетными изотопами  ${}^{241}Am$  и  ${}^{243}Am$  с одинаковыми ядерными спинами  $I = 5/2$ . В этом случае резонанс приписан дублету  $\Gamma_6$  терма  ${}^8S_{7/2}$ , сильно расщепленного кубическим полем. В слабых полях эффективный  $g$ -фактор [табл. 22 (т. 2)] в  $-7/3$  раза превышает истинный  $g$ -фактор для спина  $S = 7/2$ , тогда как в сильных полях возникает анизотропия вследствие примешивания возбужденного квартета  $\Gamma_8$  зеemanовским взаимодействием. Из этой анизотропии может быть найдена энергия уровня  $\Gamma_8$ .



Фиг. 6.1. Угловая зависимость  $g$ -фактора дублета  $\Gamma_6$  ионов с конфигурацией  $5f^7$  в кубическом поле в  $\text{CaF}_2$ , измеренная на частоте 35 ГГц.

Магнитное поле изменяется в плоскости  $(011)$ , угол  $\theta=0$  соответствует оси  $(100)$ . Анизотропия вызвана примесью возбужденных зеемановским взаимодействием состояний  $\Gamma_8$  [29]. 1 — ионы  $\text{Am}^{2+}$ ,  $W(\Gamma_8) - W(\Gamma_6) = 18,6 \text{ см}^{-1}$ ; 2 — ионы  $\text{Cm}^{3+}$ ,  $W(\Gamma_8) - W(\Gamma_6) = 13,4 \text{ см}^{-1}$ .

$$\Gamma_7 (\text{дублет}), \text{когда } b_6 = -0,1 \text{ см}^{-1} \\ (58,4) \text{-----}$$

$$\Gamma_7 (\text{дублет}), \text{когда } b_6 = -0,1 \text{ см}^{-1} \\ (45,1) \text{-----} \quad (49,6) \text{-----} \\ \Gamma_7 (\text{дублет}), \text{когда } b_6 = 0$$

$$(35,7) \text{-----} \\ \Gamma_7 (\text{дублет}), \text{когда } b_6 = 0$$

$$13,4 (5) \frac{\Gamma_8 (\text{квартет})}{\text{-----}} \quad 18,6 (5) \frac{\Gamma_8 (\text{квартет})}{\text{-----}}$$

$$\frac{0 \quad \Gamma_8 (\text{дублет})}{\text{Энергия, } \text{см}^{-1} \quad \text{Cm}^{3+}}$$

$$\frac{0 \quad \Gamma_8 (\text{дублет})}{\text{Энергия, } \text{см}^{-1} \quad \text{Am}^{2+}}$$

Фиг. 6.2 Расщепление основного уровня  $J = 7/2$  ионов с конфигурацией  $5f^7$  в кубическом поле  $\text{CaF}_2$ .

Энергия квартета  $\Gamma_8$  найдена из кривой анизотропии, изображенной на фиг. 6.1. Два значения энергии, указанные для дублета  $\Gamma_7$ , вычислены по двум сериям значений параметров расщепления  $b_4 = 60 \text{ В}$ ,  $b_6 = 1260 \text{ В}$ ; каждая из них дает правильную энергию для уровня  $\Gamma_8$ . Эти серии следующие [29]:

	$b_4, \text{ см}^{-1}$	$b_6, \text{ см}^{-1}$	$W(\Gamma_7), \text{ см}^{-1}$
$\text{Cm}^{3+}$	-1,115	0	35,7
	-1,433	-0,1	45,1
$\text{Am}^{2+}$	-1,549	0	49,6
	-1,849	-0,1	58,4

ТАБЛИЦА 6.4

Результаты наблюдения магнитного резонанса на дублете  $\Gamma_6$   
терма  $^8S_{7/2}$  в кубическом поле  $\text{CaF}_2$  [29]

Сходные, но несколько меньшие значения  $(-)$  4,484 (2) и  $(-)$  4,475 (2) получены для ионов  $^{244}\text{Cm}^{3+}$  в  $\text{ThO}_2$  и  $\text{CeO}_2$  соответственно [30].

Ион	$g$ ( $\Gamma_6$ )	$I$	$ A $ , $\text{см}^{-1}$
$^{244}\text{Cm}^{3+}$	$(-)$ 4,492 (2)	0	0
$^{241}\text{Am}^{2+}$	$(-)$ 4,490 (2)	$5/2$	0,01837 (2)
$^{243}\text{Am}^{2+}$	$(-)$ 4,490 (2)	$5/2$	0,01821 (2)

Результаты приведены в табл. 6.4, анизотропия показана на фиг. 6.1, а энергетические уровни — на фиг. 6.2. В случае терма  $S_{7/2}$  фактор  $g_J$  равен 1,9261(10) для ионов  $\text{Cm}^{3+}$  и 1,9258(10) для  $\text{Am}^{2+}$ . Последнее значение несколько меньше величины  $g_J = 1,93788(7)$ , измеренной Армстронгом и Маррусом [31] для свободного атома Am, который имеет конфигурацию  $5f^7 7s^2$  и терм  $^8S_{7/2}$ . Однако оба значения вполне согласуются с  $g$ -фактором ионов  $\text{Cm}^{3+}$  при симметрии окружения  $C_{3h}$  (§ 2 гл. 6). Расщепления в кубическом поле (фиг. 6.2) огромны по сравнению с теми, которые приведены в табл. 5.19 для соответствующих ионов с оболочкой  $4f^7$ .

#### § 4. Ионы актинидов в октаэдрическом окружении

Сначала рассмотрим четырехвалентные ионы. Оптические измерения на ионах  $\text{Pa}^{4+}(5f^1)$  в  $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6$  (по данным Экса, опубликованным в работе [32]) дают для параметра спин-орбитальной связи величину  $\zeta = 1490 \text{ см}^{-1}$ . Это значение согласуется с величиной  $\zeta$  для трехвалентных ионов (табл. 6.2) и для ионов  $\text{U}^{4+}(5f^2)$  (см. ниже). С другой стороны, член четвертого порядка в кристаллическом потенциале значительно больше, чем в случае трехвалентных ионов актинидов или лантанидов. Для ионов  $\text{Pa}^{4+}$  авторы работы [33] получают:  $A_4\langle r^4 \rangle = +888 \text{ см}^{-1}$ ,  $A_6\langle r^6 \rangle = +42 \text{ см}^{-1}$ . Сходные результаты получены и для ионов  $\text{U}^{4+}$  (см. ниже).

Экс, Степлтон и Джеффрис [4] наблюдали магнитный резонанс на ионах  $\text{Pa}^{4+}$  в кристалле  $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6$ . Пользуясь методом двойного электронно-ядерного резонанса, они также исследовали сверхтонкую структуру от изотопа  $^{231}\text{Pa}$  ( $I = 3/2$ ). В октаэдрическом поле уровни основного терма  $^2F_{7/2}(5f^1)$  расщепляются на дублет ( $\Gamma_7$ ) и кватет ( $\Gamma_8$ ), причем, согласно опти-

ческим измерениям, дублет лежит выше приблизительно на  $1900 \text{ см}^{-1}$ . Спектр магнитного резонанса описывается обычным спиновым гамильтонианом

$$\mathcal{H} = g\beta\mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + A\mathbf{I} \cdot \mathbf{S} - g^{(I)}\beta\mathbf{H} \cdot \mathbf{I} \quad (6.1)$$

с изотропным фактором  $|g| = 1,1423(14)$ ;  $|A| = 1578,6(14) \text{ МГц}$ ,  $|g^{(I)}| = 7,74 \cdot 10^{-4}$ . С учетом 8%-ной поправки на псевдоядерный эффект Зеемана для ядерного момента получено значение 1,96 ядерного магнетона. Эксперименты показывают, что величина  $g$  имеет знак, противоположный знаку  $g^{(I)}$  и, следовательно, знаку  $g_I$ . Поскольку ядерный момент должен быть положительным, величина  $g$  (а также  $A$ ) имеет отрицательный знак. Для уровней чистого состояния  $J = 5/2$ , расщепленных слабым кубическим полем,  $g$ -фактор дублета  $\Gamma_7$  одного  $f$ -электрона должен быть равен  $(-5/3)\langle J \parallel \Lambda \parallel J \rangle = -10/7$  [ср. с § 2 гл. 18 и табл. 22] (т. 2)]. Экспериментально наблюдается значительно меньший  $g$ -фактор, так как кристаллическое поле в заметной степени примешивает к основному дублету дублет  $\Gamma_7$  терма с  $J = 7/2$ . В общем случае основной дублет можно представить в виде

$$\cos \alpha \left| J = \frac{5}{2}, \Gamma_7 \right\rangle + \sin \alpha \left| J = \frac{7}{2}, \Gamma_7 \right\rangle, \quad (6.2)$$

причем

$$g = -\frac{10}{7} \cos^2 \alpha + \frac{16}{7\sqrt{3}} \cos \alpha \sin \alpha + \frac{24}{7} \sin^2 \alpha, \quad (6.3)$$

так что  $g$ -фактор в зависимости от величины  $\alpha$  может быть как положительным, так и отрицательным. Постоянная сверхтонкой структуры имеет вид

$$A = 2g_n\beta\beta_n \langle r^{-3} \rangle \left\{ -\frac{16}{7} \cos^2 \alpha - \frac{8}{7\sqrt{3}} \cos \alpha \sin \alpha + \frac{16}{7} \sin^2 \alpha - \right. \\ \left. - \kappa \left( \frac{5}{21} \cos^2 \alpha + \frac{16}{7\sqrt{3}} \cos \alpha \sin \alpha + \frac{3}{7} \sin^2 \alpha \right) \right\}, \quad (6.3a)$$

где член при  $\kappa$  учитывает вклад от поляризации остова. Ниже, в теории комплекса  $\text{NpF}_6$ , приведено описание другого метода.

Измерения магнитной восприимчивости соединения  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{UCl}_6$  в тех случаях, когда ион  $\text{U}^{4+}$  находится в октаэдрическом окружении, показали, что вплоть до 300 К восприимчивость мала и не зависит от температуры [33]. Это согласуется с тем, что основным термом является  ${}^3H_4(5^2)$  и в соответствующем данному случаю октаэдрическом поле основным состоянием является синглет  $\Gamma_1$ . Малая постоянная восприимчивость означает, что расщепления в кристаллическом поле велики по сравнению с расщеплениями при комнатной температуре



(200 см<sup>-1</sup>). Анализ оптического спектра (см., например, работу [34]) дает следующие значения:  $A_4\langle r^4 \rangle \approx 900$  см<sup>-1</sup>,  $A_6\langle r^6 \rangle \approx 56$  см<sup>-1</sup>,  $\xi = 1796$  см<sup>-1</sup>; энергия первого возбужденного уровня — триплета  $\Gamma_4$  терма  $^3H_4$  — равна приблизительно 900 см<sup>-1</sup>.

Хатчисон и Вейнсток [11] наблюдали при 4 К спектр магнитного резонанса комплекса  $NpF_6$ , внедренного в  $UF_6$ . Результаты

ТАБЛИЦА 6.5

**Расщепление уровней орбитальных состояний  $f$ -электрона в кубическом поле [35]**

Волновые функции в правой части записаны через  $|L_z\rangle$ ; их вещественные линейные комбинации приведены на фиг. 7.5. Волновые функции в декартовых координатах отличаются от указанных в работе [35] на общий множитель  $\sqrt{7}$ . Если орбитальное расщепление выражается через спиновый оператор  $B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6(O_6^0 - 21O_6^4)$ , то  $V = 10b_4 + 84b_6$ ,  $V' = 18b_4 + 28b_6$  и для одного  $f$ -электрона  $B_4 = b_4/60 = 2A_4\langle r^4 \rangle / (11 \times 45)$ ,  $B_6 = -b_6/180 = -4A_6\langle r^6 \rangle / (11 \times 13 \times 27)$ .

Симметрия	Энергия	Волновые функции
$t_1 (\Gamma_4)$	$V'$	$ \delta_2\rangle \equiv \frac{1}{2} x (5x^2 - 3r^2) \equiv$ $\equiv \frac{\sqrt{3}}{4} \{   +1 \rangle -   -1 \rangle \} - \frac{\sqrt{5}}{4} \{   +3 \rangle -   -3 \rangle \}$
		$ \delta_3\rangle \equiv \frac{1}{2} y (5y^2 - 3r^2) \equiv$ $\equiv -i \frac{\sqrt{3}}{4} \{   +1 \rangle +   -1 \rangle \} - i \frac{\sqrt{5}}{4} \{   +3 \rangle +   -3 \rangle \}$
		$ \delta_1\rangle \equiv \frac{1}{2} z (5z^2 - 3r^2) \equiv   0 \rangle$
$t_2 (\Gamma_5)$	$V$	$ \epsilon_2\rangle \equiv \frac{1}{2} \sqrt{15} x (y^2 - z^2) \equiv$ $\equiv \frac{\sqrt{5}}{4} \{   +1 \rangle -   -1 \rangle \} + \frac{\sqrt{3}}{4} \{   +3 \rangle -   -3 \rangle \}$
		$ \epsilon_3\rangle \equiv \frac{1}{2} \sqrt{15} y (z^2 - x^2) \equiv$ $\equiv i \frac{\sqrt{5}}{4} \{   +1 \rangle +   -1 \rangle \} - i \frac{\sqrt{3}}{4} \{   +3 \rangle +   -3 \rangle \}$
		$ \epsilon_1\rangle \equiv \frac{1}{2} \sqrt{15} z (x^2 - y^2) \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \{   +2 \rangle +   -2 \rangle \}$
$a_2 (\Gamma_2)$	0	$ \beta\rangle \equiv \sqrt{15} xyz \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \{   +2 \rangle -   -2 \rangle \}$

ТАБЛИЦА 6.6

Базисные функции оболочки  $f^1$  с учетом спина в кубическом поле [35]<sup>1)</sup>

	$m_J$
$\Gamma_7$ $ \bar{A}\rangle = i \bar{\beta}\rangle$	} $+\frac{3}{2}$
$ \bar{B}\rangle = \left(\frac{1}{3}\right)^{1/2} [- \bar{e}_1\rangle +  e_2\rangle - i e_3\rangle]$	
$ A\rangle = i \beta\rangle$	} $-\frac{3}{2}$
$ B\rangle = \left(\frac{1}{3}\right)^{1/2} [ \varepsilon_1\rangle +  \bar{e}_2\rangle + i \bar{e}_3\rangle]$	
$\Gamma_8$ $ \bar{C}\rangle = \left(\frac{1}{6}\right)^{1/2} [-2 \bar{e}_1\rangle -  e_2\rangle + i e_3\rangle]$	} $+\frac{3}{2}$
$ \bar{D}\rangle = -\left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} [ \delta_2\rangle + i \delta_3\rangle]$	
$ C'\rangle = \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} [ \bar{e}_2\rangle - i \bar{e}_3\rangle]$	} $+\frac{1}{2}$
$ D'\rangle = \left(\frac{1}{6}\right)^{1/2} [2 \delta_1\rangle -  \bar{\delta}_2\rangle - i \bar{\delta}_3\rangle]$	
$ \bar{C}'\rangle = -\left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} [ \varepsilon_2\rangle + i \varepsilon_3\rangle]$	} $-\frac{1}{2}$
$ \bar{D}'\rangle = \left(\frac{1}{6}\right)^{1/2} [2 \bar{\delta}_1\rangle +  \delta_2\rangle - i \delta_3\rangle]$	
$ C\rangle = \left(\frac{1}{6}\right)^{1/2} [-2 \varepsilon_1\rangle +  \bar{e}_2\rangle + i \bar{e}_3\rangle]$	} $-\frac{3}{2}$
$ D\rangle = \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} [ \bar{\delta}_2\rangle - i \bar{\delta}_3\rangle]$	
$\Gamma_6$ $ E\rangle = \left(\frac{1}{3}\right)^{1/2} [ \delta_1\rangle +  \bar{\delta}_2\rangle + i \bar{\delta}_3\rangle]$	$+\frac{1}{2}$
$ \bar{E}\rangle = \left(\frac{1}{3}\right)^{1/2} [- \bar{\delta}_1\rangle +  \delta_2\rangle - i \delta_3\rangle]$	$-\frac{1}{2}$

<sup>1)</sup> Орбитальные функции представлены в табл. 6.5; в используемых обозначениях  $\beta$ -орбитальная функция с  $m_s = +1/2$ ,  $\bar{\beta}$ -орбитальная функция с  $m_s = -1/2$ . Величины в столбце, озаглавленном  $m_J$ , дают значения  $l_z + s_z$ .

эксперимента соответствуют спиновому гамильтониану в форме (6.1);  $g$ -фактор изотропен и равен  $-0,604(3)$ , его знак был определен с помощью поляризованного по кругу переменного магнитного поля (ср. с § 2 гл. 3). Сверхтонкая структура, так-

же изотропная, принадлежит изотопу  $^{237}\text{Np}$  ( $I = 5/2$ ), причем  $|A| = 0,0665(5) \text{ см}^{-1}$ . Приведенные результаты указывают на то, что ион нептуния окружен правильным октаэдром из ионов фтора и содержит один электрон в  $5f$ -оболочке. Это аналогично случаю  $\text{Pa}^{4+}$  в кристалле  $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6$  (см. выше), однако значительно меньшая величина  $g$ -фактора для иона нептуния означает, что в данном случае метод слабого кристаллического поля дает еще менее удовлетворительное приближение.

ТАБЛИЦА 6.7

Матрицы энергии дублетов  $\Gamma_7$ , кватретов  $\Gamma_8$  и дублетов  $\Gamma_6$  в  $\text{NpF}_6$

$V, V'$  — энергии уровней  $t_2$  и  $t_1$  соответственно (см. табл. 6.5);  $V\bar{k}', V\bar{k}$  — множители, уменьшающие коэффициенты при волновых функциях  $5f$ -состояний в орбиталях  $t_1$  и  $t_2$  соответственно. Орбитали  $t_1$  образуют  $\sigma$ -связь, орбитали  $t_2$  образуют  $\pi$ -связь, а орбиталь  $a_2$  несвязывающая [35].

	A	B	C	D
$\Gamma_7$	$A \left  \begin{array}{cc} 0 & (3k)^{1/2} \zeta \\ (3k)^{1/2} \zeta & V - \frac{1}{2} k\zeta \end{array} \right $	$\Gamma_8$	$C \left  \begin{array}{cc} V + \frac{1}{4} k\zeta & \frac{3}{4} (5kk')^{1/2} \zeta \\ \frac{3}{4} (5kk')^{1/2} \zeta & V' - \frac{3}{4} k'\zeta \end{array} \right $	$D$
		$E$		
		$\Gamma_6$	$E \left  V' + \frac{3}{2} k'\zeta \right $	

Теорию комплекса  $\text{NpF}_6$  довольно подробно рассмотрели Эйзенштейн и Прайс [35]. Кубическое поле кристалла снимает семикратное орбитальное вырождение  $f$ -состояния и дает синглет ( $a_2$  или  $\Gamma_2$ ) и два триплет (  $t_1$  или  $\Gamma_4$  и  $t_2$  или  $\Gamma_5$ ); волновые функции приведены в табл. 6.5. В октаэдрическом поле наименьшая энергия у состояния  $a_2$ , так как для него электронная плотность вдоль оси симметрии четвертого порядка равна нулю, и, таким образом, электронное облако почти не захватывает отрицательно заряженные лиганды; следующим по энергии состоянием является  $t_2$ , и наиболее высоко находится уровень  $t_1$ . В теории кристаллического поля это эквивалентно предположению, что в потенциале октаэдрического поля члены четвертого порядка играют большую роль, чем члены шестого порядка. По терминологии, используемой в теории ковалентной связи, орбиталь  $a_2$  является несвязывающей, орбитали  $t_1$  могут образовывать  $\sigma$ -связи, а орбитали  $t_2$  —  $\pi$ -связи. Если допустить, что магнитный электрон находится на антисвязывающей орбитали, а  $\sigma$ -связь сильнее, чем  $\pi$ -связь, то порядок расположения уровней совпадает с принятым выше, причем антисвязываю-

щие  $\sigma$ -орбитали  $t_1$  имеют наибольшую энергию, а несвязывающая орбиталь  $a_2$  — наименьшую.

С учетом электронного спина волновые функции можно сопоставить дублету  $\Gamma_6$ , дублету  $\Gamma_7$  и квартету  $\Gamma_8$  (табл. 6.6);  $\Gamma_6$  встречается лишь один раз, а  $\Gamma_7$  и  $\Gamma_8$  дважды.

Рассматривая матрицы энергии, приведенные в табл. 6.7, можно видеть, что основным состоянием должен быть дублет  $\Gamma_7$ , волновые функции которого можно записать в виде

$$\begin{aligned} |+\rangle &= \cos \theta |A\rangle - \sin \theta |B\rangle, \\ |-\rangle &= \cos \theta |\bar{A}\rangle - \sin \theta |B\rangle \end{aligned} \quad (6.4)$$

с  $g$ -фактором

$$g = 2 \cos^2 \theta - 4 \left(\frac{k}{3}\right)^{1/2} \sin 2\theta - \frac{2}{3}(1-k) \sin^2 \theta, \quad (6.5)$$

где фактор орбитального понижения  $k^{1/2}$  введен в предположении, что орбитали  $t_2$  образуют  $\pi$ -связь (отметим, что терминология, используемая авторами работы [35], отличается от принятой при описании ковалентной связи на  $d$ -орбиталях). Если  $k=1$ , то уравнение (6.5) эквивалентно уравнению (6.3); в этом можно убедиться, отметив, что в предельном случае слабого кристаллического поля оба состояния  $\Gamma_7$ , принадлежащие  $J=5/2$  и  $J=7/2$ , имеют вид

$$\begin{aligned} J = \frac{7}{2}, \Gamma_7, & \quad \sqrt{\frac{4}{7}} |A\rangle + \sqrt{\frac{3}{7}} |B\rangle, \\ J = \frac{5}{2}, \Gamma_7, & \quad \sqrt{\frac{3}{7}} |A\rangle - \sqrt{\frac{4}{7}} |B\rangle, \end{aligned} \quad (6.6)$$

а

$$\begin{aligned} \cos \theta &= \sqrt{\frac{3}{7}} \cos \alpha + \sqrt{\frac{4}{7}} \sin \alpha, \\ \sin \theta &= \sqrt{\frac{4}{7}} \cos \alpha - \sqrt{\frac{3}{7}} \sin \alpha. \end{aligned} \quad (6.6a)$$

Анализируя  $\text{NpF}_6$ , Эйзенштейн и Прайс пытались согласовать  $g$ -фактор, оптический спектр и не зависящую от температуры часть магнитной восприимчивости. При  $k=1$  (и без учета фактора орбитального понижения для  $t_1$ -орбиталей) они получили

$$\zeta = 2405 \text{ см}^{-1}, \quad V = 5442 \text{ см}^{-1}, \quad V' = 22\,220 \text{ см}^{-1},$$

что дает для температурно-независимого члена в восприимчивости  $158 \cdot 10^{-6}$  моль $^{-1}$ . Это вполне согласуется с величиной  $165 \cdot 10^{-6}$  моль $^{-1}$ , полученной путем экстраполяции к бесконечному разбавлению  $\text{NpF}_6$  в  $\text{UF}_6$  Хатчисоном, Цангом и Вейн-

стоком [36]. Указанные параметры значительно превышают те, которые найдены для  $f$ -электрона иона  $\text{Pa}^{4+}$  в  $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6$  [32]

$$\xi = 1490 \text{ см}^{-1}, \quad V = 1496 \text{ см}^{-1}, \quad V' = 3656 \text{ см}^{-1}.$$

Соответствующие параметры кристаллического поля равны

$$\begin{array}{ll} \text{Pa}^{4+} \text{ в } \text{Cs}_2\text{ZrCl}_6 & A_4 \langle r^4 \rangle = 888 \text{ см}^{-1}, \quad A_6 \langle r^6 \rangle = 41,9 \text{ см}^{-1}, \\ \text{Np}^{6+} \text{ в } \text{UF}_6 & A_4 \langle r^4 \rangle = 5700 \text{ см}^{-1}, \quad A_6 \langle r^6 \rangle = 320 \text{ см}^{-1}, \end{array}$$

что свидетельствует об их заметном росте при увеличении валентности. Как и следовало ожидать для октаэдрического окружения, оба параметра имеют положительный знак.

Константа магнитного сверхтонкого взаимодействия имеет вид

$$A = -2g_n\beta\beta_n \langle r^{-3} \rangle \left\{ \frac{4}{\sqrt{3}} \sin 2\theta + \frac{1}{3} \kappa (1 + 2 \cos 2\theta) \right\}, \quad (6.7)$$

и с помощью соотношений (6.6а) можно показать, что равенство (6.7) идентично (6.3а). Чтобы удовлетворять экспериментально наблюдаемому значению  $g$ -фактора  $\text{NpF}_6$ , угол  $2\theta$  должен составлять  $63^\circ$ , так что

$$A = -2g_n\beta\beta_n \langle r^{-3} \rangle (2,06 + 0,63\kappa). \quad (6.7а)$$

## § 5. Ионы нептунилы и плутонила

Как упоминалось в § 1 гл. 6, ионы типа  $(\text{UO}_2)^{2+}$  имеют линейную форму. Восприимчивость солей уранила не зависит от температуры, что указывает на отсутствие неспаренных электронов. Свободный атом урана имеет замкнутый остов радона и шесть валентных электронов, два из них у иона уранила  $(\text{UO}_2)^{2+}$  потеряны. Эйзенштейн и Прайс [15] предположили, что оставшиеся электроны участвуют в образовании ковалентных связей с атомами кислорода. В простой модели, учитывающей только  $\sigma$ -связь, шесть валентных электронов каждого из атомов кислорода полностью заполняют несвязывающие орбитали, образованные из  $2s$ - и  $2p$ -состояний. Связывающие орбитали  $\sigma$ -типа центрального иона урана могут быть образованы из состояний  $5f$ ,  $6d$ ,  $7s$  (и, возможно,  $7p$ ) с  $m_l = 0$ . Если принять ось комплекса  $\text{O}-\text{U}-\text{O}$  за ось  $z$ , то получим  $f$ -орбиталь (обозначенную в табл. 6.5 через  $\delta_1$ ) с волновой функцией  $z(5z^2 - 3r^2)$ , сильно вытянутой вдоль оси  $z$ . Сходным образом ведет себя и орбиталь  $(3z^2 - r^2)$ , принадлежащая  $d$ -состояниям. Предполагается, что обе орбитали, образующие связи с направленными внутрь комплекса орбиталями  $sp_z$  ионов кислорода, содержат именно те четыре электрона, которые первоначально были свя-

заны с атомом урана. Поэтому данная модель отличается от любой из рассмотренных до сих пор для соединений ионов, содержащих  $f$ -электроны, тем, что учитывает сильную связь, образуемую  $f$ -орбиталями. Она во многих отношениях напоминает модель линейной молекулы (ср. с работой [37]).

Ниже рассматриваются комплексные ионы актинидов в гексагональном соединении  $(\text{UO}_2)\text{Rb}(\text{NO}_3)_3$ , где оси всех таких комплексов параллельны единственной кристаллической оси.

Ионы  $(\text{UO}_2)^{2+}$  в  $(\text{UO}_2)\text{Rb}(\text{NO}_3)_3$

Выполненные Деббсом, Робертсом и Паркером [38] измерения анизотропии  $\alpha$ -излучения изотопов  $^{233}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$  при температурах ниже 1 К подтвердили, что в этом соединении существует сильное электрическое квадрупольное взаимодействие, обладающее аксиальной симметрией.

Ионы  $(\text{NpO}_2)^{2+}$  в  $(\text{UO}_2)\text{Rb}(\text{NO}_3)_3$

Спектр парамагнитного резонанса изучали Блини, Левеллин, Прайс и Холл [14]. Как и можно было ожидать на основании вышеизложенного, спектр обнаруживает сильную аксиальную симметрию, и результаты измерений удовлетворяют обычному при этой симметрии спиновому гамильтониану с эффективным спином  $S=1/2$ . Измерены следующие параметры [39]:

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= -3,405 (8), & |g_{\perp}| &= 0,205 (6); \\ A_{\parallel} &= -0,16547 (5) \text{ см}^{-1}, & |A_{\perp}| &= 0,01782 (3) \text{ см}^{-1}; \\ P_{\parallel} &= +0,03015 (5) \text{ см}^{-1}. \end{aligned}$$

Параметры сверхтонкой структуры относятся к изотопу  $^{237}\text{Np}$  с ядерным спином  $I=5/2$ . Истинные знаки экспериментально не определялись, было лишь найдено, что величины  $A_{\parallel}$  и  $P_{\parallel}$  противоположны по знаку. Прайс [39] указал, что с теоретической точки зрения величина  $g_{\parallel}$  отрицательна (см. ниже), а величина  $A_{\parallel}$  должна быть отрицательной только в том случае, если ядерный магнитный момент положителен. Исходя из температурной зависимости анизотропии  $\alpha$ -излучения в эксперименте по ядерной поляризации, Хейнауэр, Деббс, Робертс и Паркер [40] подтвердили отрицательный знак  $A_{\parallel}$  и положительный знак  $P_{\parallel}$ .

Концентрация отрицательного заряда вдоль оси комплекса  $\text{O}-\text{U}-\text{O}$  будет приводить к отталкиванию любого добавочного электрона, например избыточного электрона в ионе нептунила. Поэтому такой электрон займет орбиталь, у которой заряд сконцентрирован в экваториальной плоскости комплекса. Следовательно, в зависимости от конкретного распределения заряда  $5f$ -орбитали будут иметь самые различные энергии. Наинизшими будут состояния, соответствующие  $l_z = \pm 3$ , за ними

следуют состояния с  $l_z = \pm 2, \pm 1$ , и еще большую энергию будут иметь антисвязывающие орбитали с  $l_z = 0$ . Согласно расчетам Эйзенштейна и Прайса, энергия возбужденных  $5f$ -состояний, так же как  $6d$ -состояний, равна  $20\,000\text{--}30\,000\text{ см}^{-1}$ . Расщепления велики по сравнению с энергией спин-орбитального взаимодействия, составляющей приблизительно  $2000\text{ см}^{-1}$ , поэтому в первом приближении достаточно сохранить только диагональный член  $\zeta l_z s_z$ . Поскольку в случае одного электрона величина  $\zeta$  положительна, четыре состояния с  $l_z = \pm 3, s_z = \pm 1/2$  расщепляются на два дублета, причем для нижнего дублета аксиальные компоненты орбитального и спинового моментов антипараллельны. Два нижних состояния обозначим через  $j_z = l_z + s_z = |\pm 5/2\rangle$ , а два других, расположенных выше на энергию  $3\zeta$ , — через  $j_z = |\pm 7/2\rangle$ . Используя оператор зеемановского взаимодействия  $l_z + 2s_z$ , можно показать, что в этом приближении основной дублет имел бы  $g_{\parallel} = 4, g_{\perp} = 0$ . Хотя сходство этих  $g$ -факторов с экспериментальными и подтверждает справедливость основной теории, однако магнитный резонанс на таком дублете не обнаружен.

Учтем влияние кристаллического поля, создаваемого другими структурными элементами решетки, главным образом тремя ионами нитрогрупп, симметрично расположенными в экваториальной плоскости уранила. Эти ионы создают тригональное кристаллическое поле с осью симметрии, совпадающей с осью  $z$ . В кристаллическом потенциале существенно важной является компонента  $V_6^6$ , которая перемешивает состояния с  $l_z = \pm 3$ . В таком случае основной дублет больше не характеризуется точно величиной  $j_z = \pm 5/2$ , так как содержит примесь состояний  $j_z = \pm 7/2$ ; в результате резонансный переход оказывается разрешенным. Кроме того, недиагональные элементы спин-орбитального взаимодействия будут примешивать некоторые из состояний с  $l_z = \pm 2; j_z = \pm 5/2$ , однако коэффициенты при волновых функциях этих состояний будут значительно меньше, так как энергия спин-орбитального взаимодействия много меньше расщепления, обусловленного аксиальным распределением заряда. Возмущения двух указанных типов можно учесть, выражая волновые функции основного дублета через векторы  $|l_z, s_z\rangle$ :

$$\begin{aligned}
 |+\rangle &= (1 + p^2 + q^2)^{-1/2} \left( \left| -3, +\frac{1}{2} \right\rangle + \right. \\
 &\quad \left. + p \left| +3, +\frac{1}{2} \right\rangle - q \left| -2, -\frac{1}{2} \right\rangle \right), \\
 |-\rangle &= (1 + p^2 + q^2)^{-1/2} \left( \left| +3, -\frac{1}{2} \right\rangle + \right. \\
 &\quad \left. + p \left| -3, -\frac{1}{2} \right\rangle - q \left| +2, +\frac{1}{2} \right\rangle \right),
 \end{aligned} \tag{6.8}$$

где величина  $q$  приблизительно равна 0,1. Тогда с помощью оператора зеемановского взаимодействия  $l_z + 2s_z$  получаем

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= -(4 - 8p^2 + 6q^2)(1 + p^2 + q^2)^{-1}, \\ g_{\perp} &= |p(4 - 2\sqrt{6}q)(1 + p^2 + q^2)^{-1}|. \end{aligned} \quad (6.9)$$

Если величина  $q$  фиксирована (а ее влияние в любом случае весьма мало), то величины  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  оказываются взаимосвязанными и невозможно добиться согласования одновременно с двумя экспериментальными значениями  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$ . Если получено согласование по величине  $g_{\perp}$ , то уравнения дают для  $g_{\parallel}$  значение, очень близкое к  $-4$ . Так как большую часть вклада в величину  $g_{\parallel}$  дает орбитальный момент, в уравнения (6.9) следует ввести фактор  $k$ , учитывающий уменьшение орбитального момента вследствие ковалентной связи:

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= -\{k(6 - 6p^2 + 4q^2) - 2(2 + 2p^2 - 2q^2)\}(1 + p^2 + q^2)^{-1}, \\ g_{\perp} &= |p(4 - 2\sqrt{6}kq)(1 + p^2 + q^2)^{-1}|. \end{aligned} \quad (6.10)$$

Тогда с экспериментальными значениями  $g$ -факторов согласуются значения  $k=0,9$ ,  $p=0,056$ .

В уравнениях (6.8) мы выбрали в качестве состояния  $|+\rangle$  то, в котором имеет место однозначное соответствие между матричными элементами эффективного спинового момента и истинного углового момента  $l + s$ . При таком выборе знак  $g_{\parallel}$  оказывается отрицательным, потому что вклад от орбитального момента превышает меньший спиновый вклад, имеющий противоположный знак.

Эйзенштейн и Прайс [15] получили теоретическое выражение для констант сверхтонкой структуры (по отношению к оригиналу знак при  $A_{\parallel}$  изменен на обратный, соответствующий знаку  $g_{\parallel}$  [39]).

$$\begin{aligned} A_{\parallel} &= -2g_n\beta\beta_n \langle r^{-3} \rangle \times \\ &\times \left\{ \frac{20}{3} + \frac{2}{3} \sqrt{6} q - \frac{16}{3} p^2 + 4q^2 + \kappa(1 + p^2 - q^2) \right\} (1 + p^2 + q^2)^{-1}, \\ A_{\perp} &= \left| 2g_n\beta\beta_n \langle r^{-3} \rangle p \left( \frac{2}{3} - \frac{5}{3} \sqrt{6} q - 2\kappa \right) (1 + p^2 + q^2)^{-1} \right|. \end{aligned} \quad (6.11)$$

В случае принятого выше значения  $q=0,1$  и значения  $p=0,056$ , необходимого для согласования  $g$ -факторов с экспериментальными данными, уравнения (6.11) можно решить относительно  $\kappa$  и  $g_n \langle r^{-3} \rangle$ , используя измеренные константы сверхтонкой структуры. В соответствии с измеренной анизотропией величина  $\kappa$  должна составлять приблизительно  $-3,1$ , поэтому

$$g_n \langle r^{-3} \rangle = +13,7.$$



(Другой вариант решения, когда  $\kappa = +120$  и, следовательно,  $g_n \langle r^{-3} \rangle = 0,4$ , по-видимому, следует отбросить.) Даже если принять  $g_n = +2$ , что соответствует величине магнитного момента, близкой к пределу Шмидта, который для  $I = 5/2$  равен 4,8 ядерного магнетона, это дает довольно большую величину  $\langle r^{-3} \rangle$ , особенно если существует ковалентная связь, уменьшающая  $\langle r^{-3} \rangle$ .

Сравним этот результат с данными для  $\text{NpF}_6$ , у которого следует ожидать сходную величину  $g_n \langle r^{-3} \rangle$ . Если измеренное значение  $A$  взять с отрицательным знаком, то уравнение (6.7а) приведет к выражению

$$g_n \langle r^{-3} \rangle = \frac{21}{2,06 + 0,63\kappa},$$

численно равному 13,7 при  $\kappa = -0,75$ . Таким образом, для согласования этого результата с имеющимся для иона нептунила вновь требуется отрицательная величина  $\kappa$ , хотя и не столь большая.

У ионов  $3d$ - и  $4d$ -групп экспериментальные значения  $\kappa$  положительны, однако этого недостаточно, чтобы предсказать знак  $\kappa$  для  $5f$ -группы. Изложенную выше теорию констант сверхтонкой структуры следует принимать с осторожностью, так как Эйзенштейн и Прайс [16] указали, что потенциал кристаллического поля может содержать член  $V_3^3$ , который будет примешивать  $s$ -состояния непосредственно к состояниям с  $l_z = \pm 3(5f)$ . В этом случае описание сверхтонкой структуры путем введения ненулевого значения  $\kappa$  становится невозможным, и формулы (6.11) больше не являются справедливыми.

В теории Эйзенштейна и Прайса [15] константа ядерного электрического квадрупольного взаимодействия равна

$$P_{\parallel} = - \frac{e^2 Q}{I(2I-1)} \left\{ \left( \frac{4}{5} \alpha - \frac{1}{2} \right) \langle r^{-3} \rangle_{5f} + \frac{6}{7} \alpha' \langle r^{-3} \rangle_{6d} \right\}, \quad (6.12)$$

где  $\alpha$  и  $\alpha'$  — вероятности того, что связывающие электроны находятся в  $5f$ - и  $6d$ -состояниях нептунила, а не на атомах кислорода. Так как величина  $\langle r^{-3} \rangle_{6d}$  значительно больше  $\langle r^{-3} \rangle_{5f}$ , при отрицательном значении  $P_{\parallel}$  ядерный момент оказывается положительным, и градиент электрического поля на ядре обусловлен в основном электронами, находящимися на связывающих  $\sigma$ -орбиталях. Наличие значительной  $\pi$ -связи привело бы к вкладу в  $P_{\parallel}$  противоположного знака. Отметим, что в выражении (6.12) опущены поправки на экранирование и вклад от кристаллической решетки.

#### Ионы $(\text{PuO}_2)^{2+}$ в $(\text{UO}_2)\text{Rb}(\text{NO}_3)_3$

Парамагнитный резонанс для этого иона наблюдали Блини, Левеллин, Прайс и Холл [13]. Как для всякого некрамерсова иона, форма резонансной линии асимметрична; эксперимен-

тальные параметры спинового гамильтониана некрамерсова дублета с эффективным спином  $1/2$  следующие:

$$|g_{\parallel}| = 5,32 \quad (2)$$

$$\text{Изотоп } ^{239}\text{Pu} \left( I = \frac{1}{2} \right), \quad |A_{\parallel}| = 0,0862 \text{ (5) см}^{-1},$$

$$\text{Изотоп } ^{241}\text{Pu} \left( I = \frac{5}{2} \right), \quad |A_{\parallel}| = 0,0609 \text{ (4) см}^{-1}.$$

Эйзенштейн и Прайс провели теоретический анализ результатов в работе [16]. Они полагают, что между двумя электронами, внешними по отношению к остову типа  $(\text{UO}_2)^{2+}$ , существует сильное обменное взаимодействие, так что спины этих электронов будут параллельны и, следовательно, сами они должны находиться в различных орбитальных состояниях. Тогда имеются две возможности: а) электроны находятся в состояниях  $l_z = +3$  и  $l_z = -3$ , и в результате  $L_z = 0$  и  $S_z = \pm 1$ ; б) электроны находятся в состояниях  $l_z = \pm 3$ ,  $l_z = \pm 2$  с параллельными спинами, что дает четыре возможных состояния  $L_z = \pm 5$ ,  $S_z = \pm 1$ . В случае «б» уровни энергии с указанными значениями  $L_z$  и  $S_z$  расщепляются за счет спин-орбитальной связи на два дублета, причем меньшую энергию будет иметь тот, в котором спиновая и орбитальная компоненты антипараллельны. Вследствие взаимного кулоновского отталкивания электронов случай «б» дает основное состояние, в котором электроны находятся на орбиталях с разными значениями  $l_z$ . Тогда для обоих состояний основного дублета величина  $L_z + 2S_z$  составляет  $\pm(5-2)$  и поэтому  $g_{\parallel} = 6$ ,  $g_{\perp} = 0$ . В следующем приближении кристаллическое поле и спин-орбитальное взаимодействие примешивают некоторые другие состояния к волновым функциям основного дублета, однако соответствующие коэффициенты малы и существенно не повлияют на величину  $g_{\parallel}$ , а  $g_{\perp}$  останется равным нулю. Чтобы объяснить экспериментальное значение  $g_{\parallel}$ , по-видимому, необходимо ввести для орбитального момента фактор понижения  $k$ ; тогда имеем

$$|g_{\parallel}| = 2(5k - 2), \quad g_{\perp} = 0. \quad (6.13)$$

Результат измерения  $g_{\parallel} = 5,32$  согласуется со значением  $k \approx 0,93$ , которое оказывается подходящим и для соответствующего соединения нептунила. Хатчисон и Льюис [12] наблюдали магнитный резонанс в другом соединении плутонила — плутонил-натриевом ацетате; согласно измерениям,  $g_{\parallel} = 5,92$ , для чего требуется значение  $k = 0,99$ .

Магнитное сверхтонкое взаимодействие обусловлено  $5f$ -электронами; кроме того, имеется изотропный вклад, обуслов-

ленный поляризацией остова и тем, что слагаемое  $V_3^3$  в кристаллическом потенциале может непосредственно подмешать  $s$ -состояния к состояниям с  $l_z = \pm 3$ . Поскольку в данном случае эти два механизма неразличимы, их можно представить совместно, что дает

$$A_{\parallel} = 2g_n \beta \beta_n \langle r^{-3} \rangle \left( \frac{32}{3} + 2\kappa \right) \quad (6.14)$$

и, конечно,  $A_{\perp} = 0$ . С учетом того, что ядерный момент изотопа  $^{239}\text{Pu}$  равен  $-0,200(4)$  ядерного магнетона [41], для  $\langle r^{-3} \rangle$  находим приближенное значение 6 ат. ед., если  $\kappa = 0$ , и значительно меньшее значение, если  $\kappa > 0$ . Можно полагать, что для изотопов с  $I > 1/2$  ядерное электрическое квадрупольное взаимодействие будет сильным, однако в экспериментах по электронному парамагнитному резонансу его наблюдать невозможно. Поскольку для  $f$ -электрона с  $l_z = \pm 2$

$$3l_z^2 - l(l+1) = 0,$$

добавочный электрон в ионе плутонила не дает вклада в ядерное электрическое квадрупольное взаимодействие, так что к иону плутонила также применимо равенство (6.12).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Seaborg G. T., Nucleonics, 5, Nov., 16 (1949).
2. Dawson J. K., Nucleonics, 10, Sept., 39 (1952).
3. Bleaney B., Disc. Faraday Soc., No. 19, 112 (1955).
4. Axe J. D., Stapleton H. J., Jeffries C. D., Phys. Rev., 121, 1630 (1961).
5. Carnall W. T., Wybourne B. G., Journ. Chem. Phys., 40, 3428 (1964).
6. Wybourne B. G., Journ. Chem. Phys., 40, 1456 (1964).
7. Jonston D. R., Satten R. A., Schreiber C. L., Wong E. Y., Journ. Chem. Phys., 44, 3141 (1966).
8. Gruber J. B., Cochran W. R., Conway J. G., Nicol A. T., Journ. Chem. Phys., 45, 1423 (1966).
9. Conway J. G., Journ. Chem. Phys., 40, 2504 (1964).
10. Evans R. C., An Introduction to Crystal Chemistry, Cambridge, 1964.
11. Hutchison C. A., Weinstock B., Journ. Chem. Phys., 32, 56 (1960).
12. Hutchison C. A., Lewis W. B., Phys. Rev., 95, 1096 (1954).
13. Bleaney B., Llewellyn P. M., Pryce M. H. L., Hall G. R., Phil. Mag., 45, 991 (1954).
14. Bleaney B., Llewellyn P. M., Pryce M. H. L., Hall G. R., Phil. Mag., 45, 992 (1954).
15. Eisenstein J. C., Pryce M. H. L., Proc. Roy. Soc., A229, 20 (1955).
16. Eisenstein J. C., Pryce M. H. L., Proc. Roy. Soc., A238, 31 (1956).
17. Hutchison C. A., Llewellyn P. M., Wong E., Dorain P., Phys. Rev., 102, 292 (1956).
18. Bleaney B., Hutchison C. A., Llewellyn P. M., Pope D. F. D., Proc. Phys. Soc., B69, 1167 (1956).
19. Dorain P. B., Hutchison C. A., Wong E., Phys. Rev., 105, 1307 (1957).
20. Abraham M. M., Judd B. R., Wickman H. H., Phys. Rev., 130, 611 (1963),

21. *Bleaney B., Llewellyn P. M., Jones D. A.*, Proc. Phys. Soc., **B69**, 858 (1956).
22. *Title R. S., Sorokin P. P., Stevenson M. J., Pettit G. D., Scardefield J. E., Lankard J. R.*, Phys. Rev., **128**, 62 (1962).
23. *Lee K. R., Leask M. J. M., Wolf W. P.*, Phys. Chem. Solids, **23**, 1381 (1962).
24. *McLaughlan S. D.*, Phys. Rev., **150**, 119 (1966).
25. *Yariv A.*, Phys. Rev., **128**, 1588 (1962).
26. *Hargreaves W. A.*, Phys. Rev., **156**, 331 (1967).
27. *McDonald P. F.*, Phys. Rev., **177**, 447 (1969).
28. *Wetsel G. C., Donoho P. L.*, Phys. Rev., **139**, A334 (1965).
29. *Edelstein N., Easley W.*, Journ. Chem. Phys., **48**, 2110 (1968).
30. *Abraham M. M., Finch C. B., Clark G. W.*, Phys. Rev., **168**, 933 (1968).
31. *Armstrong L., Marrus R.*, Phys. Rev., **144**, 994 (1966).
32. *Raubenheimer L. J., Boesman E., Stapleton H. J.*, Phys. Rev., **137**, A1449 (1965).
33. *Hutchison C. A., Candela G. A.*, Journ. Chem. Phys., **27**, 707 (1957).
34. *Satten R. A., Schreiber C. L., Wong E. Y.*, Journ. Chem. Phys., **42**, 162 (1965).
35. *Eisenstein J. C., Pryce M. H. L.*, Proc. Roy. Soc., **A255**, 181 (1960).
36. *Hutchison C. A., Tsang T., Weinstock B.*, Journ. Chem. Phys., **37**, 555 (1962).
37. *Elliott R. J.*, Phys. Rev., **89**, 659 (1953).
38. *Dabbs J. W. T., Roberts L. D., Parker G. W.*, Proceedings of the Kamerlingh Onnes Low Temperature Conference, Physica, 's Grav., **69** (1958).
39. *Pryce M. H. L.*, Phys. Rev. Lett., **3**, 375 (1959).
40. *Hanauer S. H., Dabbs J. W. T., Roberts L. D., Parker G. W.*, Phys. Rev., **124**, 1512 (1961).
41. *Faust J., Marrus R., Nierenberg W. A.*, Phys. Lett., **16**, 71 (1965).

# ГЛАВА

## 7

### ИОНЫ 3d-ГРУППЫ В ПРОМЕЖУТОЧНОМ ПОЛЕ ЛИГАНДОВ

#### § 1. Введение

Как только Завойским [1] было начато изучение парамагнитных ионов методом электронного парамагнитного резонанса, стало ясно, что для подобных исследований необходимы монокристаллы. Ряд монокристаллов, содержащих элементы группы железа, таких, как сульфат меди, квасцы и туттоновые соли, довольно легко можно было выращивать из водного раствора. Соли последних двух классов уже использовались ранее для магнитного охлаждения методом адиабатического размагничивания, поскольку их довольно высокая степень магнитного разбавления способствует получению наиболее низких возможных температур. Такое разбавление способствует также уменьшению ширины линии и, следовательно, обеспечивает высокое разрешение в экспериментах по магнитному резонансу, и потому такие соли, естественно, нашли применение в данных экспериментах, так же как и в других исследованиях. Потребность в еще более высоком разрешении для обнаружения более тонких деталей спектра привела к использованию разбавленных солей, в которых большинство парамагнитных ионов замещено диамагнитными атомами. Квасцы, туттоновые и другие гидратированные соли легко допускают такое разбавление. В результате Пенроуз [2] сразу же обнаружил сверхтонкую структуру в парамагнитных солях меди; вскоре были исследованы другие парамагнитные ионы с ядерными магнитными моментами; эти исследования привели к первым успешным экспериментам по поляризации ядер. Побочной целью экспериментов по магнитному резонансу стало нахождение солей, пригодных для магнитного охлаждения и поляризации ядер. Одними из наиболее важных в этом отношении соединений оказались двойные

нитраты, которые могут служить основой как для двухвалентных ионов элементов группы железа, так и для трехвалентных редкоземельных ионов.

Гриффитс и Оуэн [3] впервые наблюдали лигандную сверхтонкую структуру в сложных хлоридах ионов  $4d$ - и  $5d$ -групп; позднее Тинкхем [4] обнаружил ее для лигандов фтора у некоторых ионов  $3d$ -группы в кристалле  $ZnF_2$ . Почти одновременно с работой Тинкхема Шалмен и Джаккарино [5] наблюдали ядерный магнитный резонанс от ядра иона  $^{19}F^-$  в кристалле  $MnF_2$ . Преимуществом фтора перед другими галогенидами является довольно большой ядерный магнитный момент и малый спин ядра ( $I = 1/2$ ), что в сочетании с отсутствием ядерного электрического квадрупольного взаимодействия приводит к хорошо разрешенной лигандной сверхтонкой структуре в экспериментах по электронному резонансу и к сигналам большой интенсивности в экспериментах по ядерному резонансу. Именно поэтому довольно много исследований было проведено на фторидах группы железа; в частности, соли типа  $KMgF_3$ , которые имеют кубическую симметрию и в которых двухвалентный катион окружен правильным октаэдром ионов фтора, а каждый ион фтора связан с двумя коллинеарно расположенными двухвалентными катионами, были весьма подходящими для экспериментов по магнитному резонансу в связи с их простой структурой. В случае кубической симметрии число неизвестных параметров теории настолько уменьшается, что большую часть их можно определить экспериментально, а потому значительно увеличивается возможность однозначной интерпретации результатов. Как правило, монокристаллы таких фторидов приходится выращивать из расплава или из раствора в расплаве с высокой температурой плавления, и они стали доступны для исследований примерно лишь с 1955 г. Ввиду сложности спектра в таких соединениях следует, пожалуй, считать большой удачей то, что большинство более ранних работ проводилось на гидратах, где отсутствует разрешенная лигандная сверхтонкая структура; таким образом, главные черты спектра парамагнитного резонанса центрального иона были открыты и интерпретированы прежде, чем возникли осложнения, обусловленные лигандной сверхтонкой структурой.

В табл. 7.1 приведен перечень основных типов соединений, в которых был изучен парамагнитный резонанс ионов элементов группы железа. При изложении экспериментальных данных мы будем рассматривать преимущественно, хотя и не исключительно, случаи кубической симметрии; мы не будем стремиться охватить все экспериментальные результаты (чтение каталога редко бывает интересным), а остановимся только на тех, которые иллюстрируют главные положения теории. В то же время

мы попытаемся дать достаточно полную картину поведения каждого иона. Ионы, которые были исследованы методом парамагнитного резонанса, перечислены в табл. 7.2, где указаны конфигурация и основное состояние свободного иона. В этой таблице и всюду в этой главе (за исключением § 17) мы предполагаем, что парамагнитный ион окружен шестью отрицательно заряженными ионами лигандов и что октаэдрический (кубический) потенциал кристалла имеет такой же знак, как и для решетки отрицательных ионов, при вычислении его в рамках точечной модели.

ТАБЛИЦА 7.1

Формула	Типичная основа	Локальная симметрия
<i>а) Кристаллы с приблизительно октаэдрической симметрией в месте нахождения парамагнитного иона</i>		
$M''O$	MgO, CaO	Правильный октаэдр
$KM''F_3$	$KMgF_3$	» »
$M''F$	NaF (NaCl и т. д.)	» »
$KM''(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Квасцы	Октаэдр, искаженный вдоль тригональной оси
$La_2M''(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$	«Двойные нитраты»	То же
$M''SiF_6 \cdot 6H_2O$	$ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$	» »
$M''(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Zn(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$	» »
$M''Cl_2$	$MgCl_2$	» »
$M''_2O_3$	$Al_2O_3$	» »
$K_2M''(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	Туттоновые соли	Октаэдр, искаженный до низкой симметрии
$M''F_2$	$ZnF_2$	То же
$K_4M''(CN)_6 \cdot 3H_2O$	$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	» »
$K_3M''(CN)_6$	$K_3Co(CN)_6$	» »
<i>б) Кристаллы с приблизительно тетраэдрической симметрией в месте нахождения парамагнитного иона (см. также табл. 7.24)</i>		
$M''S, M''Se$ и т. д.	ZnS (кубический), CdSe и т. д.	Правильный тетраэдр
$M''S, M''Se$ и т. д.	ZnS (гексагональный) и т. д.	Тетраэдр, искаженный вдоль тригональной оси

В октаэдрической координации положительно заряженный парамагнитный ион окружен решеткой из шести отрицательно заряженных ионов, как показано на фиг. 7.1. Если эти шесть лигандов образуют правильный октаэдр, то симметрия является строго кубической, но в большинстве случаев имеют место не-

большие искажения. Обычно используют одну из двух систем координатных осей:

1) В качестве координатных осей  $x, y, z$  выбирают оси четвертого порядка, параллельные прямым, соединяющим центральный ион с каждой парой лигандов. Шесть лигандов с зарядом  $q$ , находящихся в точках  $(0, 0, \pm R)$  и т. д., создают в точке  $(x, y, z)$  при  $r \ll R$  потенциал

$$V = \frac{6q}{R} + \frac{35}{4R^5} \left( x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right),$$

где первый член не зависит от угла и при допущении, что все  $d$ -электроны имеют одинаковые радиальные волновые функции, изменяет их энергию на одну и ту же величину, тогда как второй член приводит к появлению во взаимодействии центрального иона с полем лигандов спинового оператора вида  $B_4 \{O_4^0 + 5O_4^4\}$ . Если одна пара лигандов (расположенных вдоль оси, которую мы примем за ось  $z$ ) находится на расстояниях, слегка отличных от расстояний до других четырех лигандов, мы имеем тетрагональное искажение октаэдра, которое создает дополнительный потенциал вида  $(3z^2 - r^2)$ ,  $(35z^4 - 30z^2r^2 - 3r^4)$ .

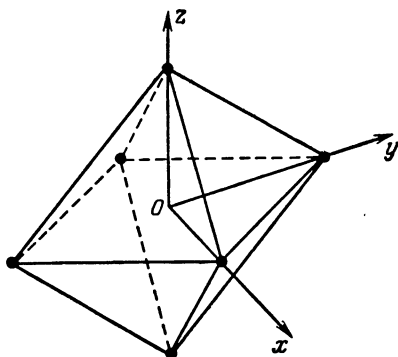
ТАБЛИЦА 7.2

Конфигурация	$d^1$	$d^2$	$d^3$	$d^4$	$d^5$	$d^6$	$d^7$	$d^8$	$d^9$	
Примеры ионов	$V^{4+} \text{ Cr}^{4+} \text{ Mn}^{4+}$									
Основной терм свободного иона	$Ti^{3+} \text{ V}^{3+} \text{ Cr}^{3+} \text{ Mn}^{3+} \text{ Fe}^{3+} \text{ Co}^{3+} \text{ Ni}^{3+} \text{ Cu}^{3+}$									
	$V^{2+} \text{ Cr}^{2+} \text{ Mn}^{2+} \text{ Fe}^{2+} \text{ Co}^{2+} \text{ Ni}^{2+} \text{ Cu}^{2+}$									
	$Cr^{+}$	$Mn^{+}$	$Fe^{+}$	$Co^{+}$	$Ni^{+}$					
	${}^2D$	${}^3F$	${}^4F$	${}^5D$	${}^6S$	${}^5D$	${}^4F$	${}^3F$	${}^2D$	
Основной терм иона в слабо связанном октаэдрическом комплексе	Общий спин $S$	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	2	$\frac{5}{2}$	2	$\frac{3}{2}$	1	$\frac{1}{2}$
	Орбитальное вырождение (октаэдрическое поле)	3	3	1	2	1	3	3	1	2
	Орбитальное вырождение (тетраэдрическое поле)	2	1	3	3	1	2	1	3	3
Основной терм иона в сильно связанном октаэдрическом комплексе	Общий спин $S$	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$
	Орбитальное вырождение	3	3	1	3	3	1	2	1	2



Фиг. 7.1. Парамагнитный ион в центре  $O$  правильного октаэдра отрицательных зарядов.

Показан один из наборов тетрагональных осей. При тетрагональном искажении одна из этих осей, скажем ось  $z$ , остается осью симметрии четвертого порядка. Типичными межионными расстояниями (от парамагнитного иона до иона лиганда) являются 0,207 нм до иона  $O^{2-}$  молекулы воды в гидратированном кристалле; 0,210 нм до иона  $O^{2-}$  в  $MgO$  и 0,201 нм до иона  $F^-$  в кристалле  $KMgF_3$ .



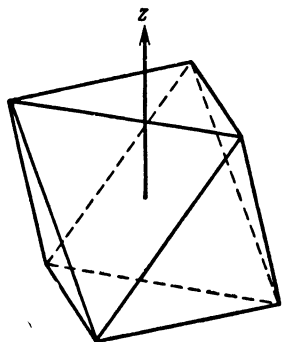
Из этих выражений при помощи операторов  $O_k^q$  получают дополнительные члены спинowego гамильтониана, которые обычно представляют в форме (7.2а). Если каждая пара лигандов находится на разных расстояниях от других пар, то имеет место ромбическое искажение, которое приводит к появлению в потенциале дополнительных слагаемых вида  $(x^2 - y^2)$ ,  $(7z^2 - r^2) \times \times (x^2 - y^2)$  и соответствующих спиновых операторов  $O_2^2$ ,  $O_4^2$ . Угловые искажения октаэдра могут приводить к появлению членов еще более низкой симметрии.

2) За ось  $z$  системы координат выбирают ось третьего порядка — прямую, проходящую от центра через середину одной из граней октаэдра с направляющими косинусами  $[111]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  и т. д. относительно осей четвертого порядка. Такой выбор особенно удобен, когда имеет место показанное на фиг. 7.2 тригональное искажение октаэдра, приводящее к изменению взаимодействия парамагнитного иона с полем лигандов, которое может быть выражено при помощи спинowego оператора вида (7.2б).

Потенциал, конечно, содержит члены более высоких степеней, но в пределах мультиплетта  $d$ -электронов их матричные элементы равны нулю. В пределах такого мультиплетта члены нечетной степени также имеют нулевые матричные элементы; эти члены существуют в случае тетраэдрической и других координаций (§ 17 данной главы), не имеющих центра инверсии.

В принципе потенциальную функцию, представляющую электростатический потенциал решетки лигандов в точке, расположенной вблизи центра решетки, можно выразить через заряды лигандов и их координаты. Но такое представление в случае ионов 3d-группы не очень выгодно по целому ряду причин:

1) часто недостаточно точно известны распределение заряда на лигандах и их положения;



Фиг. 7.2. Парамагнитный ион в центре правильного октаэдра отрицательных зарядов. Показана одна из тригональных осей. Тригональное искажение оставляет ось  $z$  осью третьего порядка.

2) недостаточно точно известно распределение заряда (т. е. радиальные волновые функции) магнитных электронов на центральном ионе;

3) изменение электростатической энергии магнитных электронов никоим образом не является малым возмущением по сравнению с другими видами энергии;

4) волновые функции магнитных электронов центрального иона и электронов лигандов заметно перекрываются, так что мы должны рассматривать комплекс, состоящий из центрального иона и окружающих его лигандов, как целое.

В такой ситуации численные расчеты сложны и их результаты часто не соответствуют действительности. Тем не менее простое электростатическое приближение, использующее эмпирические значения энергетических параметров, было удивительно плодотворным, особенно в ранние годы развития теории парамагнитных ионов в твердых телах. Это обусловлено тем, что в основном мы интересуемся тем, каким образом энергетические уровни  $d$ -электронов расщепляются под действием поля лигандов, а это в значительной мере определяется симметрией. В следующих параграфах мы получим эти расщепления, используя взаимодействие с полем лигандов в форме спинового оператора вида

$$\mathcal{H}_{\text{лиганд}} = \sum_{k=2,4} \sum_{q=-k}^k B_k^q O_k^q$$

и применяя его в качестве возмущения к магнитным электронам. Аналогичным образом мы поступали и в случае  $4f$ - и  $5f$ -электронов (за исключением того, что здесь мы будем иметь дело преимущественно с комплексами, обладающими симметрией, близкой к кубической), но теперь мы иначе будем вводить возмущение, учитывая его относительную величину. В  $4f$ -группе энергия этого взаимодействия мала по сравнению с энергией спин-орбитальной связи, так что оно применяется в качестве возмущения к мультиплету из  $(2J + 1)$  состояний уровня с данным значением  $J$  свободного иона. В  $3d$ -группе

энергия в поле лигандов больше энергии спин-орбитальной связи и сравнима с электростатическими взаимодействиями внутри иона, которые приводят к возникновению термов. Поэтому вначале (§ 2) мы примем приближение «промежуточного поля лигандов», в котором используются волновые  $LS$ -функции, и исследуем вопрос о том, как мультиплет  $(2L+1)$  состояний расщепляется полем лигандов. В § 3 мы рассмотрим приближение «сильного поля лигандов» с использованием одноэлектронных  $(l, s)$ -функций, чтобы выяснить, каким образом происходит заполнение  $(2s+1)(2l+1) = 2(2l+1)$  состояний при наличии расщепления полем лигандов. В § 4 кратко изложено приближение, отличное от описанных, в котором используются орбитали, являющиеся линейными комбинациями волновых функций  $3d$ -электронов и лигандных ионов. В § 5—7 рассматриваются формы зеемановского и свертонкого взаимодействий в указанных приближениях.

В этих параграфах предполагается, что поле лигандов является статическим, однако если оно приведет к вырождению основного орбитального состояния, то, согласно известной теореме Яна — Теллера [6], последнее оказывается нестабильным по отношению к малым смещениям лигандов. Усложнения, вносимые этим обстоятельством (которые по своей природе могут быть статическими или динамическими), рассматриваются в гл. 21 (т. 2), а здесь только упоминаются в соответствующих местах. Прежде всего будут указаны главные черты спектров магнитного резонанса ионов  $3d$ -группы на основе краткого изложения теории, необходимой для их интерпретации. При этом будет использовано приближение «промежуточного поля лигандов», а соединения, для которых необходимо приближение «сильного поля лигандов», будут изучены в гл. 8 вместе с ионами  $4d$ - и  $5d$ -групп.

В § 8—16 по порядку рассматривается каждый  $3d^n$ -ион в шестикратной координации, тогда как о  $3d^n$ -ионах в четырехкратной и восьмикратной координациях кратко говорится в § 17. В каждом случае приводятся некоторые типичные данные, обычно все они относятся к случаю аксиальной симметрии, при которой экспериментальные результаты могут быть описаны спиновым гамильтонианом вида

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + \\ & + D \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) + \\ & + P_{\parallel} \left\{ I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right\} - g_{\parallel}^{(I)} \beta H_z I_z - g_{\perp}^{(I)} \beta (H_x I_x + H_y I_y), \quad (7.1) \end{aligned}$$

хотя иногда могут потребоваться дополнительные члены (например, для ионов с  $S = 2$  или  $S = 5/2$ ).

## § 2. Приближение промежуточного кристаллического поля

Если не считать наполовину заполненных оболочек  $d^5$ ,  $6S$ , то основными орбитальными состояниями ионов  $3d$ -группы будут либо состояния  $D$ , либо состояния  $F$ . В большинстве случаев поле лигандов имеет преимущественно кубическую симметрию с небольшими искажениями в том смысле, что расщепление орбитальных уровней за счет кубического поля больше расщепления, обусловленного членами более низкой симметрии. Вначале мы диагонализуем матрицу взаимодействия с кубическим полем, а затем вычислим эффекты, соответствующие членам тетрагональной или тригональной симметрии, в предположении, что их можно рассматривать в первом порядке теории возмущений. Вычисление может быть проведено довольно изящно методом «спиновых операторов», в котором, несмотря на его название, операторами являются операторы орбитального углового момента.

### $D$ -состояния ( $L = 2$ )

В кубическом поле с тетрагональным искажением гамильтониан из эквивалентных операторов имеет вид

$$B_4 \{O_4^0 + 5O_4^4\} + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0, \quad (7.2a)$$

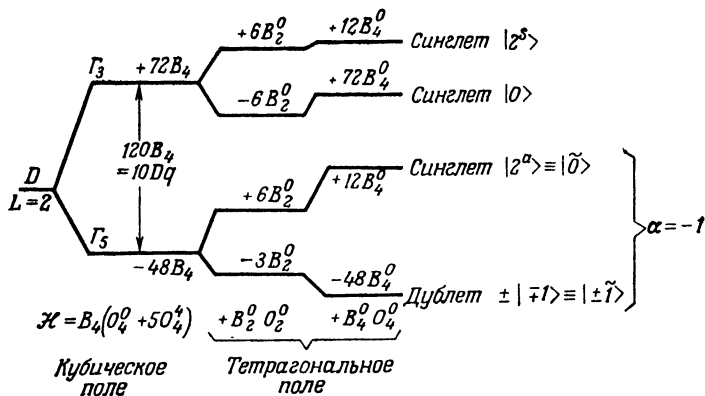
где через  $B_4$  обозначена величина кубического поля, а другие два члена в потенциале представляют тетрагональное искажение второй и четвертой степеней. [Поскольку оператор  $O_4^0$  встречается дважды, разделение на два члена четвертой степени не является однозначным, но удобно использовать его именно в виде (7.2a), так как тогда малые члены оказываются диагональными.] Матричные элементы (7.2a) можно взять из табл. 17 (т. 2), и задача решается просто. Уровни энергии и волновые функции представлены на фиг. 7.3.

Если поле имеет преимущественно кубическую симметрию, но с тригональным искажением, гамильтониан из эквивалентных операторов имеет вид

$$\mathcal{H} = -\frac{2}{3} B_4 \{O_4^0 + 20\sqrt{2} O_4^3\} + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0, \quad (7.2b)$$

где дробь  $-\frac{2}{3}$  введена для того, чтобы параметр  $B_4$  оператора кубического поля сделать тождественным тому же параметру в выражении (7.2a). Уровни энергии и волновые функции для этого случая представлены на фиг. 7.4.

Волновые функции на фиг. 7.3 те же самые, что и приведенные в табл. 4 (т. 2); в правой части фиг. 7.3 состояния триплета  $\Gamma_5$  обозначены компонентами фиктивного углового мо-

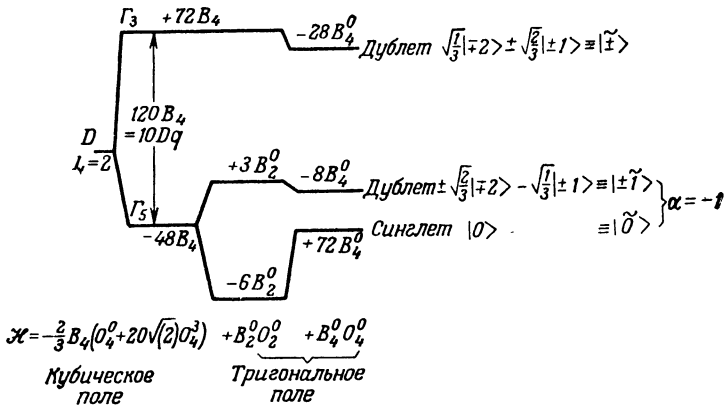


Фиг. 7.3. Расщепление  $D$ -терма в кубическом поле и тетрагональных полях второго и четвертого порядков.

Справа приведены состояния, выраженные через функции  $|L_z\rangle$ , а для триплета также и через функции  $|I_z\rangle$ , где  $I$  — фиктивный орбитальный момент. Недиагональные матричные элементы взаимодействия иона с тетрагональным полем между состояниями, получающимися в результате диагонализации матрицы энергии взаимодействия с кубическим полем, отсутствуют.

мента  $l = 1$ , с помощью которого часто удобно описывать эти состояния. Матричные элементы орбитального момента в пределах этих трех состояний, как показано в гл. 14 (т. 2), с точностью до знака ( $\alpha = -1$ ) являются теми же самыми, что и для  $l = 1$ . С другой стороны, волновые функции, представленные на фиг. 7.4, отличаются от функций, приведенных в табл. 5 (т. 2), более чем простым изменением знака. В действительности волновые функции табл. 5 (т. 2) соответствуют оператору кубического поля, взятому в виде  $\{O_4^0 - 20\sqrt{2} O_4^3\}$ ; различие вида операторов обусловлено поворотом системы координат на  $180^\circ$  вокруг тригональной оси, но обе записи одинаково пригодны. Однако было бы непоследовательно (и привело бы к неверным результатам) использовать волновые функции табл. 5 (т. 2) в вычислениях, основанных на гамильтониане (7.26).

Преимущество метода эквивалентных операторов состоит в том, что он дает единое представление для всех состояний с  $L = 2$ . Однако следует помнить, что для данного кристаллического потенциала величина коэффициентов будет зависеть от конкретной конфигурации; таким образом, они будут отличаться по знаку (и величине) для конфигураций  $d^1$ ,  $d^4$ ,  $d^6$  и  $d^9$ , каждая из которых имеет основной терм с  $L = 2$ . Мы приводим ниже знак величины  $B_4$  для каждой из этих конфигураций в октаэдрическом (шестикратном) и в тетраэдрическом (четы-



Фиг. 7.4. Расщепление  $D$ -терма в кубическом поле и тригональном полях второго и четвертого порядков.

Справа даны состояния, выраженные через функции  $|L_z\rangle$ , а для триплета также и через функции  $|\tilde{I}_z\rangle$ . Приведены те состояния, которые получаются в результате диагонализации матрицы энергии взаимодействия с кубическим полем при наличии недиагонального элемента

$$\langle \Gamma_3, \pm \tilde{I} | B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 | \Gamma_5, \pm \tilde{I} \rangle = \pm V\sqrt{2} (3B_2^0 + 20B_4^0)$$

взаимодействия с тригональным полем.

рехкратном) или кубическом (восьмикратном) окружении отрицательно заряженных лигандов.

	$B_4 > 0$	$B_4 < 0$
Октаэдрическое окружение	$d^1, d^6$	$d^4, d^9$
Тетраэдрическое (кубическое) окружение	$d^4, d^9$	$d^1, d^6$

### $F$ -состояния ( $L = 3$ )

В кубическом поле с тетрагональным искажением гамильтониан (7.2а) приводит к волновым функциям и уровням энергии, приведенным на фиг. 7.5. Аналогично в кубическом поле с тригональным искажением гамильтониан дает результаты, показанные на фиг. 7.6.

Как и прежде, волновые функции в тетрагональном случае тождественны с приведенными в табл. 4 (т. 2), но в тригональном случае имеется различие, вызванное тем, что волновые функции в табл. 5 (т. 2) связаны с оператором кубического поля, имеющим вид  $\{O_4^0 - 20\sqrt{2}O_4^3\}$ . Знаки  $B_4$  для различных конфигураций, основным состоянием которых является состояние  $F$ , приведены ниже.

	$B_4 > 0$	$B_4 < 0$
Октаэдрическое окружение	$d^3, d^8$	$d^2, d^7$
Тетраэдрическое (кубическое) окружение	$d^2, d^7$	$d^3, d^8$

Состояния, приведенные на фиг. 7.3—7.6, соответствуют кубическому полю и, следовательно, возникают только в некоторых случаях аксиальных полей, когда последние малы по сравнению с кубическим полем. Расщепления в аксиальных полях имеют одну или две особенности; для иона в  $D$ -состоянии дублет  $\Gamma_3$  не расщепляется тригональным полем, что приводит к важным эффектам в спектре парамагнитного резонанса иона, для которого такое состояние является основным. Примером может служить ион  $\text{Cu}^{2+}$  в октаэдрическом поле. Для  $F$ -состояния триплет  $\Gamma_5$  не расщепляется тетрагональным полем второго порядка, но это обстоятельство лишь косвенно влияет на основное состояние. Расщепления аксиальным полем не смещают центра тяжести кубических триплетов или дублета до тех пор, пока принимаются во внимание члены только второго порядка; это не выполняется для операторов  $B_4^0 O_4^0$  четвертого порядка, хотя последние оставляют несмещенным центр тяжести всего мультиплета.

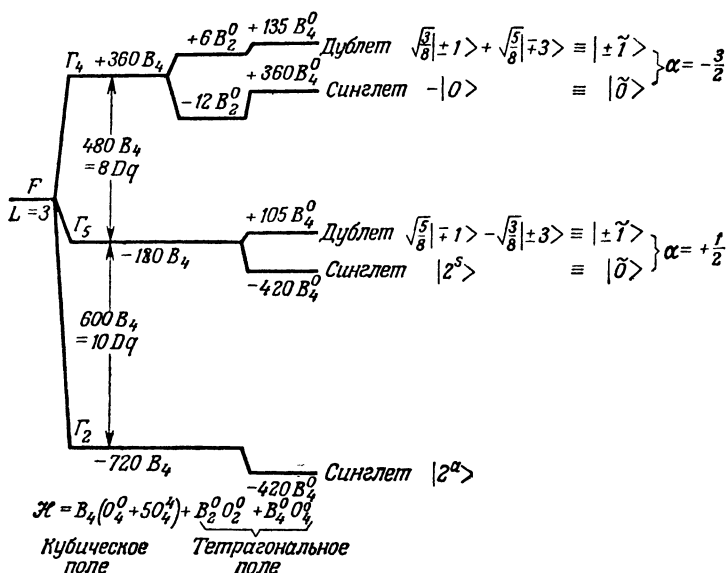
Чтобы сравнивать расщепления для различных ионов в данном кристаллическом поле, нам необходимы формулы, полученные в гл. 16 (т. 2), а именно

$$B_4 = \langle L \parallel \beta \parallel L \rangle A_4 \langle r^4 \rangle, \quad B_2^0 = \langle L \parallel \alpha \parallel L \rangle A_2^0 \langle r^2 \rangle,$$

$$B_4^0 = \langle L \parallel \beta \parallel L \rangle A_4^0 \langle r^4 \rangle,$$

где  $A_k^q$  — величина потенциала,  $\langle r^2 \rangle$  и  $\langle r^4 \rangle$  — вторая и четвертая степени радиуса распределения электронного заряда, а  $\langle L \parallel \alpha \parallel L \rangle$ ,  $\langle L \parallel \beta \parallel L \rangle$  — численные коэффициенты, приведенные в табл. 19 (т. 2). (Их значение для  $F$ -состояния составляет лишь  $1/5$  величины для  $D$ -состояния, а знаки зависят от числа электронов.) Мы не будем выписывать их все, а рассмотрим только случай кубического поля. Следуя основополагающей работе Ван Флека, расщепление кубическим полем для одного  $d$ -электрона в литературе часто обозначается символом  $10Dq$ . Из фиг. 7.3 и 7.4 видно, что оно равно  $120B_4$  или  $(80/21) A_4 \langle r^4 \rangle$  для конфигурации  $d^1$ ; для конфигураций  $d^4$ ,  $d^6$ ,  $d^9$  расщепление имеет ту же величину, поскольку эти конфигурации можно рассматривать как электрон или дырку плюс наполовину или полностью заполненную оболочку, но диаграмма энергии для дырки обращена по сравнению с диаграммой для электрона. Так как значение  $\langle L \parallel \beta \parallel L \rangle$  для  $F$ -состояния составляет  $1/5$  соответствующего значения для  $D$ -состояния, в  $F$ -состоянии расстояние между уровнями  $\Gamma_2$  и  $\Gamma_3$  равно  $600B_4 = 10Dq$ , а между уровнями  $\Gamma_5$  и  $\Gamma_4$  оно составляет  $480B_4 = 8Dq$ ; в результате полное расщепление равно  $18Dq$ .

Обращенность диаграмм энергии для  $d^3$ ,  $d^8$  по сравнению с диаграммами для конфигураций  $d^2$ ,  $d^7$  опять-таки следует из



Фиг. 7.5. Расщепление  $F$ -терма в кубическом поле и в тетрагональном полях второго и четвертого порядков.

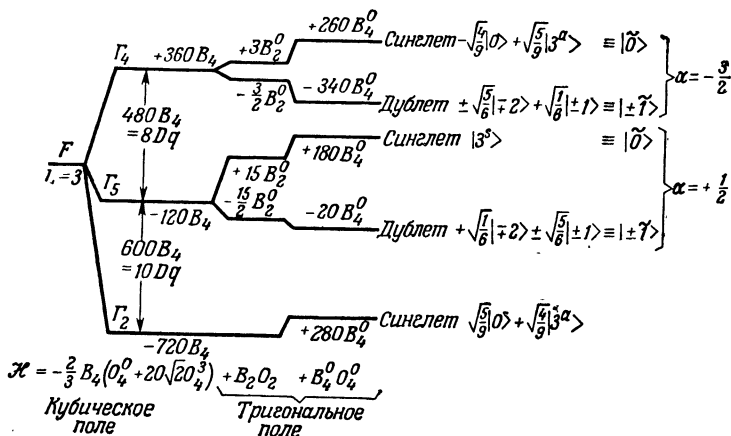
Справа даны состояния, выраженные через функции  $|L_2\rangle$ , а для триплета также и через функции  $|I_2\rangle$ . Приведены те состояния, которые получаются в результате диагонализации матрицы энергии взаимодействия с кубическим полем при наличии недиагонального элемента

$$\langle \Gamma_4, \pm \tilde{\gamma} | B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 | \Gamma_5, \pm \tilde{\gamma}' \rangle = -\sqrt{15} (3B_2^0 + 15B_4^0)$$

взаимодействия с тетрагональным полем.

того факта, что первые могут рассматриваться как наполовину или полностью заполненная оболочка с двумя дырками, а последние — как пустая или полузаполненная оболочка плюс два электрона. Значения параметра кубического расщепления  $Dq$  могут быть найдены из оптического спектра поглощения; типичный набор значений для гидратированных ионов в растворе приведен в табл. 7.3 (слегка отличающиеся величины были даны другими авторами). Значения для гидратированных ионов в кристаллах, по-видимому, отличаются от них незначительно, в чем можно легко убедиться на основании того факта, что окраска при переходе от раствора к кристаллу меняется несущественно. Эта таблица также содержит значения параметра спин-орбитальной связи  $\zeta$  для одного электрона, найденные из спектра свободного иона. Однако во многих случаях мы используем оператор спин-орбитальной связи в виде  $\lambda(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})$ , а не в виде  $\zeta(\mathbf{l} \cdot \mathbf{s})$ ; оба параметра связаны уравнением (пригодным





Фиг. 7.6. Расщепление  $F$ -терма в кубическом поле и в тригональных полях второго и четвертого порядков.

Справа даны состояния, выраженные через функции  $|L_z\rangle$ , а для триплета также и через функции  $|I_z\rangle$ . Приведены те состояния, которые получаются в результате диагонализации матрицы энергии взаимодействия с кубическим полем при наличии недиагональных матричных элементов

$$\langle \Gamma_4, \tilde{0} | B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 | \Gamma_2 \rangle = \sqrt{5} (6B_2^0 - 40B_4^0),$$

$$\langle \Gamma_4, \pm \tilde{1} | B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 | \Gamma_5, \pm \tilde{1} \rangle = \sqrt{5} \left( \frac{3}{2} B_2^0 - 80B_4^0 \right)$$

взаимодействия с тригональным полем.

для основного состояния, подчиняющегося правилу Хунда) вида

$$\lambda = \pm \frac{\xi}{2S}, \tag{7.3}$$

где знак плюс имеет место для оболочки, заполненной менее чем наполовину, а знак минус — для оболочки, заполненной более чем наполовину.

Техника спиновых операторов, которую мы до сих пор использовали в этой главе, позволяет описывать взаимодействие только в пределах основного терма ( $D$  или  $F$  в группе железа). Однако, за исключением случаев конфигураций  $d^1$  и  $d^9$ , всегда имеются возбужденные термы, принадлежащие той же самой конфигурации, и в общем случае будут существовать матричные элементы кристаллического поля между основным и некоторыми из возбужденных термов. Во многих соединениях кубическая компонента кристаллического поля значительно больше других компонент, и в хорошем приближении можно игнорировать все матричные элементы, связывающие основной и возбужденные термы, за исключением тех, которые обуслов-

ТАБЛИЦА 7.3

Значения параметра  $Dq$ , характеризующего расщепление уровней энергии ионов кубическим полем для гидратированных ионов в растворе, и одноэлектронного параметра  $\zeta$  спин-орбитального взаимодействия

Значения взяты из табл. VII и VIII работы Мак-Клура [10]. Величины параметров  $B, C$  для трехвалентных ионов взяты из табл. VI той же работы.

	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$
Ион	Ti <sup>3+</sup>	V <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Mn <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>3+</sup>			
$Dq$ (см <sup>-1</sup> )	2030	1800	1760	2100	1400	1910			
$\zeta$ (см <sup>-1</sup> )	154	209	276	360					
Ион	Sc <sup>2+</sup>	Ti <sup>2+</sup>	V <sup>2+</sup>	Cr <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
$Dq$ (см <sup>-1</sup> )			1180	1400	750	1000	1000	860	1260
$\zeta$ (см <sup>-1</sup> )	79	120	168	236	335	404	528	644	829
$B$ (см <sup>-1</sup> )		694	755	810	860	917	971	1030	
$C$ (см <sup>-1</sup> )		2910	3257	3565	3850	4040	4497	4850	
$C/B$		4,19	4,31	4,40	4,48	4,41	4,63	4,71	

лены кубическим полем. При таком ограничении остается только один матричный элемент — между орбитальным триплетом  $|F, \Gamma_4\rangle$  и триплетом  $P$ , также преобразующимся по представлению  $\Gamma_4$ . Учет этого элемента приводит к понижению энергии триплета  $\Gamma_4$  относительно других уровней  $\Gamma_2, \Gamma_5$ , принадлежащих  $F$ -терму, и смешивает состояния так, что они приобретают форму ( $e^2 + \tau^2 = 1$ )

$$e|F, \Gamma_4\rangle + \tau|P, \Gamma_4\rangle.$$

Этот орбитальный триплет по-прежнему может быть представлен фиктивным угловым моментом  $\tilde{l} = 1$ , но эффективный орбитальный  $g$ -фактор, связанный с ним, становится теперь равным

$$\tilde{g}_l = -\frac{3}{2}e^2 + \tau^2 = -\frac{1}{2}(3 - 5\tau^2); \quad (7.4)$$

при этом модифицируется также и спин-орбитальная связь [§ 5 гл. 19 (т. 2)].

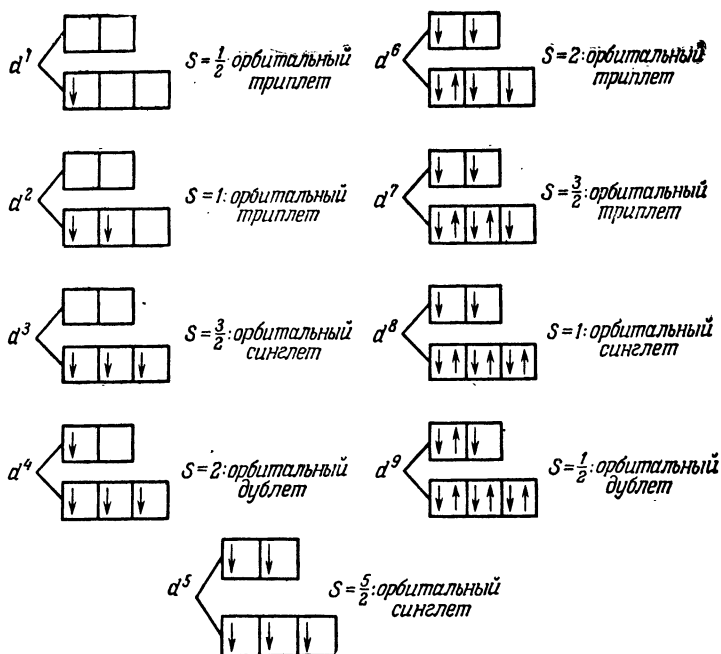
### § 3. Приближение сильного кристаллического поля

Приближение промежуточного кристаллического поля служит полезным введением в теорию парамагнитного резонанса ионов элементов группы железа и объясняет в хорошем при-

ближении многие экспериментальные факты. Однако кубическое кристаллическое поле ни в коем случае не является малым возмущением, в чем можно убедиться на основании того факта, что во многих солях общее расщепление  $F$ -терма больше, чем расстояние между основным  $F$ -термом и возбужденным  $P$ -термом. Альтернативной процедурой является так называемое приближение «сильного кристаллического поля», при котором матрица энергии иона в кристаллическом поле диагонализуется прежде, чем под влиянием кулоновского взаимодействия. В этом случае мы уже не рассматриваем термы, такие, как  ${}^4F$ ,  ${}^4P$  и т. д., которые являются группами энергетических уровней с определенными значениями  $L$ ,  $S$ , образующимися из заданной конфигурации под влиянием кулоновского взаимодействия, а возвращаемся к состояниям отдельных электронов. Ограничимся обсуждением случая поля октаэдрической симметрии.

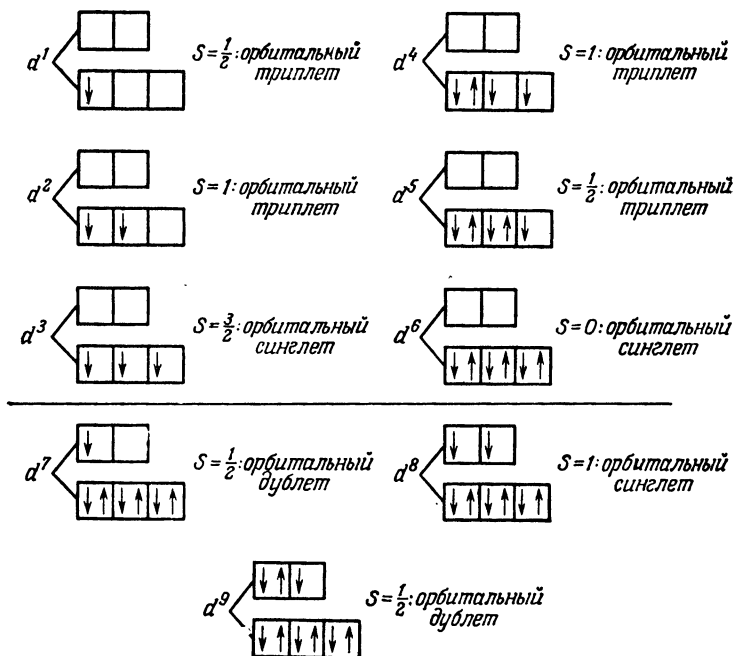
В таком поле уровень энергии пяти орбитальных состояний  $d$ -электрона расщепляется на нижний триплет и верхний дублет с интервалом  $10Dq$ . Картина расщепления, конечно, та же, что и на фиг. 7.3 и 7.4, но обозначения, используемые для классификации симметрии состояний, теперь иные: триплетные состояния известны как  $d_e$ -состояния, а дублетные состояния — как  $d_\gamma$ -состояния. Основной причиной для возвращения к одноэлектронным состояниям является необходимость учета изменений, обусловленных образованием связи с лигандами;  $d_e$ -состояния принимают участие в образовании  $\pi$ -связи, а  $d_\gamma$ -состояния — в  $\sigma$ -связи. Обозначения  $d_e$ ,  $d_\gamma$  относятся к чистым  $d$ -электронным состояниям; связанные состояния, образованные объединением орбиталей центрального иона и орбиталей, принадлежащих лигандам, имеют более общую классификацию свойств симметрии:  $t_2$  (триплет) и  $e$  (дублет), и мы, забегаая вперед, будем уже сейчас использовать обозначения, которые употребляются при обсуждении эффектов образования связи.

Для конфигураций, содержащих более одного  $d$ -электрона, нам представляется выбор состояний для различных электронов. Очевидно, энергия в кристаллическом поле будет минимальной, если наибольшее возможное количество электронов поместить в нижние  $t_2$ -состояния, однако мы не должны забывать о существовании сильной связи между электронными спинами, которая, согласно первому правилу Хунда, приводит к утверждению о том, что основным состоянием является состояние с максимальным спином. Мы начнем рассмотрение с предположения, что энергия связи спинов больше, чем энергия в кристаллическом поле; тогда вследствие принципа запрета только три электрона с параллельно направленными спинами могут быть помещены на  $t_2$ -орбитали, а два других электрона с таким же направлением спинов поместятся на ор-



Фиг. 7.7. Получение основных конфигураций  $d$ -электронов в сильном октаэдрическом поле в предположении, что связь спинов значительно больше взаимодействия с кристаллическим полем.

битали  $e$ . Размещение максимум пяти электронов с параллельными спинами соответствует наполовину заполненной оболочке с  $S = \frac{5}{2}$ ; поскольку имеется только одна такая возможность, результирующее состояние будет орбитальным синглетом  $L = 0$ , или состоянием  ${}^6S_{5/2}$ . Следуя этим правилам, можно легко сконструировать основное состояние любой данной конфигурации. Правила сводятся к минимизации энергии в кристаллическом поле при стремлении получить максимальное значение спина с учетом ограничений, налагаемых принципом запрета. Полученные результаты приведены на фиг. 7.7. Орбитальное вырождение основного состояния определяется числом способов, которым могут быть размещены электроны между орбиталями одной и той же энергии. Результаты согласуются с основными состояниями в октаэдрическом поле, полученными методом промежуточного кристаллического поля и приведенными в табл. 7.2; аналогичный анализ можно провести и для тетраэдрического поля, для чего достаточно лишь дублетные  $e$ -состояния по энергии расположить не выше, а ниже триплетных  $t_2$ -состояний.



Фиг. 7.8. Получение основных конфигураций  $d$ -электронов в сильном октаэдрическом поле в предположении, что взаимодействие с кристаллическим полем значительно больше связи спинов.

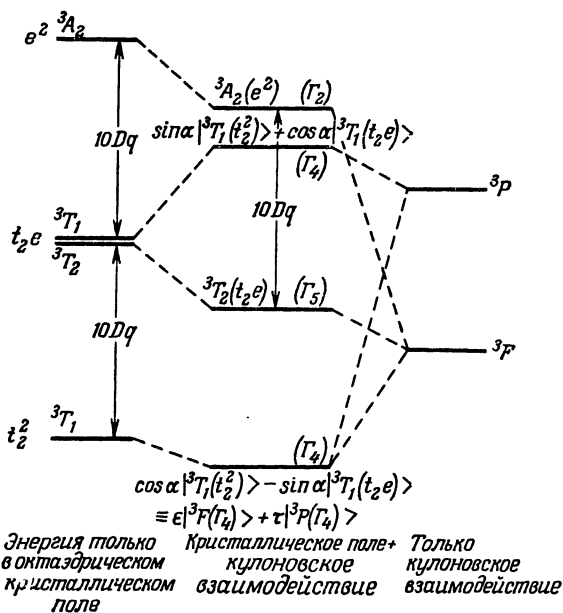
В некоторых соединениях, таких, как комплексные цианиды 3d-группы, магнитные свойства свидетельствуют о том, что энергия в кристаллическом поле много больше и является достаточной для того, чтобы разорвать связь спинов между собой. Для такой ситуации мы можем сконструировать соответствующие основные состояния, располагая максимально возможное число электронов на  $t_2$ -орбиталях. Для конфигураций, содержащих не более трех электронов, основные состояния являются теми же, что приведены на фиг. 7.7, но для остальных (за исключением  $d^8$  и  $d^9$ ) они иные, как показано на фиг. 7.8. Максимальная спиновая мультиплетность ( $S = \frac{3}{2}$ ) получается для конфигурации  $d^3$ , что соответствует полузаполненной  $t_2$ -оболочке, а затем она уменьшается по мере перехода к конфигурации  $d^6$ , где  $t_2$ -оболочка становится заполненной. Последующие электроны должны помещаться на  $e$ -оболочку, которая обладает гораздо большей энергией, вследствие чего соединения этого типа обнаруживают тенденцию быть химически неустойчивыми и встре-

чаются довольно редко. В гл. 8 мы обсудим экспериментальные результаты для соединений этого типа, которые в большинстве являются солями  $4d$ - и  $5d$ -групп, а также комплексными цианидами  $3d$ -группы.

Рассмотрим теперь возбужденные состояния. Для конфигурации  $d^1$  проблема является тривиальной, и единственным возбужденным состоянием будет такое, в котором электрон помещен на  $e$ -оболочку, и его энергия на  $10Dq$  больше энергии электрона, находящегося на  $t_2$ -оболочке. Если вначале мы примем во внимание только энергию в кристаллическом поле, то для двух электронов ( $d^2$ ) получим состояния  $t_2e$  и  $e^2$ , лежащие на  $10Dq$  и  $20Dq$  выше основного состояния  $t_2^2$  и образованные переходом соответственно одного и двух электронов на  $e$ -оболочку. Во всех этих случаях спины электронов могли оставаться параллельными друг другу, образуя по спину триплетные состояния с  $S = 1$ , хотя, конечно, могут иметься и спиновые синглетные состояния ( $S = 0$ ), энергия которых, вообще говоря, сравнима по величине с энергией триплетных состояний. Если ограничиться спиновыми триплетами, то орбитальная мультиплетность уровня  $t_2^2$  равна трем, а уровень  $e^2$  является синглетом, вместе с тем уровень  $t_2e$  шестикратно вырожден по орбите, так как один электрон может быть помещен в любое из трех  $t_2$ -состояний, в то время как другой может находиться в каждом из  $e$ -состояний. Все десять состояний дают то же самое общее число триплетных спиновых состояний, что и в свободном ионе, где они распределены между семикратно вырожденным по орбите  ${}^3F$ -термом и трехкратно вырожденным  ${}^2P$ -термом. Прежде чем ввести в рассмотрение кулоновскую энергию, произведем классификацию состояний сильного кристаллического поля по их свойствам симметрии, которые приведем без доказательства. Эта классификация такова:

$${}^3T_1(t_2^2), \quad {}^3T_2(t_2e), \quad {}^3T_1(t_2e), \quad {}^3A_2(e^2);$$

первые три представления трехкратно вырождены, а последнее является синглетом (при этом, конечно, не учитывается вырождение по спину, равное трем). Преимущество использования этой классификации состоит в том, что кулоновское взаимодействие  $\sum e^2/r_{ij}$  имеет отличные от нуля матричные элементы только между состояниями с одним и тем же спином  $S$  и с одинаковыми свойствами симметрии. В данном случае имеется единственный недиагональный матричный элемент, связывающий два  ${}^3T_1$ -состояния; когда все члены кулоновской энергии учтены, матрица энергии, в которой через  $V$  обозначен завися-



Фиг. 7.9. Спиновые триплеты конфигурации  $d^2$  в октаэдрическом кристаллическом поле.

Показано их происхождение из уровней энергии приближений слабого и сильного кристаллического полей.

ший от радиальных интегралов параметр, введенный Рака́, имеет вид

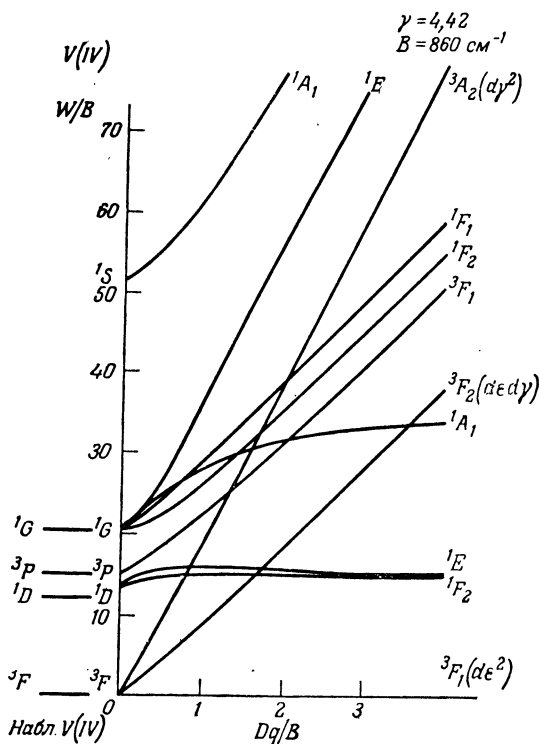
$$\begin{matrix}
 {}^3T_1(t_2^2) & \left| \begin{matrix} 3B & 6B \\ 6B & 12B + 10Dq \end{matrix} \right|;
 \end{matrix}$$

после ее диагонализации для энергии получаются значения

$$W = \frac{1}{2}(15B + 10Dq) \pm \left\{ \frac{1}{4}(9B + 10Dq)^2 + 36B^2 \right\}^{1/2}.$$

Уровни  ${}^3T_2(t_2e)$  и  ${}^3A_2(e^2)$  остаются неизменными и отделены от основного интервалами  $10Dq$  и  $20Dq$  соответственно. Вообще мы получаем три орбитальных триплетта и один синглет (каждый мультиплет трехкратно вырожден по спину), как показано на фиг. 7.9. В пределе нулевого кристаллического поля два триплетта и один синглет соединяются в терм  ${}^3F$ , а оставшийся триплет становится термом  ${}^3P$ , отделенным от лежащего ниже терма  ${}^2F$  интервалом  $15B$ .

Чтобы дать представление о положении различных термов, напомним, что в свободном ионе  $V^{3+}$  ( $d^2$ ) интервал  ${}^3P - {}^3F$  составляет около  $13\,000\text{ см}^{-1}$ , в то время как в водном растворе



Фиг. 7.10. Расщепление конфигурации  $d^2$  в октаэдрическом поле (Танабе и Сугано [8]).

Слева для сравнения с вычисленными положениями уровней  $1D$ ,  $3P$ ,  $1G$  приведены наблюдаемые уровни энергии для иона  $V^{3+}$ . О важности взаимодействия конфигурации  $d^2$  со следующей возбужденной конфигурацией той же четности (конфигурацией  $3d4s$ ) можно судить по тому факту, что самый нижний уровень последней, уровень  $3D$  в энергетической шкале диаграммы, располагается на  $111B$ . Как видно, в правой части диаграммы имеются три типа линий, каждый из которых характеризуется определенным наклоном. Они соответствуют трем типам сильнополевых состояний, обладающих энергией  $0, 1, 2 \cdot (10Dq)$ . Обозначения, используемые здесь, те же, что и обозначения Танабе и Сугано. С нашими обозначениями они связаны следующим образом:

$$d\bar{s} \rightarrow t_2 \quad {}^3F_1 \quad {}^3F_2 \text{ и т. д.} \rightarrow {}^3T_1, \quad {}^3T_2 \text{ и т. д.},$$

$$d\gamma \rightarrow e \quad V(IV) \text{ и т. д.} \rightarrow V^{3+} \text{ и т. д.}$$

величина  $10Dq$  равна примерно  $18000 \text{ см}^{-1}$ . Для свободного иона параметр Ракá  $B$  составляет около  $860 \text{ см}^{-1}$ , так что отношение  $(Dq/B)$  немного больше чем 2. Схема уровней энергии Танабе и Сугано [8], воспроизведенная на фиг. 7.10, показывает, что при этом значении  $(Dq/B)$  целый ряд синглетных состояний имеет энергии, сравнимые с энергиями возбужденных триплетных состояний. Однако такие синглетные состояния мало влияют на спектр парамагнитного резонанса, поскольку они лишь незначительно подмешиваются к основному состоянию



кристаллическими полями низкой симметрии (по предположению малыми по величине) или спин-орбитальной связью.

Самый нижний триплет может быть описан двумя различными способами (фиг. 7.9):

$$\cos \alpha |^3T_1(t_2^2)\rangle - \sin \alpha |^3T_1(t_2e)\rangle \equiv \varepsilon |^3F(\Gamma_4)\rangle + \tau |^3P(\Gamma_4)\rangle,$$

где  $\operatorname{tg} 2\alpha = 12B/(9B + 10Dq)$ ,  $\varepsilon^2 + \tau^2 = 1$ ; из эквивалентности обоих выражений находим, что  $\sqrt{5}\tau = \cos \alpha - 2\sin \alpha$ . Триплет, как и прежде, может быть описан фиктивным угловым моментом  $\bar{l} = 1$  с орбитальным  $g$ -фактором [равенство (7.4)]:

$$\bar{g}_l = -\frac{1}{2}(3 - 5\tau^2) = -\cos^2 \alpha - 2\cos \alpha \sin \alpha + \frac{1}{2}\sin^2 \alpha. \quad (7.4a)$$

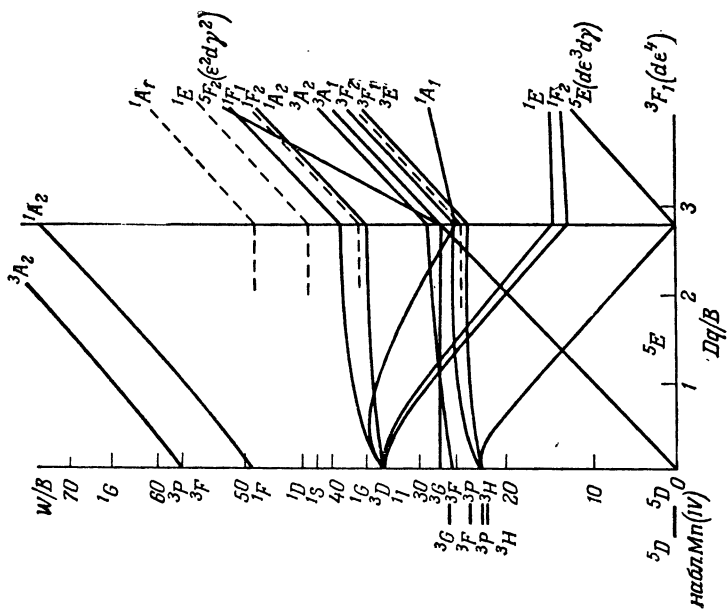
В пределе, когда  $Dq \rightarrow 0$ ,  $\cos \alpha$  стремится к  $2/\sqrt{5}$ ,  $\sin \alpha$  — к  $1/\sqrt{5}$ , а  $\bar{g}_l$  стремится к  $-3/2$ . Точно так же расстояние между триплетами  $\Gamma_4$  и  $\Gamma_5$ , принадлежащими  $3F$ -терму, стремится к  $8Dq$ , как показано на фиг. 7.5 и 7.6. Эти результаты пригодны также и для триплетта  $\Gamma_4$ , который является основным состоянием конфигурации  $d^7$  в октаэдрическом поле (§ 4 гл. 20).

Аналогичная процедура может быть проведена и для конфигурации  $d^3$  в октаэдрическом поле. В сильном кристаллическом поле без учета кулоновского взаимодействия нижним спиновым квантетом является орбитальный синглет  $^4A_2(t_2^3)$ , энергию которого мы положили равной нулю; энергией  $10Dq$  обладают два орбитальных триплетта  $^4T_1(t_2^2e)$  и  $^4T_2(t_2^2e)$ , а орбитальный триплет  $^4T_1(t_2e^2)$  имеет энергию  $20Dq$ . Еще выше, на расстоянии  $30Dq$ , располагается конфигурация  $e^3$ , но один из электронных спинов этой конфигурации вследствие того, что  $e$ -состояния могут принадлежать только двум электронам с параллельными спинами, должен иметь противоположное направление, так что результирующее состояние оказывается спиновым дублетом. Введение кулоновской энергии поднимает оба  $^4T_1$ -уровня и смешивает их состояния, давая один орбитальный триплет с состояниями  $\sin \alpha |^4T_1(t_2^2e)\rangle + \cos \alpha |^4T_1(t_2e^2)\rangle$ ; в слабом кристаллическом поле  $\cos \alpha$  стремится к  $2/\sqrt{5}$ , а энергия — к  $18Dq$ , как на фиг. 7.5 и 7.6. Ортогональными к приведенным выше состояниям являются состояния орбитального триплетта, соответствующие в пределе слабого поля терму  $^4P$ .

При переходе к конфигурации  $d^4$  имеются только две возможности для получения спиновых квинтетных состояний. Это состояние конфигурации  $t_2^3e$ , которое является орбитальным дублетом, и состояние конфигурации  $t_2^2e^2$ , являющееся орбитальным триплетом, лежащим на  $10Dq$  выше. Другие конфигурации, такие, как  $t_2e^3$ ,  $t_2^4$ , должны содержать состояния с мень-

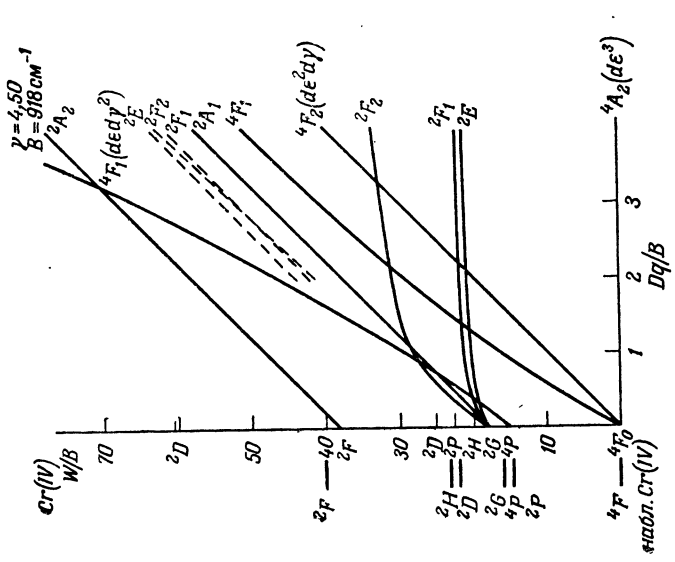
шим спином. Указанное обстоятельство делает невозможным существование матричных элементов кулоновского взаимодействия между этими состояниями и состояниями спинового квинтета, так что последние не смешиваются друг с другом и их относительное расположение не изменяется. Для конфигурации  $d^5$  имеется только одно спиновое секстетное состояние и результат является тривиальным. Конфигурации с большим количеством электронов могут быть проанализированы тем же самым способом путем рассмотрения в заполненной оболочке дырок вместо электронов; при этом, конечно, следует иметь в виду, что состояния с более высокой энергией образуются перемещением дырок вниз.

Полное решение проблемы с учетом энергий как кулоновского взаимодействия, так и взаимодействия с кристаллическим полем содержит три параметра: два параметра Ракá  $B$  и  $C$  и параметр кристаллического поля  $Dq$ . Такое решение было дано Танабе и Сугано [8]. Предполагая, что отношение  $C/B$  является таким же, как и для свободных ионов, где оно изменяется в пределах от 4,2 до 4,9, они оказались в состоянии составить для каждой конфигурации упрощенные диаграммы уровней энергии. Эти диаграммы воспроизведены на фиг. 7.10—7.16, где изображена энергия, отнесенная к параметру Ракá  $B$ , как функция приведенной энергии в кристаллическом поле ( $Dq/B$ ). При  $(Dq/B) = 0$  состояния группируются в термы свободного иона; если же, напротив, отношение  $(Dq/B)$  очень велико, то уровни будут расходиться как наборы линий, наклоны которых  $(W/10Dq)$  стремятся к 0, 1, 2 и т. д., в соответствии с предельным случаем сильного кристаллического поля. Для конфигураций  $d^2$ ,  $d^3$  и  $d^8$  основной терм остается одним и тем же для всех значений  $(Dq/B)$ , но для других конфигураций при некотором значении  $(Dq/B)$ , лежащем между 2 и 3, происходит пересечение терма с расположенным выше уровнем энергии, и при более высоких значениях  $(Dq/B)$  основным будет состояние с меньшим спином. Это соответствует тому моменту, когда становится энергетически более выгодным, располагая электроны в  $t_2$ -состояниях, понижая энергию взаимодействия с кристаллическим полем, чем, сохраняя энергию взаимодействия с спиновым полем, оставаться в состояниях с максимальным спином. Читатель может убедиться в том, что на фиг. 7.12—7.15 основным состоянием для достаточно больших значений параметра  $Dq/B$  является изображенное на фиг. 7.8, а не на фиг. 7.7. Таким образом, для конфигурации  $d^4$  основным состоянием становится спиновый триплет, для  $d^5$  — спиновый дублет, для  $d^6$  — синглет и для конфигурации  $d^7$  нижним опять оказывается дублет. Несмотря на то что в случае конфигурации  $d^5$  для свободного иона спиновые кватертные состояния лежат гораздо ниже спи-



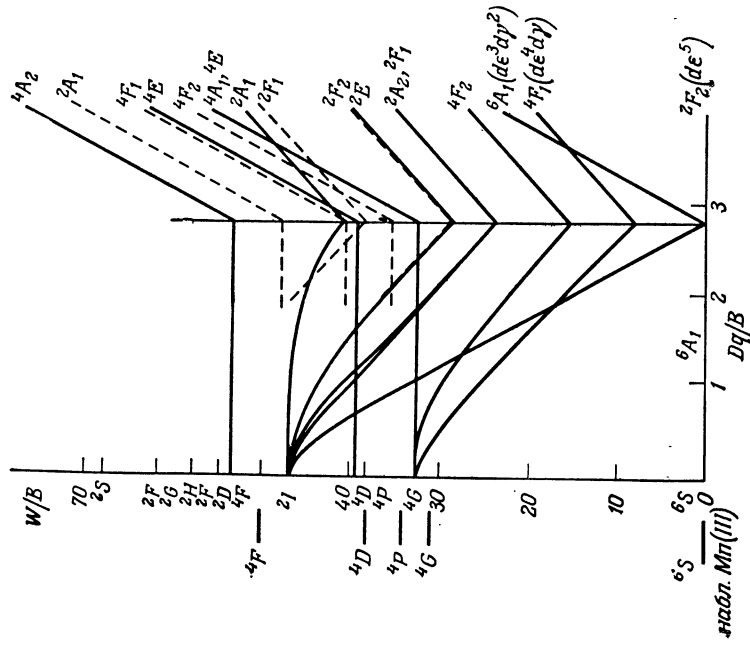
Фиг. 7.12. Расщепление конфигурации  $d^4$  в октаэдрическом поле [8].

Слева показаны наблюдаемые уровни энергии свободного иона  $Mn^{3+}$ . Для этого иона  $C/B=4.61$ ,  $B=965 \text{ см}^{-1}$ , а терм  ${}^5F$  возбужденной конфигурации  $3d^3({}^4F)4s$  лежит на  $W/B=116$ .



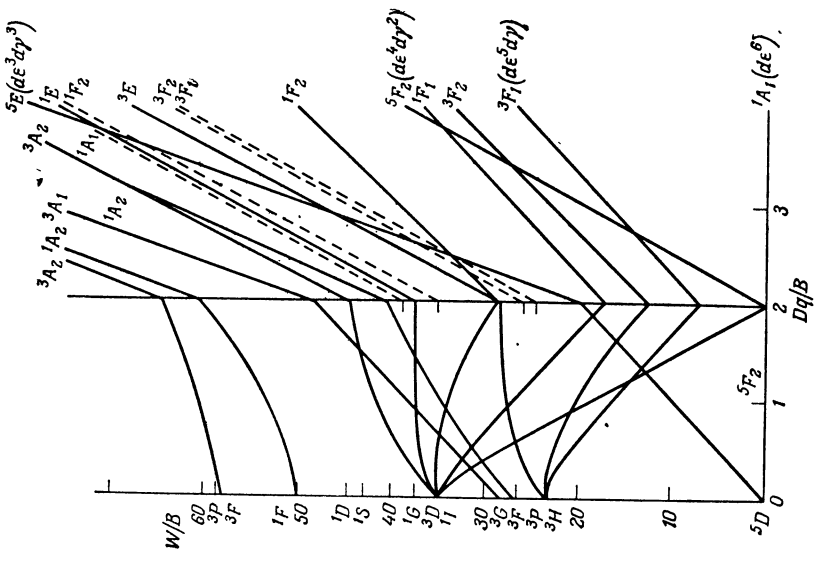
Фиг. 7.11. Расщепление конфигурации  $d^3$  в октаэдрическом поле [8].

${}^4F$ -терм следующей возбужденной конфигурации  $3d^2({}^3F)4s$  расположен на  $W/B=113$ .



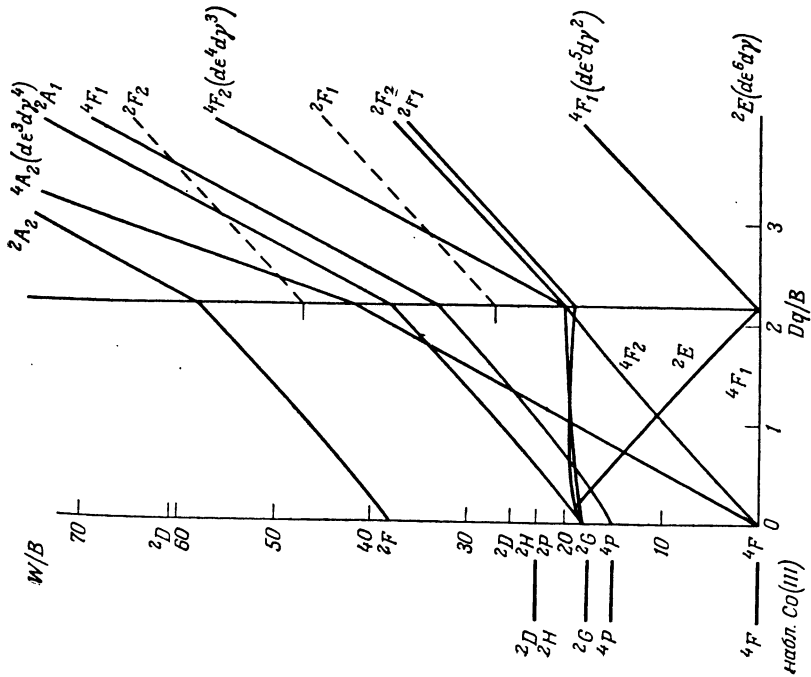
Ф и г. 7.13. Расщепление конфигурации  $d^5$  в октаэдрическом поле [8].

Для свободного иона  $Mn^{2+}$   $C/B=4.48$ ,  $B=860 \text{ см}^{-1}$ . Слева показаны наблюдаемые уровни энергии этого иона. Следующий самый нижний секстетный терм конфигурации  $3d^5(2D)4s$  расположен на  $W/B \approx 73$ .



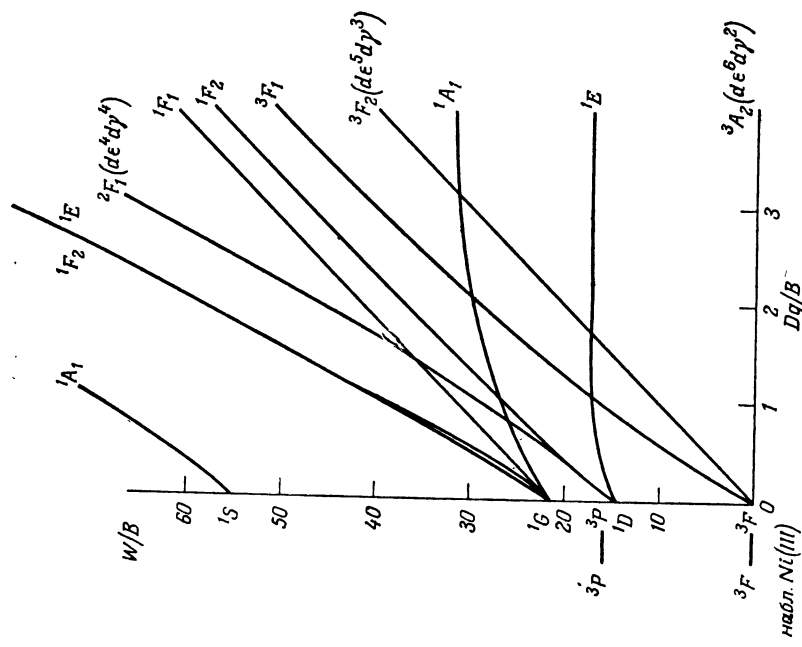
Ф и г. 7.14. Расщепление конфигурации  $d^6$  в октаэдрическом поле [8].

Для свободного иона  $Co^{3+}$   $C/B=4.81$ ,  $B=1065 \text{ см}^{-1}$ .



Фиг. 7.15. Расщепление конфигурации  $d^7$  в октаэдрическом поле [8].

Слева показаны уровни энергии свободного иона  $Co^{2+}$ . Для этого иона  $C/B=4,63$ ,  $B=971 \text{ см}^{-1}$ . Возбужденный уровень  $6D$  конфигурации  $3d^6(3D)4s$  расположен на  $W/B \approx 48$ .



Фиг. 7.16. Расщепление конфигурации  $d^8$  в октаэдрическом поле [8].

Слева показаны наблюдаемые уровни свободного иона  $Ni^{2+}$ . Для этого иона  $C/B=4,71$ ,  $B=1030 \text{ см}^{-1}$ . Уровень  $5F$  конфигурации  $3d^7(4F)4s$  расположен на  $W/B \approx 51$ .

новых дублетов, на фиг. 7.13 нет таких значений ( $Dq/B$ ), при которых в октаэдрическом поле основным стало бы квартетное состояние, хотя в комплексе иона  $Fe^{3+}$  с симметрией  $C_{2v}$  [9] в качестве основного был обнаружен слегка расщепленный квартетный уровень.

ТАБЛИЦА 7.4

Значения параметров кубического ( $Dq$ ) и тригонального ( $v$ ) полей для трехвалентных ионов в кристалле  $Al_2O_3$

Параметры взяты из работы Мак-Клура [10], исключение составляют: а) данные Прайса и Рансмена [13]; б) данные Блумберга, Эйзингера и Гешвинда [14]. В обозначениях фиг. 7.4 для случая одного  $d$ -электрона в поле тригональной симметрии для параметров получаются следующие выражения [см. выражение (7.5)]:  $10Dq = 120B_4 - (140/3)B_4^0$ ,  $v = -9B_2^0 + 80B_4^0$ . Значения параметров  $B$ ,  $C$  для свободного иона взяты из табл. VI работы Мак-Клура [10]. Значения параметра  $\zeta$  для свободного иона взяты из работы Блума и Ватсона [15].

	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$
Ион	$Ti^{3+}$	$V^{3+}$	$Cr^{3+}$	$Mn^{3+}$	$Fe^{3+}$	$Co^{3+}$	$Ni^{3+}$	$Cu^{3+}$
$Dq$ (см $^{-1}$ )	1905	1750 (а)	1815	1947	1650	1830		2100 (б)
$v$ (см $^{-1}$ )	$> 0$	960	1425	1950		720	1000	
$\zeta$ (см $^{-1}$ )	159	219	292	380	486			
$B$ (см $^{-1}$ )		861	918	965	1015	1065	1115	
$C$ (см $^{-1}$ )		3814	4133	4450	4800	5120	5450	
$C/B$		4,43	4,50	4,61	4,73	4,81	4,89	

Оптические спектры ряда трехвалентных ионов в корунде ( $Al_2O_3$ ) были изучены Мак-Клуrom [10] в области температур от 4,2 до 1200 К и интерпретированы на основе теории сильного кристаллического поля или одноэлектронного приближения. Значения параметров кубического и тригонального полей приведены в табл. 7.4. В соответствии с обозначениями фиг. 7.4 (один  $d$ -электрон в поле тригональной симметрии) в качестве величины расщепления в кубическом поле ( $10Dq$ ) взято расстояние между верхним орбитальным дублетом  $\Gamma_3$  или  $E(e)$  и центром тяжести нижнего расщепленного триплета  $\Gamma_5$  или  $A_1(t)$ ,  $E(t)$ . Последние уровни энергии смещаются еще тригональным полем, описываемым оператором  $B_4^0O_4^0$ , так что в обозначениях фиг. 7.4 параметры Мак-Клура равны

$$10Dq = 120B_4 - \frac{140}{3}B_4^0,$$

$$v = -9B_2^0 + 80B_4^0, \quad (7.5)$$

$$v' = \pm \sqrt{2} (3B_2^0 + 20B_4^0),$$

где  $v$ ,  $v'$  — диагональный и недиагональный элементы взаимодействия иона с тригональным полем.

В этом параграфе мы попытались только в общих чертах обрисовать приближение сильного кристаллического поля, а в следующем попробуем сделать то же самое для случая ковалентной связи. Более детальное обсуждение этого вопроса будет проведено в гл. 20 (т. 2). Для получения более полного представления о приближении сильного кристаллического поля (включая сюда и параметры Ракá  $B$ ,  $C$ ; характеризующие энергию взаимного электростатического отталкивания электронов) можно обратиться, например, к книге Гриффита [11]. Для описания магнитных свойств, которые нас главным образом и интересуют, мы широко использовали обзорную статью Оуэна и Торнли [12].

#### § 4. Эффекты образования связи

При рассмотрении эффектов образования связи мы будем пользоваться вещественными волновыми функциями. Для  $d$ -волновых функций центрального иона вещественные функции связаны с состояниями, характеризуемыми значением компоненты углового момента вдоль оси  $z$ , следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{16\pi}{5}\right)^{1/2} |0\rangle &= 3z^2 - r^2 \\ \left(\frac{16\pi}{5}\right)^{1/2} |2^s\rangle &= \left(\frac{8\pi}{5}\right)^{1/2} \{|+2\rangle + |-2\rangle\} = \sqrt{3} (x^2 - y^2) \\ i^{-1} \left(\frac{16\pi}{5}\right)^{1/2} |2^a\rangle &= i^{-1} \left(\frac{8\pi}{5}\right)^{1/2} \{|+2\rangle - |-2\rangle\} = 2\sqrt{3} xy \\ i \left(\frac{16\pi}{5}\right)^{1/2} |1^s\rangle &= i \left(\frac{8\pi}{5}\right)^{1/2} \{|+1\rangle + |-1\rangle\} = 2\sqrt{3} yz \\ - \left(\frac{16\pi}{5}\right)^{1/2} |1^a\rangle &= - \left(\frac{8\pi}{5}\right)^{1/2} \{|+1\rangle - |-1\rangle\} = 2\sqrt{3} zx \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} e_g(7.6) \\ t_{2g} \end{array}$$

При обсуждении орбиталей лигандов комплекса  $XU_6$  мы следуем обозначениям, принятым в гл. 20 (т. 2). Шесть ионов лигандов расположены на одинаковых расстояниях от центра на каждой из осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Цифры 1,4 относятся к лигандам, расположенным на оси  $x$ ; 2,5 — на оси  $y$ ; 3,6 — на оси  $z$ , причем в каждом случае ион с меньшим номером располагается с положительной стороны. Орбитали лигандов, состоящие из  $s$ - и  $p$ -состояний, разделяются на два класса: 1) орбитали  $\sigma$ -связи, максимум плотности заряда которых находится на оси связи; они обычно являются гибридными  $s-p$ -орбиталями, и соответствующие им комбинации принадлежат классу симметрии  $e_g$ .

2) орбитали  $\pi$ -связи, максимум плотности заряда которых располагается вдоль направления, перпендикулярного оси связи; они являются чистыми  $p$ -состояниями и обозначаются  $X$ ,  $Y$  или  $Z$ , где  $X$  — орбиталь, симметричная относительно линии, параллельной оси  $x$ , и т. д.; соответствующие им комбинации принадлежат классу симметрии  $t_{2g}$ .

Правильные комбинации орбиталей центрального иона и лигандов получены в гл. 20 и приведены в табл. 24 (т. 2). Комбинироваться могут только такие орбитали центрального и лигандных ионов, которые принадлежат одному и тому же классу симметрии, поэтому  $e_g$ -орбитали принимают участие в образовании только  $\sigma$ -связи, а  $t_{2g}$ -орбитали — только  $\pi$ -связи. Способ, посредством которого образуются комбинации с правильной симметрией, можно понять из фиг. 7.17 и 7.18, где показаны две  $e_g$ - и одна  $t_{2g}$ -комбинации соответственно. Фазы лигандных орбиталей выбираются таким образом, чтобы они отвечали симметрии орбиталей центрального иона; в соответствии с гл. 20 (т. 2) положительные «лепестки»  $\sigma$ -орбиталей лигандов направлены внутрь, а положительные «лепестки»  $\pi$ -орбиталей расположены в положительном направлении тех осей, которым они параллельны. Правильные знаки в комбинациях могут тогда быть получены из фигур; удвоение амплитуд  $\sigma_3$  и  $\sigma_6$  соответствует амплитуде  $3z^2 - r^2$ , создающей вдоль оси  $z$  протяженность электронного облака, вдвое большую протяженности вдоль осей  $x$  и  $y$ .

В табл. 24 (т. 2) приведены пять молекулярных орбиталей, являющихся линейными комбинациями орбиталей центрального иона и лигандов; две из них имеют симметрию  $e_g$  и три — симметрию  $t_{2g}$ . Последние соответствуют энергии, на  $10Dq$  или  $\Delta$  меньшей, чем первые, причем изменение обозначения свидетельствует о том, что энергетическое расщепление может быть различно по своему происхождению. В чистой модели кристаллического поля энергия обусловлена электростатическим отталкиванием электронов центрального иона и отрицательно заряженных ионов лигандов;  $e_g(d\gamma)$ -орбитали соответствуют более высокой энергии вследствие того, что их волновые функции имеют максимум вдоль осей и более близко подходят к лигандам, чем функции  $t_{2g}(d\epsilon)$ -состояний. Однако попытки вычислить расщепление в кубическом поле исходя из основных принципов квантовой механики, потерпели неудачу, причем результаты получались не всегда даже правильного знака. Ясно, что в величину расщепления значительный вклад дают эффекты перекрытия и образования связи, но хотя эта проблема имеет большой теоретический интерес, величина  $\Delta$  должна, вообще говоря, рассматриваться как параметр, который следует определять из экспериментальных результатов [12].



Для нахождения возможных состояний конфигураций  $d^n$  электроны можно отнести к молекулярным орбиталям симметрии  $e_g$  и  $t_{2g}$  способом, описанным в предыдущем параграфе при рассмотрении случая сильного кристаллического поля, в котором молекулярные орбитали в пределе переходят в чистые состояния центрального иона. Результирующие многоэлектронные состояния характеризуются их спиновой мультиплетностью, симметрией ( $A_2, T_1, T_2$  и т. д.) и одноэлектронными состояниями ( $t_{2g}^3, t_{2g}^2e$  и т. д.), из которых они образованы. Состояния одинакового спина и симметрии могут быть смешаны кулоновским взаимодействием, которое для молекулярных орбиталей, как можно ожидать, будет иметь другую величину. Танабе и Сугано [8] допустили, что параметр Рака  $C$  является тем же самым, что и в свободном ионе; параметр  $B$  для двухвалентных ионов также не изменяется, но для трехвалентных ионов значительно уменьшается по величине ( $\sim 20\%$ ). Были сделаны попытки получить значения этих параметров из оптических спектров поглощения, хотя часто для облегчения анализа (см., в частности, [16]) делались некоторые приближения, например параметр  $B$  полагался равным  $4C$ . Экспериментальные доказательства уменьшения параметров  $B$  и  $C$  в октаэдрических комплексах приведены в табл. 7.5.

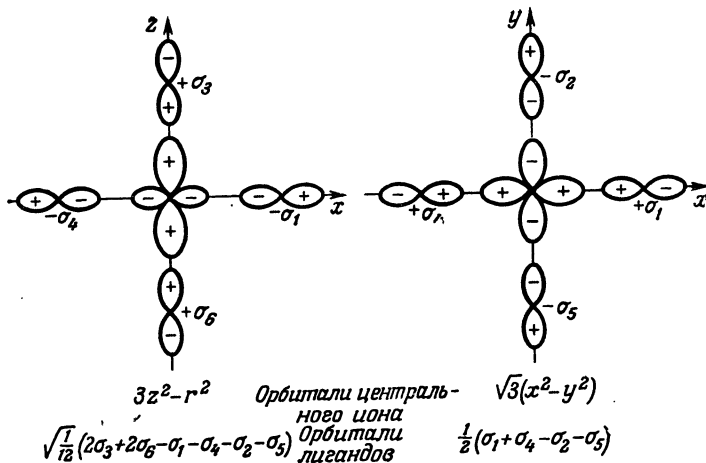
ТАБЛИЦА 7.5

**Значения параметров Рака  $B$  и  $C$  для свободных ионов и уменьшенные значения  $B', C'$  для тех же самых ионов в поле октаэдрической симметрии**

Заметим, что значения параметров  $B, C$  взяты не из того источника, который использовался в табл. 7.3 и 7.4. Эта таблица основана на табл. 5 работы Оуэна и Торнли [12], где приведены ссылки на оригинальные работы.

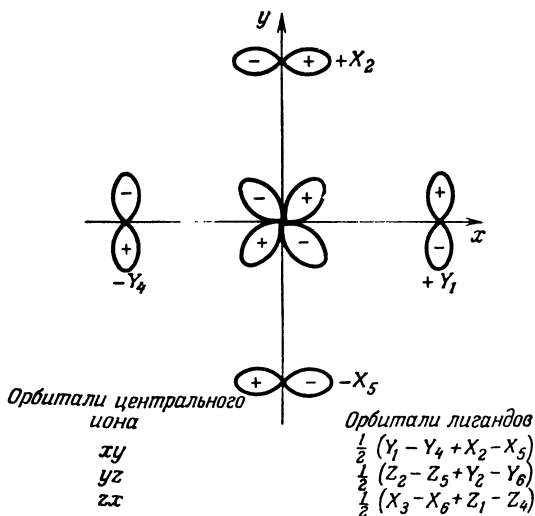
Ион	$V^{2+}$	$Cr^{3+}$	$Mn^{2+}$	$Co^{2+}$	$Ni^{2+}$
$d^n$	$d^3$	$d^3$	$d^5$	$d^7$	$d^8$
$B$ (см $^{-1}$ )	766	830	950	1115	1084
$C$ (см $^{-1}$ )	2855	3430	3325	4366	4831
Основа	MgO	MgO	MgO	MgO	KMgF $_3$
$B'$ (см $^{-1}$ )	550	688	786	845	955
$C$ (см $^{-1}$ )	2475	3095	3210	3803	4234
$B'/B$	0,72	0,83	0,82	0,76	0,88
$C'/C$	0,87	0,90	0,97	0,87	0,88

Использование молекулярных орбиталей приводит к изменениям в матричных элементах ряда других операторов. Матричные элементы углового момента для центрального иона умножаются на коэффициент, который для элементов в пределах



Фиг. 7.17. Схематическое представление орбиталей центрального иона и лигандов с симметрией  $e_g$ , участвующих в образовании  $\sigma$ -связи.

Лигандные орбитали изображены в виде гантелей с одинаковыми "лепестками", но в общем случае они являются гибридными  $s-p$ -орбиталями и "лепестки" их неодинаковы, поэтому запишем  $\sigma = \sigma_s = \sigma_p$ .



Фиг. 7.18. Схематическое изображение орбиталей центрального иона и лигандов с симметрией  $t_{2g}$ , участвующих в образовании  $\pi$ -связи.

Показан только один набор орбиталей, два другие ему аналогичны и могут быть получены перестановкой осей.

$t_2$ -состояний записывается как  $k_{\pi\pi}$  и как  $k_{\sigma\pi}$  — для элементов, связывающих  $t_2$ - и  $e$ -состояния; матричные элементы между  $e$ -состояниями отсутствуют, так что коэффициент  $k_{\sigma\sigma}$  не встречается. Для удобства мы приведем здесь выражения для коэффициентов  $k_{\pi\pi}$  и  $k_{\pi\sigma}$ , даваемые равенствами (20.31) и (20.40) (т. 2):

$$k_{\pi\pi} = 1 - \frac{1}{2} \lambda_t^2 N_t^{-1},$$

$$k_{\pi\sigma} = 1 - \frac{1}{2} \left( \lambda_t^2 + \lambda_{\sigma\rho}^2 + \lambda_{\sigma s}^2 + \lambda_t \lambda_{\sigma\rho} + \lambda_t \lambda_{\sigma s} a \langle p_y | \frac{\partial}{\partial y} | s \rangle \right). \quad (7.7)$$

Подобным же образом матричные элементы спин-орбитальной связи умножаются на соответствующие множители [формулы (20.43) — (20.44)], но имеется некоторая неоднозначность в происхождении изменения матричных элементов (см. дискуссию Маршалла и Стюарта [17]), и часто самый простой выход заключается в том, что параметр спин-орбитального взаимодействия в твердом теле считают уменьшенным по сравнению со свободным ионом, но степень этого уменьшения должна определяться из сравнения с экспериментальными результатами. Можно ожидать, что эффективные параметры спин-орбитального взаимодействия будут различны, когда участвуют только  $t_2$ -электроны и когда появляются матричные элементы между  $t_2$ - и  $e$ -состояниями, но для установления этого различия редко имеется достаточное количество данных.

Наиболее непосредственным доказательством того, что магнитные электроны должны описываться молекулярными волновыми функциями, содержащими орбитали лигандов, является наблюдение сверхтонкой структуры, обусловленной ядерными моментами лигандных ионов. Магнитная сверхтонкая структура каждого лиганда симметрична относительно оси связи и может быть представлена спиновым гамильтонианом (20.47) (т. 2)

$$\mathcal{H}_L = A_{\parallel}^L S_z I_z^L + A_{\perp}^L (S_x I_x^L + S_y I_y^L) \quad (7.8)$$

для лигандов  $L = 3, 6$ , которые лежат вдоль оси  $z$ , с соответствующими выражениями для других лигандов, полученными из (7.8) перестановкой осей. Здесь  $S$  — эффективный спин, используемый в спиновом гамильтониане центрального иона. Магнитная сверхтонкая структура обусловлена несколькими механизмами, наиболее очевидным из которых является простое дипольное взаимодействие между магнитным моментом лигандного ядра и моментом электрона центрального иона. Последний в первом приближении может рассматриваться локализованным в центре, так что это взаимодействие является взаимодействием двух точечных диполей, вклад которого в  $A_{\parallel}^L$  равен  $2A_g$ ,

а вклад в  $A_{\perp}^L$  равен  $-A_d$ , где

$$A_d = g\beta\hbar\gamma_n R^{-3} = g\beta g_n \beta_n R^{-3}, \quad (7.9)$$

а  $R$  есть расстояние между ядрами центрального иона и иона лиганда. В эту формулу необходимо внести некоторые поправки, связанные с несферическим распределением магнитной дипольной плотности на центральном ионе [гл. 20 (т. 2)], но величина их составляет не больше нескольких процентов, и обычно ими пренебрегают. Типичным является такое значение  $A_d$ , которое примесный ион имеет в кристалле  $\text{KMgF}_3$ ; оно равно  $3,1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  для  $g = 2$ . Это единственное взаимодействие, вклад которого в лигандную сверхтонкую структуру может быть точно вычислен; он имеет место как в случае, когда магнитные электроны занимают молекулярные орбитали, так и в случае, когда орбитали являются чистыми орбиталями центрального иона.

Часть лигандного сверхтонкого взаимодействия, обусловленная тем, что магнитные электроны занимают молекулярные орбитали, содержащие орбитали лигандов, является значительно более сложной, ее вычисление описано в гл. 20 (т. 2), и здесь мы приведем только полученные результаты. Компоненты гамма-тонкиана сверхтонкого взаимодействия, используемые обычно для анализа лигандной сверхтонкой структуры, состоят из следующих слагаемых:

$$\begin{aligned} A_{\parallel}^L &= (A_s)_{\parallel} + 2A_d + (A_p)_{\parallel} + (\delta A_s)_{\parallel} + (\delta A_p)_{\parallel}, \\ A_{\perp}^L &= (A_s)_{\perp} - A_d + (A_p)_{\perp} + (\delta A_s)_{\perp} + (\delta A_p)_{\perp}. \end{aligned} \quad (7.10)$$

Здесь главные члены (кроме  $A_d$ ) обусловлены  $s$ - и  $p$ -функциями лигандных ионов в предположении, что основным состоянием комплекса является состояние, образованное молекулярными орбиталями без какой-либо примеси за счет спин-орбитальной связи возбужденных состояний; поправочные члены типа  $\delta A$  возникают именно в результате такого примешивания и обычно малы. Для ионов с конфигурациями  $d^3$ ,  $d^5$ ,  $d^8$ , у которых основным термом является орбитальный синглет, имеют место соотношения  $(A_s)_{\parallel} = (A_s)_{\perp}$  и  $(A_p)_{\parallel} = -2(A_p)_{\perp} = 2A_p$ . Если поправочные члены пренебрежимо малы (или оценены), то с использованием вычисленного значения параметра  $A_d$  по экспериментально измеренным константам  $A_{\parallel}^L$  и  $A_{\perp}^L$  могут быть найдены величины слагаемых  $A_s$  и  $A_p$ . Затем результаты могут быть связаны со «спиновыми плотностями», определяемыми равенствами (20.51) (т. 2):

$$f_{\sigma s} = \frac{1}{3} \lambda_{\sigma s}^2 N_{\sigma}^{-1}, \quad f_{\sigma p} = \frac{1}{3} \lambda_{\sigma p}^2 N_{\sigma}^{-1}, \quad f_t = \frac{1}{4} \lambda_t^2 N_t^{-1}, \quad (7.11)$$

если использовать еще выражения для параметров сверхтонкой структуры

$$\begin{aligned}
 a_s &= \frac{16\pi}{3} \beta \hbar \gamma_n |\psi_s(0)|^2 = \frac{16\pi}{3} \beta \beta_n g_n |\psi_s(0)|^2, \\
 a_p &= \frac{4}{5} \beta \hbar \gamma_n \langle r^{-3} \rangle_p = \frac{4}{5} \beta \beta_n g_n \langle r^{-3} \rangle_p.
 \end{aligned}
 \tag{7.12}$$

Поскольку мы будем иметь дело главным образом с ионами фтора, приведем здесь константы сверхтонкой структуры, вычисленные Шалменом и Сугано [18] для 2s- и 2p-состояний иона  $^{19}\text{F}^- (I = 1/2)$ :

$$\begin{aligned}
 a_{2s} &= 1,503 \text{ см}^{-1} = 34,96 \text{ ГГц}, \\
 a_{2p} &= 0,0439 \text{ см}^{-1} = 1,316 \text{ ГГц}.
 \end{aligned}$$

Для ионов с конфигурациями  $d^3$ ,  $d^5$ ,  $d^8$ , основное орбитальное состояние которых является синглетом, имеем

$$A_s = \frac{f_s}{2S} a_s, \quad A_\sigma = \frac{f_\sigma}{2S} a_p, \quad A_\pi = \frac{A_p}{2S} a_p, \tag{7.13}$$

где  $S$  — истинный спин основного состояния центрального иона, а величина  $A_p$  связана с определенными выше параметрами следующими соотношениями:

$$d^3, A_p = -A_\pi, \quad d^5, A_p = A_\sigma - A_\pi, \quad d^8, A_p = A_\sigma. \tag{7.14}$$

Здесь отрицательный знак, с которым появляется параметр  $A_\pi$ , отражает тот факт, что магнитное поле на ядре, создаваемое электроном на  $p_\pi$ -орбиталях, направлено противоположно магнитному полю, создаваемому электроном на  $p_\sigma$ -орбиталях. Для конфигурации  $d^3$  отличен от нуля только параметр  $A_\pi$ , поскольку все электроны находятся на  $t_{2g}$ -орбиталях; для конфигурации  $d^8$ , наоборот, появляется только параметр  $A_\sigma$ , так как две дырки находятся в  $\sigma$ -связывающих  $e_g$ -состояниях, в то время как для конфигурации  $d^5$  в выражении для  $A_p$  присутствуют как параметр  $A_\sigma$ , так и параметр  $A_\pi$ , поскольку на каждой орбитали находится по одному электрону.

Для ионов, в которых основное состояние не является орбитальным синглетом, вычисления значительно более сложны; соответствующий пример (для иона с конфигурацией  $d^7$ ) приводится в гл. 20 (т. 2). Существенное отличие от предыдущего случая заключается в том, что теперь величина  $(A_p)_\parallel$  не равна  $-2(A_p)_\perp$ , а каждая из них содержит параметры  $f_\sigma$  и  $f_t$  в различных пропорциях, так что в принципе становится невозможным определить их по отдельности, если связь между величинами  $(A_s)_\parallel$  и  $(A_s)_\perp$  известна.

### § 5. Электронный спиновый гамильтониан

В предыдущих параграфах мы рассмотрели взаимодействие магнитных ионов с лигандами. В основном это взаимодействие содержало орбитальные моменты магнитных электронов, а электронный спин принимался во внимание только тогда, когда необходимо было удовлетворить требованиям принципа Паули. Теперь мы учтем взаимодействия, содержащие спин электрона, и продвинем теорию на ступень дальше главным образом для того, чтобы получить электронный «спиновый гамильтониан», описывающий поведение основной группы электронных уровней, в пределах которой наблюдается парамагнитный резонанс. Таким образом мы вернемся к приближению «промежуточного поля лигандов» в предположении справедливости приближения  $LS$ -связи; соединения, для которых требуется приближение «сильного поля лигандов», рассматриваются в гл. 8. Общие формулы можно легко получить только для ионов, у которых кубическое кристаллическое поле приводит к образованию синглетного основного орбитального состояния, а эффективный спин  $\tilde{S}$  в спиновом гамильтониане в общем случае совпадает с истинным спином, что устраняет необходимость различать  $\tilde{S}$  и  $S$ . Случай, когда орбитальное основное состояние не является синглетом, является более сложным и обсуждается в последующих параграфах, где рассматриваются экспериментальные результаты для каждого иона.

Мы намерены учитывать следующие взаимодействия:

а) спин-орбитальное взаимодействие

$$\mathcal{H}_{SO} = \sum_i \zeta_i (\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i) = \lambda (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}), \quad (7.15)$$

где для параметра  $\lambda = \pm \zeta/2S$ , согласно равенству (7.3), знак плюс требуется в случае оболочки, заполненной менее чем наполовину, и знак минус — в случае оболочки, заполненной более чем наполовину;

б) спин-спиновое взаимодействие [§ 5 гл. 16 (т. 2) или (1.104), (1.105)] в виде

$$\mathcal{H}_{SS} = -\rho \left\{ (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})^2 + \frac{1}{2} (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) - \frac{1}{3} L(L+1)S(S+1) \right\}, \quad (7.16)$$

используемом в случае пригодности приближения  $LS$ -связи.

в) электронное зеemanовское взаимодействие

$$\mathcal{H}_Z = \beta \sum_i \mathbf{H} \cdot (\mathbf{l}_i + g_s \mathbf{s}_i) = \beta \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + g_s \mathbf{S}). \quad (7.17)$$

Все эти взаимодействия малы по сравнению с величиной расщепления уровней энергии иона в кубическом поле лигандов,

Т А Б Л И Ц А 7.6

Значения средних степеней радиуса ( $\langle r^{-3} \rangle$ ,  $\langle r^2 \rangle$ ,  $\langle r^4 \rangle$ ) и параметров спин-орбитального ( $\lambda$ ) и спин-спинового ( $\rho$ ) взаимодействий свободных ионов 3d-группы

Средние степени радиуса ( $\langle r^n \rangle$ ) вычислены из таблиц, представленных Бернсом [20], Фрименом и Ватсоном [21] и Таккером [22]. Вычисленные значения  $\lambda$  взяты из работ Блума и Ватсона [15] и Дунна [23]. Экспериментальные значения  $\lambda$  получены в предположении, что полное расщепление мультиплета в свободном ионе равно  $\lambda S(2L+1)$  без каких-либо поправок. Вычисленные значения  $\rho$  взяты из работы Ватсона и Блума [19].

Ион	$\langle r^{-3} \rangle$ , ат. ед.	$\langle r^2 \rangle$ , ат. ед.	$\langle r^4 \rangle$ , ат. ед.	$\lambda$ (выч.), см <sup>-1</sup>	$\lambda$ (эксп.), см <sup>-1</sup>	$\rho$ , см <sup>-1</sup>	
3d <sup>1</sup> <sup>2</sup> D	Sc <sup>2+</sup>			86	79		
	Ti <sup>3+</sup>	2,552	1,893	7,071	159	154	
	V <sup>4+</sup>	3,684	1,377	3,593	255	248	
3d <sup>2</sup> <sup>3</sup> F	Sc <sup>+</sup>					35	
	Ti <sup>2+</sup>	2,133	2,447	13,17	61	60	0,16
	V <sup>3+</sup>	3,217	1,643	5,447	106	104	0,26
	Cr <sup>4+</sup>	4,484	1,227	2,906	163	164	
3d <sup>3</sup> <sup>4</sup> F	Ti <sup>+</sup>	1,706	3,508	31,62		29	
	V <sup>2+</sup>	2,748	2,070	9,605	57	55	0,11
	Cr <sup>3+</sup>	3,959	1,447	4,297	91	91	0,17
	Mn <sup>4+</sup>	5,361	1,104	2,389	135	134	
3d <sup>4</sup> <sup>5</sup> D	V <sup>+</sup>	2,289	2,819	20,71		34	
	Cr <sup>2+</sup>	3,451	1,781	7,211	59	58	0,12
	Mn <sup>3+</sup>	4,790	1,286	3,446	87	88	0,18
	Fe <sup>4+</sup>	6,332	1,000	1,986	125	129	0,25
3d <sup>5</sup> <sup>6</sup> S	Cr <sup>+</sup>	2,968	2,319	14,14			
	Mn <sup>2+</sup>	4,250	1,548	5,513			
	Fe <sup>3+</sup>	5,724	1,150	2,789			
	Co <sup>4+</sup>	7,421	0,9080	1,659			
3d <sup>6</sup> <sup>5</sup> D	Mn <sup>+</sup>	3,683	2,026	10,87	-64	-64	
	Fe <sup>2+</sup>	5,081	1,393	4,496	-114	-103	0,18
	Co <sup>3+</sup>	6,699	1,049	2,342	(-145)		
	Ni <sup>4+</sup>	8,552	0,8371	1,423	(-197)		
3d <sup>7</sup> <sup>4</sup> F	Fe <sup>+</sup>		1,774	8,385	-115	-119	
	Co <sup>2+</sup>	6,035	1,251	3,655	-189	-178	0,24
	Ni <sup>3+</sup>	7,790	0,9582	1,971	(-272)		
	Cu <sup>4+</sup>	9,814	0,7719	1,221	(-320)		
3d <sup>8</sup> <sup>3</sup> F	Co <sup>+</sup>	5,388	1,576	6,637	-228	-228	
	Ni <sup>2+</sup>	7,094	1,130	3,003	-343	-324	0,53
	Cu <sup>3+</sup>	9,018	0,8763	1,662	(-438)		
3d <sup>9</sup> <sup>2</sup> D	Ni <sup>+</sup>		1,401	5,264	-605		
	Cu <sup>2+</sup>	8,252	1,028	2,498	-830	-830	

которая по порядку составляет  $10^4$  см<sup>-1</sup>. Значения параметра  $\zeta$ , приведенные для свободных ионов в табл. 7.3 и 7.4, лежат в пределах от  $10^2$  до  $10^3$  см<sup>-1</sup>. Значения  $\lambda$  и других параметров для ионов  $3d$ -группы приведены в табл. 7.6. Спин-спиновые взаимодействия по порядку величины составляют 1 см<sup>-1</sup>; в табл. 7.6 приведены значения константы  $\rho$  для некоторых ионов (отметим, что эффекты спин-орбитальной связи высокого порядка могут дать вклады, сравнимые с  $\rho$  [19]). Электронное зеемановское взаимодействие в поле  $10^3$  Э по порядку величины составляет 1 см<sup>-1</sup>.

ТАБЛИЦА 7.7

Значения параметра спин-орбитальной связи: а)  $\lambda$  для свободного иона (из правила интервалов Ланде), б)  $\lambda'$  для иона в октаэдрическом комплексе, вычисленные из измеренных методом парамагнитного резонанса  $g$ -факторов с использованием соотношения  $g = g_s - 8\lambda'/\Delta$  и экспериментального значения  $\Delta$ -расщепления в кубическом поле

Данные взяты из табл. 4 работы Оуэна и Торнли [12], где приведены ссылки на оригинальные источники.

Ион	Лиганд	$\lambda$ (своб. ион), см <sup>-1</sup>	$\lambda'$ (комплекс), см <sup>-1</sup>	$\lambda'/\lambda$
Cr <sup>3+</sup> , $3d^3$	H <sub>2</sub> O в хромовых квасцах	91	57	0,63
Cr <sup>3+</sup> , $3d^3$	O <sup>2-</sup> в MgO	91	46	0,51
V <sup>2+</sup> , $3d^3$	O <sup>2-</sup> в MgO	55,5	36	0,65
Ni <sup>2+</sup> , $3d^8$	H <sub>2</sub> O в туттоновой соли	-324	-270	0,83
Ni <sup>2+</sup> , $3d^8$	F <sup>-</sup> в KMgF <sub>3</sub>	-324	-258	0,79
Ni <sup>2+</sup> , $3d^8$	O <sup>2-</sup> в MgO	-324	-242	0,75

Как указывалось в § 4 этой главы, у нас нет основания ожидать, что эффективные значения параметров этих взаимодействий для магнитного иона в комплексе будут такими же по величине, как и для свободного иона. Экспериментальное доказательство уменьшения эффективного значения параметра спин-орбитального взаимодействия  $\lambda'$  дано в табл. 7.7, взятой из работы Оуэна и Торнли [12], в которой содержится подробное обсуждение этого вопроса. Эффективное значение параметра  $\lambda'$  зависит от того, рассматриваем ли мы матричные элементы только между  $\sigma$ -орбиталями и  $\pi$ -орбиталями или интересуемся перекрестными элементами между  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбиталями. Кроме того, в комплексах с симметрией ниже кубической константа  $\lambda'$  может быть и анизотропной. Образование связи будет оказывать влияние также и на спин-спиновое взаимодействие за счет изменения распределения электронной намагниченности, но это взаимодействие имеет значение лишь в столь малом



числе случаев, что такие эффекты мы не будем принимать во внимание. Более существенной является модификация эффективного орбитального момента, которую в случае октаэдрической (или кубической) симметрии можно учесть, заменяя уравнение (7.17) на

$$\mathcal{H}_Z = \beta \mathbf{H} \cdot (k\mathbf{L} + g_s\mathbf{S}), \quad (7.18)$$

где  $k \leq 1$ . Величина множителя  $k$  опять зависит от того, имеем ли мы дело с  $\sigma$ - или  $\pi$ -орбиталями, и в комплексах с симметрией ниже кубической он может быть анизотропным.

Дальнейшее усложнение интерпретации результатов экспериментов по магнитному резонансу, заключающееся в заметном уменьшении величин  $\lambda$  и  $k$ , может быть обусловлено динамическим эффектом Яна — Теллера [гл. 21 (т. 2)].

### Синглетное орбитальное основное состояние

Сформулируем кратко результаты учета этих взаимодействий при рассмотрении случая синглетного орбитального основного состояния; полное обсуждение вопроса будет проведено в гл. 19 (т. 2).

Для такого орбитального синглетного состояния все диагональные элементы орбитального углового момента равны нулю, что можно записать в виде (§ 7 гл. 11)

$$\langle 0 | L_p | 0 \rangle = 0, \quad (7.19)$$

где  $|0\rangle$  является синглетным орбитальным состоянием, а  $p = x, y, z$ . Однако для таких взаимодействий, как спин-спиновое, которое можно записать в форме [формула (19.6)]

$$\mathcal{H}_{ss} = -\rho \sum_{p,q} \left\{ \frac{1}{2} (L_p L_q + L_q L_p) - \frac{1}{3} L(L+1) \delta_{pq} \right\} S_p S_q, \quad (7.20)$$

где  $p, q = x, y, z$ , мы встретим квадратичные комбинации компонент орбитального углового момента, матричные элементы которых можно представить в виде [(19.15)]

$$\frac{1}{2} \langle 0 | L_p L_q + L_q L_p | 0 \rangle - \frac{1}{3} L(L+1) \delta_{pq} = l_{pq}. \quad (7.21)$$

Этим соотношением охватываются все диагональные члены, содержащие орбитальный момент, так что в первом порядке теории возмущений мы имеем  $g_s \beta (\mathbf{H} \cdot \mathbf{S}) = g_s \beta H_p S_p$  для зеемановского взаимодействия и  $-\rho l_{pq} S_p S_q$  для спин-спинового взаимодействия. Это означает, что в таком приближении  $g$ -фактор равен «чисто спиновому» значению, но при  $S \geq 1$  уровни энергии в нулевом магнитном поле могут быть расщеплены спин-спиновым взаимодействием электронов. Последнее отлично от нуля только тогда, когда распределение спиновой намагничен-

ности (определяемое геометрической «формой» квадрата орбитальной волновой функции) является некубическим, так что собственная энергия намагничения зависит от ориентации спина по отношению к его анизотропному распределению в пространстве.

Теперь рассмотрим эффекты второго порядка, обусловленные матричными элементами орбитального углового момента между основным и возбужденными орбитальными состояниями. Их влияние на мультиплет спиновых состояний основного орбитального уровня можно записать в виде

$$-\lambda \{ \lambda \Lambda_{pq} + \rho (\Lambda'_{pq} + \Lambda'_{qp}) \} S_p S_q, \quad (7.22)$$

$$-2\lambda\beta \Lambda_{pq} H_p S_q, \quad (7.23)$$

где

$$\Lambda_{pq} = \Lambda_{qp} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | L_p | n \rangle \langle n | L_q | 0 \rangle}{W_n - W_0} \quad (7.24)$$

и

$$\Lambda'_{pq} = -\frac{1}{2} i \sum_{t,r} \varepsilon_{ptr} \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | L_r | n \rangle \langle n | L_q L_t + L_t L_q | 0 \rangle}{W_n - W_0} \quad (7.25)$$

являются тензорными величинами, образованными из матричных элементов оператора  $L$ , связывающих основное орбитальное состояние  $|0\rangle$  энергии  $W_0$  с возбужденными орбитальными состояниями  $|n\rangle$  с энергиями  $W_n$ . Из выражения (7.24) видно, что  $\Lambda_{pq}$  является симметричным тензором; можно показать [§ 2 гл. 19 (т. 2)], что тензор  $\Lambda'_{pq}$  также симметричен, если симметрия лигандного комплекса не ниже ромбической. Первый член оператора (7.22), пропорциональный  $\lambda^2$ , возникает при взаимодействии недиагональных элементов спин-орбитального взаимодействия, второй образуется из перекрестного члена спин-орбитальной связи и спин-спинового взаимодействия. По существу они возникают вследствие изменения во втором порядке характера намагниченности основного состояния, приводящего к изменению собственной энергии намагничения в зависимости от вектора намагниченности. Появление оператора (7.23) обязано перекрестным членам спин-орбитальной связи и зеемановского взаимодействия и отражает тот факт, что имеет место вклад второго порядка, который не равен точно нулю.

Объединяя вместе эффекты первого и второго порядков, получаем для эффективного спинового гамильтониана выражение

$$\mathcal{H} = \{ -\lambda^2 \Lambda_{pq} - \rho l_{pq} - \rho \lambda (\Lambda'_{pq} + \Lambda'_{qp}) \} S_p S_q + \quad (7.26)$$

$$+ \beta \{ \delta_{pq} g_s - \lambda \Lambda_{pq} \} H_p S_q, \quad (7.27)$$

где перекрестным членом, содержащим произведение  $\rho\lambda$ , можно вообще пренебречь. [Следует указать что (§ 10 этой главы)

вклады третьего порядка в эффективное спин-спиновое взаимодействие не всегда могут быть пренебрежимо малыми.] В обозначениях гл. 3 мы можем сейчас представить эффективный спиновый гамильтониан в виде

$$\mathcal{H} = (\mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}) + \beta (\mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}), \quad (7.28)$$

где первый член приводит к возникновению «тонкой структуры» спектров парамагнитного резонанса, а второй содержит  $g$ -факторы, которые отличаются от чисто спинового значения и в общем случае могут быть анизотропными. При вычислениях, основанных на выражениях (7.26) и (7.27), мы должны помнить, что величины  $\lambda$ ,  $\Lambda_{pq}$ ,  $\Lambda'_{pq}$  при наличии эффектов образования связи могут быть существенно изменены.

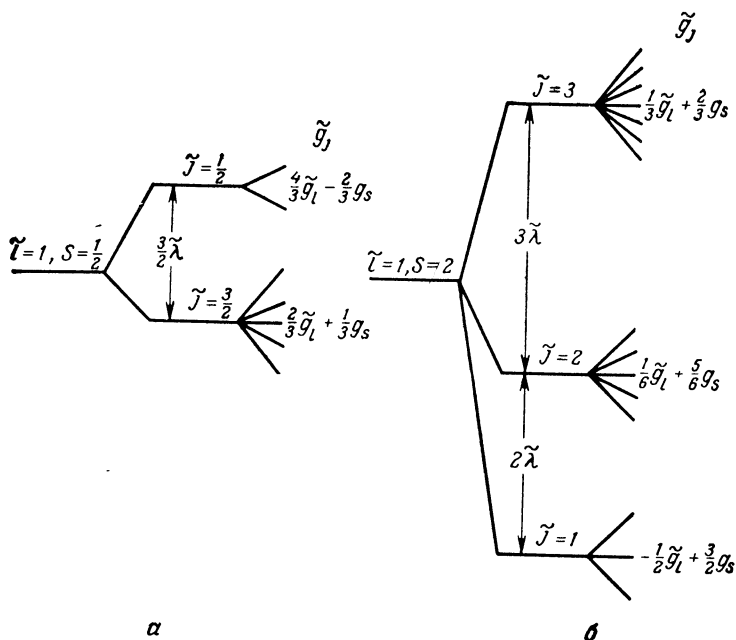
#### *Дублетное орбитальное основное состояние*

Как видно из фиг. 7.3 и 7.4, для иона в  $D$ -состоянии в кубическом поле орбитальный уровень расщепляется на триплет и дублет, причем в ряде случаев последний является основным. Дублет характерен тем, что матричные элементы орбитального углового момента между его двумя компонентами отсутствуют и диагональные элементы также равны нулю. В поле лигандов тетрагональной, ромбической или более низкой симметрии дублет расщепляется на два синглета, расстояние между которыми при обычных температурах, как правило, велико по сравнению с  $kT$ . Эффективный спиновый гамильтониан для нижнего орбитального синглета можно получить так же, как в предыдущем разделе, а энергетические знаменатели выражений (7.24) и (7.25) будут определяться главным образом расщеплением в кубическом поле.

В кубическом или тригональном поле две компоненты орбитального дублета не расщепляются. Однако искажения более низкой симметрии расщепляют их, приводя к тому, что одно состояние будет обладать более низкой энергией, а, согласно теореме Яна — Теллера [6], такое искажение может происходить самопроизвольно. Это, как и выше, приводит к синглетному основному орбитальному состоянию, но если окажется, что существует несколько искажений, приводящих к одному и тому же изменению энергии, система между ними может начать резонировать, и возникнут интересные явления, называемые динамическими эффектами Яна — Теллера, которые обсуждаются в гл. 21 (т. 2).

#### *Триплетные орбитальные основные состояния*

Если кубическое поле лигандов имеет соответствующий знак, то основным орбитальным уровнем может оказаться триплет, который может быть либо триплетом  $\Gamma_5$  для иона в  $D$ -состоянии, либо триплетом  $\Gamma_4$  для иона в  $F$ -состоянии. Если поле ли-

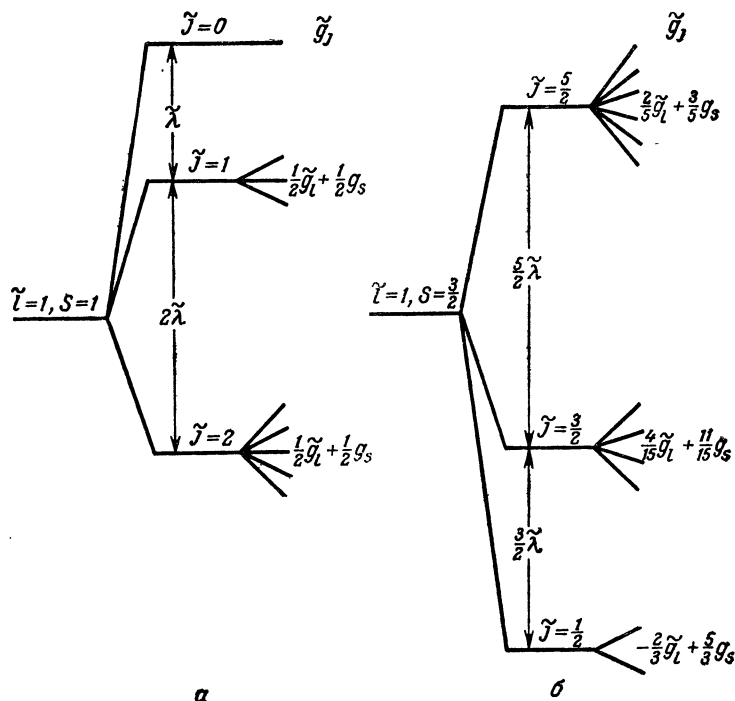


Фиг. 7.19. Расщепление орбитального триплета иона, имеющего в качестве основного терм  $D$  и находящегося в кубическом поле.

Показано расщепление уровней: а)  $\tilde{l}=1, S=1/2$ , б)  $\tilde{l}=1, S=2$  под действием спин-орбитальной связи [равенство (7.29)] и внешнего магнитного поля в первом порядке [равенство (7.31)]. В случае а константа  $\tilde{\lambda}$  предполагается отрицательной (соответствующая конфигурации  $d^1$  в октаэдрическом поле); в случае б константа  $\tilde{\lambda}$  предполагается положительной (соответствующая конфигурации  $d^6$  в октаэдрическом поле). С обращенными уровнями энергии диаграммы соответствуют: а — конфигурации  $d^9$  в тетраэдрическом поле, б — конфигурации  $d^4$  в тетраэдрическом поле.

гандов имеет еще и аксиальную компоненту (тетрагональную или тригональную), то триплет расщепляется на дублет и синглет в соответствии с фиг. 7.5 и 7.6; при наличии более низкой симметрии вырождение полностью снимается. Очевидно, эффект Яна — Теллера, как следует из обсуждения § 9—12 гл. 21 (т. 2), может радикально изменить картину. В частности, он может вызвать статическое искажение; но в некоторых случаях спин-орбитальная связь создает настолько большие расщепления энергетических уровней, что оказывается в состоянии стабилизировать систему против таких искажений, хотя частичное замораживание орбитального момента все еще может иметь место (при заметном уменьшении параметра спин-орбитальной связи, а также при любом искажении тригональной симметрии).

В случае кубической симметрии, если описывать орбитальный триплет фиктивным угловым моментом  $\tilde{l} = 1$ , то под влия-



Фиг. 7.20. Расщепление орбитального триплета иона, имеющего в качестве основного терм  $F$  и находящегося в кубическом поле.

Показано расщепление уровней; а)  $\tilde{I}=1$ ,  $S=1$ , б)  $\tilde{I}=1$ ,  $S=3/2$  под действием спин-орбитальной связи [равенство (7.29)] и внешнего магнитного поля в первом порядке [равенство (7.31)]. В случае а константа  $\tilde{\lambda}$  предполагается отрицательной (соответствуя конфигурации  $d^2$  в октаэдрическом поле); в случае б константа  $\tilde{\lambda}$  предполагается положительной (соответствуя конфигурации  $d^1$  в октаэдрическом поле). Обращенные диаграммы соответствуют: а — конфигурации  $d^3$  в тетраэдрическом поле, б — конфигурации  $d^3$  в тетраэдрическом поле.

нием спин-орбитальной связи мультиплет  $(2\tilde{I} + 1)(2S + 1) = 3(2S + 1)$  состояний расщепляется в серию уровней, характеризующихся значением полного фиктивного момента  $\tilde{J} = S + 1$ ,  $S$ ,  $|S - 1|$ , как показано на фиг. 7.19, 7.20. Энергетические интервалы между уровнями такие же, как при воздействии эффективного спин-орбитального взаимодействия вида

$$\mathcal{H}'_{SO} = \tilde{\lambda} (\tilde{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{S}), \quad (7.29)$$

и подчиняются правилу интервалов

$$W(\tilde{J}) = \frac{1}{2} \tilde{\lambda} \{ \tilde{J}(\tilde{J} + 1) - \tilde{I}(\tilde{I} + 1) - S(S + 1) \}. \quad (7.30)$$

В первом порядке теории возмущений взаимодействие с внешним магнитным полем приводит к расщеплению этих уровней, описываемому оператором

$$\mathcal{H}'_Z = \tilde{g}_J \beta (\mathbf{H} \cdot \tilde{\mathbf{J}}), \quad (7.31)$$

где

$$\tilde{g}_J = \frac{1}{2} (\tilde{g}_l + g_s) + \frac{\tilde{l}(\tilde{l} + 1) - S(S + 1)}{2\tilde{J}(\tilde{J} + 1)} (\tilde{g}_l - g_s) \quad (7.32)$$

а через  $\tilde{g}_l$  обозначен эффективный орбитальный  $g$ -фактор.

Фиктивный орбитальный момент  $\tilde{l}$  как в выражении (7.30), так и в выражении (7.32), конечно, равен 1.

Фиктивный угловой момент  $\tilde{\mathbf{J}}$  был здесь введен способом, который демонстрирует его сходство с истинным полным угловым моментом  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ , используемым в обычной атомной теории. Этот момент является примером фиктивного спина  $\tilde{S}$ , используемого в эффективном спиновом гамильтониане; ясно, что он, вообще говоря, не совпадает с истинным спином  $S$ , а  $g_J$ -фактор, определяемый равенством (7.32), за исключением отдельных случаев, не имеет ничего общего с его чисто спиновым значением.

Приведенная выше простая картина должна быть модифицирована, с тем чтобы учесть ряд эффектов.

1) Для синглетных орбитальных уровней эффекты второго порядка, включающие через спин-орбитальное взаимодействие возбужденные орбитальные состояния, изменяют эффективное значение  $\tilde{g}_J$ -фактора (хотя он остается изотропным); вместе со спин-спиновым взаимодействием они также приводят к небольшим расщеплениям уровней с  $J \geq 2$  в соответствии с теоретико-групповыми требованиями кубической симметрии.

2) При наличии небольших отклонений от кубической симметрии  $\tilde{g}_J$ -факторы становятся анизотропными и, кроме того, мультиплеты, для которых  $J \geq 1$ , расщепляются, но мультиплеты с  $J = 1/2$  остаются вырожденными в соответствии с требованием теоремы Крамерса. Если взаимодействие с полем лигандов, симметрия которого ниже кубической, мало по сравнению со спин-орбитальным взаимодействием, то действие поля низкой симметрии может быть учтено введением спиновых операторов вида  $\sum_{k,q} O_k^q$ , действующих в пределах состояний каждого мультиплета с данным  $J$ . Для  $J = 1$  или  $J = 3/2$  достаточно операторов только с  $k = 2$ , но для больших значений  $J$  потребуются операторы и с  $k = 4$ .

3) Если отклонения от кубической симметрии приводят к взаимодействию с полем лигандов, сравнимому по величине с параметром спин-орбитального взаимодействия, то для полу-

чения уровней энергии должны быть диагонализированы матрицы, включающие как взаимодействие с полем лигандов, так и спин-орбитальную связь; затем в первом порядке может быть рассмотрен эффект Зеемана. В этом случае, модификации также обусловлены матричными элементами спин-орбитальной связи с возбужденными состояниями и спин-спиновым взаимодействием.

4) Если взаимодействие с некубическим полем лигандов много больше, чем спин-орбитальная связь, то в первую очередь рассматриваются расщепления орбитальных уровней, как это сделано на фиг. 7.3—7.6, а уже затем учитываются другие взаимодействия (спин-орбитальная связь, спин-спиновое и зеемановское взаимодействия).

5) Статическая модель может быть вообще неприменима вследствие наличия эффекта Яна — Теллера.

Очевидно, что на этой стадии невозможно дать полезные общие формулы, а результаты для отдельных ионов будут представлены в § 8—16 данной главы, где обсуждаются также и эффекты образования связи. Исключение может быть сделано для ионов с нечетным числом электронов, когда в качестве основного уровня окажется крамерсов дублет, поведение которого может быть описано спиновым гамильтонианом (с фиктивным спином  $\tilde{S} = 1/2$ )

$$\mathcal{H} = \beta (\mathbf{H} \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \tilde{\mathbf{S}}), \quad (7.33)$$

где вдоль главной оси получаем значение

$$g_p = 2 \langle |(\tilde{g}_l)_p \tilde{l}_p + g_s S_p| \rangle, \quad (7.33a)$$

вычисленное на двух состояниях дублета. Здесь обозначение  $(\tilde{g}_l)_p$  указывает на то, что эффективный орбитальный  $\tilde{g}_l$ -фактор также может быть анизотропным.

## § 6. Магнитное сверхтонкое взаимодействие

Магнитное сверхтонкое взаимодействие часто представляют как взаимодействие между ядерным магнитным моментом  $\mu_I$  и магнитным полем  $\mathbf{H}_e$  на ядре, создаваемым магнитными электронами; с таким же успехом оно может рассматриваться как взаимодействие между распределенным электронным магнитным моментом  $\mu_e$  и средним магнитным полем  $\mathbf{H}_n$ , создаваемым дипольным моментом ядра. Таким образом, имеем

$$\mathcal{H}_n^{\text{МАГН}} = -(\mu_I \cdot \mathbf{H}_e) = -(\mu_e \cdot \mathbf{H}_n), \quad (7.34a)$$

здесь определения  $\mathbf{H}_e$ ,  $\mathbf{H}_n$  являются гораздо более общими, чем в уравнениях (1.28), (1.30), поскольку наряду с постоянными вкладками в них содержатся и прецессирующие компоненты. Для свободного иона можно записать  $\boldsymbol{\mu}_I = g_n \beta_n \mathbf{I}$ , а  $\mathbf{H}_e = = -(A/g_n \beta_n) \mathbf{J}$ , так что равенство (7.34а) принимает вид

$$\mathcal{H}_n^{\text{магн}} = A(\mathbf{J} \cdot \mathbf{I}). \quad (7.34б)$$

Видно, что для положительных значений отношения  $(A/g_n)$  поле  $\mathbf{H}_e$  направлено противоположно вектору  $\mathbf{J}$ ; вследствие отрицательного знака заряда электрона это означает, что направление поля  $\mathbf{H}_e$  совпадает с направлением электронной намагниченности.

В приближении слабого поля лигандов, которое применимо в случае  $4f$ -,  $5f$ -ионов, магнитное сверхтонкое взаимодействие вводится в форме (7.34б), обеспечивая очень простую связь (§ 4 гл. 5) между значением константы сверхтонкого взаимодействия  $A$  свободного иона и главными значениями тензора  $\mathbf{A}$  взаимодействия  $(\tilde{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I})$  эффективного спинового гамильтониана. Когда поле лигандов является промежуточным или сильным, необходимо существенно другое приближение, в котором рассматриваются отдельно различные вклады в магнитное сверхтонкое взаимодействие. Эти вклады обусловлены частично орбитальным движением электронов и частично их спиновой намагниченностью.

Игнорируя всякие сверхтонкие аномалии, мы приписываем ядру точечный дипольный момент, а заряд электрона и спиновую намагниченность считаем распределенными в пространстве. Для элемента заряда электрона  $dq$ , расположенного на расстоянии  $r$  от ядра, движущегося со скоростью  $\mathbf{v}$ , мы можем записать магнитное поле, создаваемое на ядре. Осуществляя далее интегрирование, получаем

$$\mathbf{H}_e^I = \int \frac{(\mathbf{r} \times \mathbf{v})}{cr^3} dq = \int \frac{\mathbf{G}}{r^3 mc} dq, \quad (7.35)$$

где  $\mathbf{G}$  — угловой орбитальный момент, а  $m$  — масса электрона. Если  $\mathbf{G}_i = I_i \hbar$ , то для  $i$ -го электрона с зарядом  $-e$  можно записать соотношение

$$\int r_i^{-3} dq = -e \langle r_i^{-3} \rangle_i, \quad (7.36)$$

и после суммирования по всем электронам находим

$$\mathbf{H}_e^I = \frac{e\hbar}{mc} \sum_i (-I_i) \langle r_i^{-3} \rangle_i = 2\beta \sum_i (-I_i) \langle r_i^{-3} \rangle_i, \quad (7.37)$$

где  $\beta$  — магнетон Бора.



В случае  $LS$ -связи  $\sum_i \mathbf{l}_i = \mathbf{L}$  и при допущении, что  $\langle r_i^{-3} \rangle$  является одним и тем же для всех электронов незаполненной оболочки, имеем

$$\mathbf{H}_e^l = 2\beta \langle r_i^{-3} \rangle (-\mathbf{L}), \quad (7.38)$$

где знак минус свидетельствует о том, что орбитальный вклад в поле  $\mathbf{H}_e$  всегда по направлению совпадает с орбитальным магнитным моментом. Если записать  $\boldsymbol{\mu}_l = (\mu_l/I) \mathbf{l}$ , что позволяет нам избежать решения вопроса о выборе выражения ядерного момента в ядерных магнетонах или магнетонах Бора, то для орбитального вклада в гамильтониан магнитного сверхтонкого взаимодействия получим

$$\mathcal{H}_n^l = \sum_i 2\beta \frac{\mu_l}{I} \langle r_i^{-3} \rangle (\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{I}) = \quad (7.39)$$

$$= 2\beta \frac{\mu_l}{I} \langle r_i^{-3} \rangle (\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}), \quad (7.40)$$

где первая запись необходима при рассмотрении отдельных электронов (как в случае сильных полей лигандов), а вторая применима для промежуточного поля лигандов, когда справедливо приближение  $LS$ -связи.

Вклады в поле  $\mathbf{H}_e$ , обусловленные спином электрона, могут быть разделены на две части; одна из них обусловлена спиновой намагниченностью «вне» ядра, а вторая — намагниченностью «внутри» ядра. Первая дает простой дипольный вклад

$$\mathbf{H}_e^{sC} = - \int \frac{\mathbf{M}_s - 3(\mathbf{M}_s \cdot \mathbf{r}_0) \mathbf{r}_0}{r^3} d\tau, \quad (7.41)$$

где  $\mathbf{M}_s$  — плотность спиновой намагниченности в точке  $\mathbf{r}$ , а  $\mathbf{r}_0$  — единичный вектор вдоль направления  $\mathbf{r}$ . Можно записать

$$\mathbf{M}_s = -g_s \beta \sum_i \mathbf{s}_i \rho_{s_i} \quad (7.42)$$

где  $\mathbf{s}_i$  — спин  $i$ -го электрона, а  $\rho_{s_i}$  — спиновая плотность его (т. е. квадрат амплитуды волновой функции спина в точке  $\mathbf{r}$ ). Тогда

$$\mathbf{H}_e^{sC} = +g_s \beta \sum_i \{ \mathbf{s}_i - 3(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_0) \mathbf{r}_0 \} \langle r_{sC}^{-3} \rangle_i, \quad (7.43)$$

где

$$\langle r_{sC}^{-3} \rangle_i = \int r_i^{-3} \rho_{s_i} d\tau. \quad (7.44)$$

Здесь  $g_s = 2,0023$  — аномальный  $g$ -фактор спина электрона, а отрицательный знак в (7.42) возникает вследствие отрицательного заряда электрона. Как здесь, так и в орбитальном

вкладе имеются малые поправки, обусловленные диамагнитными эффектами и релятивистским увеличением массы. Эти эффекты вместе с отличием  $g_s$  от 2 удобно включить в эффективные значения величин  $\langle r_i^{-3} \rangle$  и  $\langle r_{sC}^{-3} \rangle$ , так что «спин-дипольная» часть сверхтонкого взаимодействия приобретает вид

$$\mathcal{H}_n^{sC} = -2\beta \frac{\mu_I}{I} \sum_i \{ \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{I} - 3(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_0)(\mathbf{r}_0 \cdot \mathbf{I}) \} \langle r_{sC}^{-3} \rangle_i. \quad (7.45)$$

Этот член является более сложным, чем орбитальное взаимодействие, вследствие того, что он включает компоненты единичного вектора  $\mathbf{r}_0$ . Последние, однако, могут быть заменены компонентами углового орбитального момента точно таким же образом, как в методе эквивалентных операторов представляется эффект взаимодействия с полем лигандов. Производя такую замену, мы должны учесть тот факт, что компоненты  $\mathbf{r}_0$  коммутируют между собой, в то время как компоненты  $\mathbf{I}$  или  $\mathbf{L}$  этим свойством не обладают. Таким образом, для отдельного электрона с орбитальным квантовым числом  $l$  оператор

$$\{ \mathbf{s} \cdot \mathbf{I} - 3(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_0)(\mathbf{r}_0 \cdot \mathbf{I}) \} \quad (7.46)$$

можно заменить на

$$\sqrt{10} (sC^2)^l = - \frac{2}{(2l-1)(2l+3)} \left\{ l(l+1)(\mathbf{I} \cdot \mathbf{s}) - \frac{3}{2}(\mathbf{I} \cdot \mathbf{I})(\mathbf{I} \cdot \mathbf{s}) - \frac{3}{2}(\mathbf{I} \cdot \mathbf{s})(\mathbf{I} \cdot \mathbf{I}) \right\}, \quad (7.47)$$

а для случая  $LS$ -связи сумму членов (7.46) для нескольких электронов в частично заполненной оболочке можно заменить оператором

$$\sqrt{10} (sC^2)_L^l = -\xi \left\{ L(L+1)(\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}) - \frac{3}{2}(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I})(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) - \frac{3}{2}(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}) \right\}, \quad (7.48)$$

где

$$\xi = \frac{2l+1-4S}{S(2l-1)(2l+3)(2L-1)}. \quad (7.49)$$

Гамильтониан для «спин-дипольной» части магнитного сверхтонкого взаимодействия, таким образом, становится либо оператором

$$\mathcal{H}_n^{sC} = -2\beta \frac{\mu_I}{I} \sum_i \langle r_{sC}^{-3} \rangle_i \sqrt{10} (sC^2)_i^l \quad (7.50)$$

для отдельных электронов, либо оператором

$$\mathcal{H}_n^{sC} = 2\beta \frac{\mu_I}{I} \langle r_{sC}^{-3} \rangle \sqrt{10} (\mathbf{s} \cdot \mathbf{C}^2)_L^1. \quad (7.51)$$

в случае применимости  $LS$ -связи (при допущении, что значения  $\langle r_{sC}^{-3} \rangle_i$  являются одними и теми же для всех электронов незаполненной оболочки). Здесь обозначение  $(sC^2)_L^1$  обеспечивает полезное сокращение записи операторов (7.47) и (7.48).

Важным случаем, когда это взаимодействие исчезает, является случай, при котором спиновая плотность имеет сферическую симметрию; классически легко показать, что магнитное поле в центре тонкой, однородно намагниченной сферической оболочки, равно нулю, так как оно содержит интеграл

$$\int_0^\pi (1 - 3 \cos^2 \theta) \sin \theta \, d\theta = 0, \quad (7.52)$$

где  $\theta$  — угол между  $\mathbf{M}_s$  и  $\mathbf{r}_0$  в уравнении (7.41). Отсюда следует, что взаимодействие (7.45) исчезает для заполненных электронных оболочек, а также в случае  $LS$ -связи — для оболочек, заполненных наполовину. В частности, оно исчезает и для единственного  $s$ -электрона, для которого, однако, следует принять во внимание вклад, обусловленный электронной намагниченностью «внутри» ядра. Для учета этого эффекта проще всего считать, что ядерный момент обусловлен элементарным витком с током, помещенным в намагниченную среду с плотностью  $\mathbf{M}_0$  спиновой намагниченности на ядре. Последняя приводит к появлению магнитного поля

$$\mathbf{B}_e = + \frac{8\pi}{3} \mathbf{M}_0, \quad (7.53)$$

где для единственного  $s$ -электрона

$$\mathbf{M}_0 = - g_s \beta \mathbf{s}_i \rho_i^{(0)}, \quad (7.54)$$

а  $\rho_i^{(0)}$  представляет собой спиновую плотность  $i$ -го  $s$ -электрона на ядре и равна квадрату его волновой функции в начале координат. При суммировании по всем  $s$ -электронам мы получаем гамильтониан этого «контактного» взаимодействия

$$\mathcal{H}_n^c = \frac{8\pi}{3} g_s \beta \frac{\mu_I}{I} \sum_i \rho_i^{(0)} (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{I}). \quad (7.55)$$

В многоэлектронном атоме результирующая сверхтонкая структура является суммой вкладов индивидуальных электронов, но поскольку мы суммируем векторные величины, сум-

марный эффект зависит от баланса между положительными и отрицательными вкладами. Например, для заполненной электронной оболочки получаем

$$\sum_i I_i = \sum_i s_i = 0, \quad (7.56)$$

но отсюда не следует с необходимостью, что

$$\sum_i I_i \langle r_i^{-3} \rangle_i = 0, \quad \sum_i \rho_i^{(0)} s_i = 0, \quad (7.57)$$

если различные электроны в одной и той же оболочке имеют разные значения  $\langle r_i^{-3} \rangle$  или  $\rho_i^{(0)}$ . Если заполнены все электронные оболочки, то суммирование в уравнениях (7.39), (7.50) и (7.57) дает нуль, так что сверхтонкая структура отсутствует. Если наряду с заполненными оболочками атом имеет незаполненную, то электростатическое отталкивание электронов («конфигурационное взаимодействие») приводит к различию энергии электронов в одной и той же оболочке, что в свою очередь обуславливает изменение радиальных волновых функций электронов и, следовательно, влечет за собой изменение индивидуальных значений  $\langle r_i^{-3} \rangle_i$ . Например, электростатическое отталкивание приводит (согласно принципу Паули) к появлению обменного взаимодействия между электронами незаполненной и заполненных оболочек. Если суммарный спин  $S$  электронов незаполненной оболочки направлен «вверх», то в заполненных оболочках электроны, индивидуальные спины которых также направлены «вверх», будут иметь энергию, слегка отличную от энергии тех электронов, спины которых направлены «вниз», а следовательно, и значения параметров  $\langle r_i^{-3} \rangle$  будут также слегка различны.

Обусловленные этими эффектами различия между величинами  $\langle r_i^{-3} \rangle$  и  $\langle r_{sC}^{-3} \rangle$  не могут быть легко вычислены. Для основных термов атома кислорода ( $2p^4$ ,  $^3P$ ) и атома фтора ( $2p^5$ ,  $^2P$ ) Харви [24] экспериментально обнаружил различия между  $\langle r_i^{-3} \rangle$  и  $\langle r_{sC}^{-3} \rangle$  порядка 10%, но столь большие величины, по-видимому, являются исключением. Для атома самария ( $4f^6$ ,  $^7F$ ) это различие составляет всего 2% [25]. Для твердых тел нет экспериментальных доказательств существования различия между  $\langle r_i^{-3} \rangle$  и  $\langle r_{sC}^{-3} \rangle$ , и обычно им пренебрегают (для обсуждения этого вопроса см. работу Ватсона и Фримена [26]).

Гораздо более удивительным эффектом является появление «контактного» члена в случаях, когда его не должно было бы быть, например для незамкнутых оболочек  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -электронов, которые не имеют конечной плотности на ядре. Это объясняется главным образом влиянием на  $s$ -оболочки обменного взаимодействия, которое приводит к различию радиальных распреде-

лений намагниченности (и заряда) электронов со спином «вверх» и со спином «вниз» и, таким образом, к ненулевому значению второй суммы в (7.57). Этот эффект особенно важен для s-электронов, поскольку в этом случае даже малая неполная компенсация может дать значительный вклад в сверхтонкую структуру, а также потому что обусловленный им вклад отличен по форме от орбитального и спин-дипольного членов. Поскольку этот эффект возникает за счет намагниченности заполненных оболочек или «электронного остова», обусловленной обменом, его называют «поляризацией остова» [§ 5 п. 6 гл. 17 (т. 2)]. Наиболее поразительный эффект отмечается для случаев наполовину заполненных оболочек, таких, как ион  $Mn^{2+}$ ,  $3d^5$ ,  $^6S$ , где орбитальное сверхтонкое взаимодействие должно было бы равняться нулю, поскольку  $L = 0$ , спин-дипольное взаимодействие вследствие сферической симметрии исчезает и нет неспаренных s-электронов. Тем не менее наблюдается сверхтонкое взаимодействие вида

$$\mathcal{H}_n = A_s (\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}), \quad (7.58)$$

величина которого не очень сильно отличается от значения для других  $3d^n$ -ионов.

Как упоминалось в § 7 гл. 4 и обсуждается в § 7 гл. 17 (т. 2) в оператор вида (7.58) могут давать вклад также релятивистские эффекты и, следовательно, он может содержаться в константе  $A_s$ . Так как величина  $\rho^{(0)}$  в уравнении (7.55) имеет размерность  $r^{-3}$ , мы можем в этом уравнении устранить множители  $8\pi/3$  и  $g_s/2$  и записать его в виде

$$\mathcal{H}_n^s = -2\beta \frac{\mu_I}{I} \langle r_s^{-3} \rangle (\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}), \quad (7.59)$$

где вместо верхнего индекса  $c$  мы использовали индекс  $s$  и ввели нижний индекс  $s$ , чтобы подчеркнуть, что теперь в этот оператор включены все вклады вида  $(\mathbf{S} \cdot \mathbf{I})$ . Величина  $\langle r_s^{-3} \rangle$  связана простыми соотношениями с другими параметрами  $\langle r_l^{-3} \rangle$ ,  $\langle r_{sC}^{-3} \rangle$  и может иметь любой знак, хотя экспериментально обнаружено, что для  $3d^n$ -ионов она всегда положительна. Обозначая

$$\mathcal{P} = 2\beta \frac{\mu_I}{I} \langle r^{-3} \rangle, \quad (7.60)$$

и используя приближение  $\langle r_l^{-3} \rangle = \langle r_{sC}^{-3} \rangle$ , мы можем записать полное магнитное сверхтонкое взаимодействие в виде

$$\mathcal{H}_n^{\text{магн}} = \mathcal{P} \{ (\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}) - \kappa (\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}) - \sqrt{10} (sC^2)_L^1 \}, \quad (7.61)$$

$\kappa = \langle r_s^{-3} \rangle / \langle r^{-3} \rangle$ , а тензорный оператор  $\sqrt{10} (sC^2)_L^1$  определен уравнениями (7.48) и (7.49).

*Синглетное орбитальное основное состояние*

Чтобы применить эти формулы к случаю синглетного орбитального основного состояния, образующегося при воздействии поля лигандов, нам необходимы только величины  $l_{pq}$ ,  $\Lambda_{pq}$ ,  $\Lambda'_{pq}$ , которые уже были определены уравнениями (7.21)—(7.25).

Для орбитального вклада на основании равенства (7.19) диагональный элемент отсутствует, но из перекрестного со спин-орбитальной связью члена получаем

$$\mathcal{H}_n^I = -2\lambda\mathcal{P}\Lambda_{pq}S_pI_q = \mathcal{P}\Delta g_{pq}S_pI_q, \quad (7.62)$$

где  $\Delta g_{pq}$  — орбитальный вклад в тензор  $g_{pq}$ . Если внешнее поле направлено вдоль одной из главных осей взаимодействия с полем лигандов, например оси  $z$ , то величина (7.62) эквивалентна компоненте магнитного поля, создаваемого на ядре электронами.

$$(H_e^I)_z = -2\beta \langle r^{-3} \rangle \Delta g_z = -125 \langle r^{-3} \rangle_{\text{ат. ед.}} \Delta g_z. \quad (7.63)$$

Поле получается в килоэрстедах, если величина  $\langle r^{-3} \rangle_{\text{ат. ед.}}$  выражена в атомных единицах.

Для спин-дипольного вклада получаем оператор

$$\mathcal{H}_n^{SC} = 3\xi\mathcal{P} \{-l_{pq} + \lambda\Lambda'_{pq}\} S_pI_q, \quad (7.64)$$

где первый член с величинами  $l_{pq}$  требует пояснения. Если синглетное орбитальное основное состояние возникает в самом кубическом поле, как это имеет место в случае иона  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $3d^3$  в октаэдрическом поле, то все элементы  $l_{pq} = 0$  и спин-дипольное поле на ядре обращается в нуль вследствие того, что орбитальная волновая функция, а следовательно, и распределение спиновой намагниченности обладают кубической симметрией. Другое положение складывается для такого иона, как  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $3d^9$ , когда октаэдрическое поле оставляет основное состояние дублетом, который может расщепиться вследствие искажений правильной октаэдрической симметрии. Две компоненты орбитального дублета с волновыми функциями, пропорциональными  $(3z^2 - r^2)$ ,  $(x^2 - y^2)$ , никоим образом не являются кубическими (фиг. 7.17) по своему распределению заряда и спиновой намагниченности, которые концентрируются в первом случае вдоль оси  $z$ , а во втором — в плоскости  $xy$ . В первом порядке компоненты орбитального момента равны нулю и не дают орбитального вклада в сверхтонкое поле, но эффект второго порядка, определяемый уравнением (7.62), существует. Однако для любой орбитали вследствие анизотропного распределения спиновой намагниченности будет иметь место анизотропный спин-дипольный вклад первого порядка. Для  $(3z^2 - r^2)$ -орбитали  $l_{zz} = -2$ ,  $l_{xx} = l_{yy} = +1$ , в то время как для орбитали

$(x^2 - y^2)$  величины  $l_{pq}$  имеют те же численные значения, но с противоположными знаками, благодаря чему в случае кубической симметрии, когда обе орбитали принадлежат одному уровню и одинаково заселены, эффект исчезает; этого нет, если имеются отклонения от кубической симметрии.

Член, содержащий оператор  $(\mathbf{S} \cdot \mathbf{l})$  и почти полностью обусловленный поляризацией остова, дает

$$\mathcal{H}_n^s = -\mathcal{P}\kappa\delta_{pq}S_p I_q. \quad (7.65)$$

В этом выражении часто используется другой параметр,  $\chi$ , определяемый как

$$\kappa \langle r^{-3} \rangle = -\frac{2}{3}\chi, \quad (7.66)$$

так что

$$\mathcal{H}_n^s = \frac{4}{3}\beta \frac{\mu_I}{I} \chi \delta_{pq} S_p I_q. \quad (7.67)$$

Параметр  $\chi$  имеет размерность  $r^{-3}$  и связан с электронным полем на ядре, возникающим за счет поляризации остова, соотношением

$$H_e^s = -\frac{4}{3}\beta\chi S = -83,4(\chi S) \text{ кЭ}, \quad (7.68)$$

если параметр  $\chi$  выражен в атомных единицах. В течение длительного времени из экспериментов следовало, что параметр  $\chi$  является в основном константой (если отвлечься от эффектов ковалентной связи), не изменяющейся при переходе от одного элемента группы железа к другому, равной примерно — 3 ат. ед. и создающей поле поляризации остова 250 кЭ на единицу электронного спина. Последующие измерения показали, что параметр  $\chi$  увеличивается с атомным номером (почти на 25% при переходе от конфигурации  $3d^2$  к конфигурации  $3d^8$ ) в соответствии с вычислениями, основанными на использовании функций Хартри — Фока [26]. Обнаружены, однако, некоторые неожиданные закономерности для ионов данной конфигурации  $3d^n$  (изоэлектронной серии) в одном и том же соединении и для отдельных ионов в определенной координации при изменении расстояния до лигандов (см. работу Гешвинда [27], § 10 данной главы и табл. 7.21). В общем случае величина  $\chi$  зависит от природы лиганда, уменьшаясь с увеличением ковалентности (см. табл. 7.17); этот факт впервые был экспериментально установлен Ван Вирингеном [28] для соединений  $Mn^{2+}$ ,  $3d^5$ , где сверхтонкое взаимодействие по существу целиком обусловлено поляризацией остова.

*Триплетное орбитальное основное состояние*

В этом случае так же, как и для чисто электронных взаимодействий, трудно дать какую-либо общую формулу (более детальное обсуждение см. в гл. 19). Если основным состоянием является крамерсов дублет, описываемый спиновым гамильтонианом с эффективным спином  $\tilde{S} = 1/2$ , то магнитному сверхтонкому взаимодействию можно придать вид

$$\mathcal{H}_n^{\text{магн}} = (\tilde{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}), \quad (7.69)$$

где вдоль главной оси

$$A_p = 2\mathcal{P} \langle | -(\tilde{g}_I)_p \tilde{I}_p + \{\xi L(L+1) - \kappa\} S_p - \frac{3}{2} \xi \{L_p(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) + (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) L_p\} | \rangle, \quad (7.70)$$

а матричные элементы, как и в уравнении (7.33а), вычисляются при помощи волновых функций дублета.

Заканчивая этот обзор эффектов магнитного сверхтонкого взаимодействия, заметим, что оператор вида (7.69) будет описывать взаимодействие не только для крамерсова дублета, но также (в хорошем приближении) и для синглетного орбитального основного состояния с большим, чем двукратное, спиновым вырождением. Для этой цели члены, рассмотренные ранее, могут быть просуммированы в виде

$$A_{pq} = \mathcal{P} \{-2\lambda\Lambda_{pq} + 3\xi(-I_{pq} + \lambda\Lambda'_{pq}) - \kappa\delta_{pq}\}. \quad (7.71)$$

Для мультиплетов с четырехкратным или большим вырождением ( $S \geq 3/2$ ) могут потребоваться члены более высокого порядка; этот вопрос обсуждается в § 7 данной главы и в т. 2, гл. 18. Наконец, отметим, что значения параметра  $\langle r^{-3} \rangle$  не обязательно являются теми же, что и у свободного иона и, вообще говоря, уменьшаются при образовании ковалентной связи точно так же, как это происходит с параметром спин-орбитальной связи.

## § 7. Ядерное электрическое квадрупольное и ядерное зеемановское взаимодействия

Для приближения промежуточного поля лигандов, где мы оперируем функциями полного спинового момента  $S$  и полного орбитального момента  $L$ , ядерное электрическое квадрупольное взаимодействие обычно записывается в виде

$$\mathcal{H}_n^{(э. к)} = -\frac{e^2 Q}{I(2I-1)} \langle r_a^{-3} \rangle \langle L \| \alpha \| L \rangle \times \times \frac{1}{2} \left\{ 3(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I})^2 + \frac{3}{2}(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}) - L(L+1)I(I+1) \right\}. \quad (7.72)$$



Этот оператор по форме аналогичен оператору электронного спин-спинового взаимодействия, определяемого уравнением (7.16), за исключением того, что здесь оператор  $\mathbf{S}$  заменен на  $\mathbf{I}$ . На практике ядерное электрическое квадрупольное взаимодействие так мало по величине ( $\sim 10^{-3}$  см $^{-1}$  или меньше), что нам достаточно оставить только диагональные члены, которые [уравнения (7.20), (7.21)] в случае орбитального синглетного состояния для оператора дают выражение

$$\mathcal{H}_n^{(э. к)} = - \frac{3e^2 Q}{2I(2I-1)} \langle r_q^{-3} \rangle \langle L \parallel \alpha \parallel L \rangle l_{pq} I_p I_q, \quad (7.73)$$

имеющее, очевидно, форму произведения  $(\mathbf{I} \cdot \mathbf{P} \cdot \mathbf{I})$ , использованную в гл. 3.

Когда кубическое поле приводит к образованию основного орбитального синглета, как в случае иона  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $3d^3$  в октаэдрическом поле, мы имеем равенство  $l_{pq} = 0$ , отражающее тот факт, что в этом приближении распределение электронного заряда обладает кубической симметрией и, таким образом, градиент электрического поля на ядре отсутствует. С другой стороны, в случае иона  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $3d^9$  каждое из двух орбитальных состояний  $\Gamma_3$  вследствие их некубического распределения электронного заряда дает вклад в ядерное электрическое квадрупольное взаимодействие в приближении первого порядка точно таким же способом, как некубические распределения спиновой намагниченности в приближении первого порядка приводят к спин-дипольному магнитному сверхтонкому взаимодействию.

Из обсуждения, проведенного в § 5 гл. 5 и в т. 2, § 7 гл. 17 следует, что величина  $\langle r_q^{-3} \rangle$  вследствие эффектов электростатического экранирования не может быть отождествлена с  $\langle r^{-3} \rangle$ . В ядерное электрическое квадрупольное взаимодействие прямой вклад может быть также внесен полем лигандов, если оно не обладает строго кубической симметрией; при этом должны быть учтены эффекты экранирования. Вероятно, эти эффекты в 3d-группе не будут столь важны, как в 4f-группе, поскольку они значительно увеличиваются с ростом атомного номера [26].

Если основной электронный мультиплет невырожден или вырожден дважды, электрическое квадрупольное взаимодействие можно задавать в виде (7.73), но для мультиплетов, содержащих три или более состояний с заметной примесью орбитального момента, может потребоваться оператор, аналогичный тому, который используется для свободного иона. В таком операторе момент  $\mathbf{L}$  (или  $\mathbf{J}$ ) заменяется эффективным спином  $\mathcal{S}$  и, кроме того, вместо одного могут потребоваться два параметра [см. обсуждение в гл. 18 (т. 2)]. Пример такого взаимодействия дается в § 7 гл. 13 (т. 2) для иона  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $3d^6$  в октаэдрическом поле.

Эффективное значение величины  $\langle r_q^{-3} \rangle$  будет также изменяться при наличии ковалентной связи. Иногда предполагают, что уменьшение величин  $\langle r_q^{-3} \rangle$  и  $\langle r^{-3} \rangle$  в выражениях для магнитного сверхтонкого взаимодействия будет таким же, как и уменьшение спин-орбитальной связи. Однако при строгом рассмотрении необходимо произвести расчет сверхтонкого взаимодействия с использованием соответствующих связывающих орбиталей.

Ядерное зеемановское взаимодействие

$$\mathcal{H}_n^Z = -(\mu_I \cdot \mathbf{H}) = -\frac{\mu_I}{I} (\mathbf{I} \cdot \mathbf{H}) \quad (7.74)$$

обычно по порядку величины составляет  $10^{-4}$  см<sup>-1</sup>. К этому прямому взаимодействию могут добавляться слагаемые вида  $H_p I_q$ , возникающие за счет перекрестных членов электронного зеемановского и сверхтонкого взаимодействий. По существу они обусловлены модификацией электронных волновых функций

ТАБЛИЦА 7.8

**Атомы 3d-группы и свойства ядер стабильных изотопов, имеющих ядерный спин, отличный от нуля**

Ядерные моменты приведены до четырех или пяти значащих цифр (когда они определены из ядерного магнитного резонанса) и включают диамагнитные поправки.

Z	Массовое число	Распространенность, %	Спин ядра I	Ядерный магнитный момент, ядерные магнетоны		Ядерный электрический квадрупольный момент Q, бари	
21Sc	45	100	7/2	+4,7564	+4,7492	-0,22	-0,22
22Ti	47	7,28	5/2	-0,7884	-0,78710		
	49	5,51	7/2	-1,1040	-1,1022		
23V	50	0,24	6	+3,3470	+3,3413		
	51	99,76	7/2	+5,148	+5,139	-0,052	-0,04
24Cr	53	9,55	3/2	-0,4744	-0,47354	-0,03	
25Mn	55	100	5/2	+3,443	+3,444	+0,4	+0,35
26Fe	57	2,19	1/2	+0,0903	+0,09024		
27Co	59	100	7/2	+4,649	+4,6163	+0,36	+0,40
28Ni	61	1,19	3/2	±0,75	-0,74868	(+) 0,16	
29Cu	63	69,09	3/2	+2,226	+2,2206	-0,18	-0,16
	55	30,91	3/2	+2,385	+2,3789	-0,19	-0,15
				a)	b)	a)	b)

a) данные взяты из таблиц округленных значений с некоторыми недавно полученными поправками и добавлениями [29].

b) данные взяты из таблиц ядерных спинов, моментов и частот магнитного резонанса [30].

основного состояния действием электронного зеемановского взаимодействия, примешивающего возбужденные состояния и таким образом вызывающего изменение магнитного сверхтонкого взаимодействия на величину, пропорциональную полю  $\mathbf{H}$ . Для синглетного орбитального основного состояния такие члены порождаются только недиагональными элементами орбитального момента, создавая тем самым «псевдоядерное» зеемановское взаимодействие

$$\mathcal{H}_n^{Z'} = \mathcal{P}\beta\Lambda_{pq}H_pI_q, \quad (7.75)$$

которое должно быть добавлено к оператору (7.74); в результате получим выражение, эквивалентное использованному в гл. 3

$$\mathcal{H}_n^Z = \beta(\mathbf{H} \cdot \mathbf{g}^{(I)} \cdot \mathbf{I}), \quad (7.76)$$

где  $\mathbf{g}^{(I)}$  сейчас является тензором.

Для электронных мультиплетов с более высокой степенью вырождения, таких, как квартет  $\Gamma_8$ , могут потребоваться различного вида другие дополнительные члены [гл. 18 (т. 2)], но они, вероятно, должны быть малы. Последнее утверждение верно также и для «псевдоядерного электрического квадрупольного» взаимодействия, обусловленного эффектами второго порядка магнитного сверхтонкого взаимодействия.

Характеристики ядер ионов 3d-группы приведены в табл. 7.8.

### § 8. $3d^1 \cdot \text{Ti}^{3+}, \text{V}^{4+}$ в октаэдрическом поле.

$${}^2D, \quad L = 2, \quad S = 1/2$$

Для этих довольно нестабильных в химическом отношении ионов имеется незначительное количество экспериментальной информации. Одним из немногих изученных соединений являются цезиево-титановые квасцы,  $\text{CsTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , которые имеют обычную структуру квасцов, пространственную группу  $R\bar{3}$  с четырьмя молекулами в единичной ячейке. Спектр электронного парамагнитного резонанса, наблюдаемый при гелиевых температурах в неразбавленной соли, согласуется с этой структурой; каждый из четырех ионов имеет  $|g_{\parallel}| = 1,25$ ,  $|g_{\perp}| = 1,14$  (точность  $\pm 0,02$ ), а осью симметрии в каждом случае является одна из четырех осей третьего порядка.

Из рентгеноструктурного анализа следует, что ионы  $\text{Ti}^{3+}$  окружены шестью молекулами воды, образующими почти правильный октаэдр с небольшим искажением вдоль тригональной оси. Следовательно, в кристаллическом поле должны ожидать

расщепления, которые показаны на фиг. 7.4. Однако мы должны учесть спин-орбитальную связь; кроме того, величины  $g$ -факторов, далекие от чисто спинового значения, свидетельствуют о том, что эффекты спин-орбитальной связи должны быть сравнимы по величине с расщеплением основного триплета тригональным полем. С другой стороны, параметр спин-орбитального взаимодействия  $\zeta$  для иона  $Ti^{3+}$  составляет  $+154 \text{ см}^{-1}$ , в то время как из оптических данных следует, что расщепление в кубическом поле ( $120 \text{ В}_4$ ) имеет величину  $20\,000 \text{ см}^{-1}$ , так что любой эффект, обусловленный примешиванием к основному состоянию состояний дублета  $\Gamma_3$  за счет спин-орбитальной связи, должен быть достаточно мал. Взаимодействие с тригональным полем имеет матричные элементы (фиг. 7.4) между основным триплетом  $\Gamma_5$  и возбужденным дублетом  $\Gamma_3$ , но если расщепление в тригональном поле сравнимо по величине со спин-орбитальной связью, то этими элементами также можно пренебречь, за исключением маловероятного случая, когда при расчете расщепления триплета  $\Gamma_5$  большие компоненты второй и четвертой степеней случайно взаимно уничтожают друг друга (тогда они добавляются в недиагональные элементы). Тетрагональное поле не имеет таких недиагональных матричных элементов.

Как мы увидим позже, измерения спектров ионов  $Ti^{3+}$  и  $V^{4+}$  в кристалле  $Al_2O_3$  в инфракрасной области значительно проясняют ситуацию, и оказывается, что многие особенности наблюдаемого спектра обусловлены динамическим эффектом Яна — Теллера. Здесь мы дадим лишь статическую теорию, которая может быть применима только в некоторых случаях и рассматривается главным образом потому, что позволяет иллюстрировать хронологический подход к проблеме и те трудности, которые встретились при объяснении только одного из результатов ранних измерений методом магнитного резонанса  $g$ -факторов цезиево-титановых квасцов.

В последующем рассмотрении мы пренебрежем примесью состояний дублета  $\Gamma_3$  и будем оперировать только состояниями мультиплета, образуемого триплетом  $\Gamma_5$  и его двукратным спиновым вырождением. Обозначим три орбитальных состояния компонентами их фиктивного углового момента  $|\pm\tilde{1}\rangle$ ,  $|\tilde{0}\rangle$  и будем учитывать только спин-орбитальную связь и аксиальное поле, в котором энергия состояний  $|\pm\tilde{1}\rangle$  больше энергии состояния  $|\tilde{0}\rangle$  на величину  $\Delta$  (где  $\Delta$  не следует путать с параметром  $\Delta \equiv 10Dq$ , упоминавшимся в § 4). Величина  $\Delta$  может иметь любой знак. Аксиальное поле может быть как тетрагональным, так и тригональным (в последнем случае  $\Delta = -v$  в обозначениях табл. 7.4). При вычислении матричных элементов фиктивного орбитального углового момента необходимо учесть множитель

$\alpha = -1$  [табл. 5 (т. 2)]. Тогда матрица энергии принимает вид

$$\begin{array}{c} |-\tilde{I}^-\rangle \\ |+\tilde{I}^-\rangle \\ |\tilde{O}^+\rangle \end{array} \left\| \begin{array}{ccc} \Delta - \frac{\lambda}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \Delta + \frac{\lambda}{2} & -\frac{\lambda}{2} \\ 0 & -\frac{\lambda}{2} & 0 \end{array} \right\| \begin{array}{c} |+\tilde{I}^+\rangle \\ |-\tilde{I}^+\rangle \\ |\tilde{O}^-\rangle \end{array}, \quad (7.77)$$

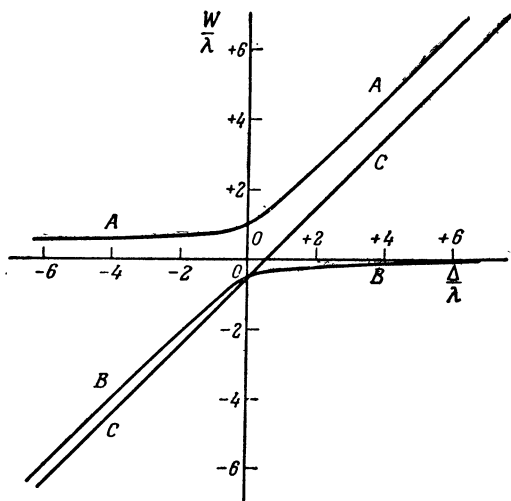
причем она оказывается одинаковой для обоих наборов крамерово сопряженных состояний, которые приведены справа и слева от нее. Общее решение соответствующего уравнения приведено в табл. 7.9 и содержит три уровня энергии, каждый из которых является крамеровым дублетом. На фиг. 7.21 изображен график приведенной энергии этих уровней ( $W/\lambda$ ) как функции приведенного параметра расщепления в аксиальном поле ( $\Delta/\lambda$ ), а на фиг. 7.22 приведенная энергия представлена как функция угла  $\delta$ , определенного в табл. 7.9. Если, как это имеет место для конфигурации  $d^1$ , величина  $\lambda$  положительна, то уровень  $A$  всегда расположен выше остальных; уровни  $B, C$  пересекаются в точке  $(\Delta/\lambda) = 0$ , или при  $\cos 2\delta = 1/3$ , что соответствует случаю строго кубической симметрии. Уровень  $C$  располагается выше уровня  $B$  для положительных значений  $(\Delta/\lambda)$  и ниже уровня  $B$  для отрицательных значений  $(\Delta/\lambda)$ .

Если магнитное поле таково, что зеемановская энергия мала по сравнению с интервалами между тремя уровнями, то каждый дублет характеризуется анизотропным  $g$ -фактором, значения которого приведены в табл. 7.10. Для уровня  $C$  довольно удивительный результат  $g_{\parallel} = g_{\perp} = 0$  объясняется взаимным аннулированием вкладов орбитального и спинового моментов, что легко установить из вида волновых функций дублета  $C$ . Вспоминая, что матричные элементы фиктивного углового момента  $\tilde{l} = 1$  для триплета  $\Gamma_3$  должны умножаться на фактор  $\alpha = -1$ , получаем

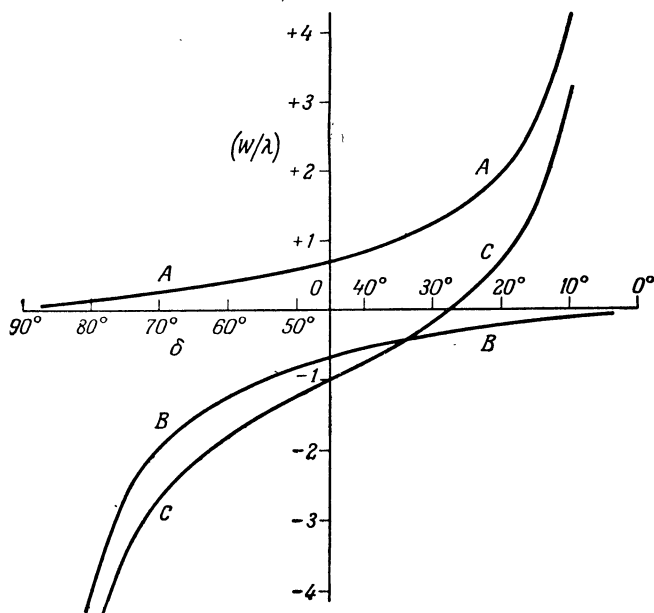
$$\begin{aligned} \langle +\tilde{I}^+ | L_z + 2S_z | +\tilde{I}^+ \rangle &= \langle +\tilde{I}^+ | -\tilde{l}_z + 2S_z | +\tilde{I}^+ \rangle = \\ &= -1 + 2\left(\frac{1}{2}\right) = 0, \quad (7.78) \end{aligned}$$

так что  $g_{\parallel}$  действительно обращается в нуль, в то время как  $g_{\perp}$  также оказывается нулем, поскольку матричные элементы от операторов  $L_{\pm}, S_{\pm}$  между состояниями  $|+1^+\rangle, |-1^-\rangle$  каждые в отдельности равны нулю.

Для дублетов  $A, B$  значения величин  $g_{\parallel}, g_{\perp}$  можно выразить через единственный угловой параметр  $2\delta$  и получаемая тогда зависимость  $g_{\parallel}$  от  $g_{\perp}$  имеет форму эллипса, показанного на



Фиг. 7.21. График зависимости приведенной энергии  $W/\lambda$  от приведенного расщепления  $\Delta/\lambda$  в тригональном или тетрагональном поле для трех крамеровских дублетов орбитального триплетта  $\Gamma_5$  конфигурации  $d^1$  в поле с симметрией, близкой к октаэдрической.



Фиг. 7.22. График зависимости приведенной энергии  $W/\lambda$  от параметра  $\delta$  для „изотропного“ случая, определяемого уравнениями, приведенными в табл. 7.9.

Положительные значения  $\delta$  увеличиваются справа налево для получения аналогии с фиг. 7.21. Случай кубической симметрии имеет место при  $\cos 2\delta = 1/3$ , или  $\delta = 35,5^\circ$ .

**Энергетические уровни и соответствующие им состояния триплетта  $\Gamma_5$  конфигурации  $d^1$  в октаэдрическом поле, возникающие при расщеплении его тригональным полем и спин-орбитальной связью**

В столбце «изотропные» уровни» орбитальный триплет имеет [эффективный момент  $\bar{l}=1$  и эффективный  $g$ -фактор  $\bar{g}_l=-1$ . В столбце «анизотропные» уровни» как спин-орбитальная связь, так и  $\bar{g}_l$ -фактор могут быть анизотропными. Состояния в каждом случае могут быть описаны одними и теми же функциями, но с различными выражениями для  $\text{tg } 2\delta$ . Уровни энергии можно записать через этот параметр в виде

$$W_A = \frac{\lambda_{\perp}}{\sqrt{2}} (\text{ctg } 2\delta \pm \cos 2\delta), \quad W_C = \lambda_{\perp} \sqrt{2} \text{ ctg } 2\delta - \lambda_{\parallel}.$$

Состояния	«Изотропные» уровни		«Анизотропные» уровни	
	$\begin{matrix} \tilde{0}^+ \\ \tilde{0}^- \\ \tilde{0}^+ \\ \tilde{0}^- \end{matrix}$	$\begin{matrix} \tilde{0}^+ \\ \tilde{0}^- \\ \tilde{0}^+ \\ \tilde{0}^- \end{matrix}$	$\begin{matrix} \tilde{1}^+ \\ \tilde{1}^- \\ \tilde{1}^+ \\ \tilde{1}^- \end{matrix}$	$\begin{matrix} \tilde{1}^+ \\ \tilde{1}^- \\ \tilde{1}^+ \\ \tilde{1}^- \end{matrix}$
$A^+$	$\cos \delta$	$-\sin \delta$	$\frac{1}{2} \left( \Delta^2 + \Delta \lambda + \frac{9}{4} \lambda^2 \right)^{1/2}$	$\frac{1}{2} \left( \Delta^2 + \Delta \lambda_{\parallel} + \frac{1}{4} \lambda_{\parallel}^2 + \frac{1}{4} \lambda_{\perp}^2 + 2\lambda_{\perp} \right)^{1/2}$
$A^-$	$\cos \delta$	$-\sin \delta$	$\frac{1}{2} \left( \Delta^2 + \Delta \lambda + \frac{9}{4} \lambda^2 \right)^{1/2}$	$\frac{1}{2} \left( \Delta^2 + \Delta \lambda_{\parallel} + \frac{1}{4} \lambda_{\parallel}^2 + \frac{1}{4} \lambda_{\perp}^2 + 2\lambda_{\perp} \right)^{1/2}$
$B^+$	$\sin \delta$	$+\cos \delta$	$\frac{1}{2} \left( \Delta^2 + \Delta \lambda - \frac{9}{4} \lambda^2 \right)^{1/2}$	$\frac{1}{2} \left( \Delta^2 + \Delta \lambda_{\parallel} - \frac{1}{4} \lambda_{\parallel}^2 + \frac{1}{4} \lambda_{\perp}^2 + 2\lambda_{\perp} \right)^{1/2}$
$B^-$	$\sin \delta$	$+\cos \delta$	$\frac{1}{2} \left( \Delta^2 + \Delta \lambda - \frac{9}{4} \lambda^2 \right)^{1/2}$	$\frac{1}{2} \left( \Delta^2 + \Delta \lambda_{\parallel} - \frac{1}{4} \lambda_{\parallel}^2 + \frac{1}{4} \lambda_{\perp}^2 + 2\lambda_{\perp} \right)^{1/2}$
$C^+$	$1$	$1$	$\Delta - \frac{1}{2} \lambda$	$\Delta - \frac{1}{2} \lambda_{\parallel}$
$C^-$	$1$	$1$	$\Delta - \frac{1}{2} \lambda$	$\Delta - \frac{1}{2} \lambda_{\parallel}$

$$\text{tg } 2\delta = \sqrt{2} \lambda_{\perp} / \left( \Delta + \frac{1}{2} \lambda_{\parallel} \right)$$

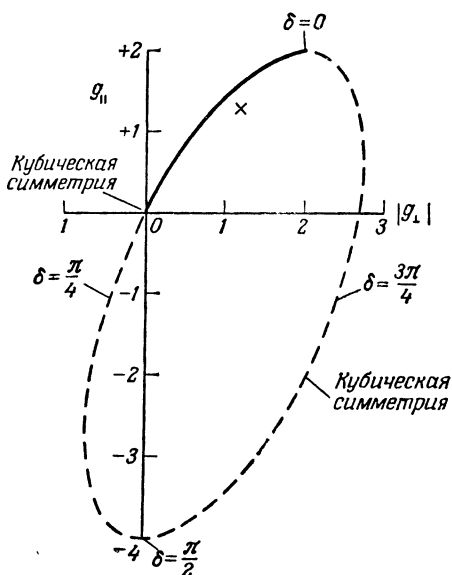
Значение  $\delta$

ТАБЛИЦА 7.10

**Значения  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  для трех дублетов орбитального триплетта  $\Gamma_5$  конфигурации  $d^1$  в октаэдрическом поле, возникающих при расщеплении его тригональным полем и спин-орбитальной связью**

Два набора значений соответствуют двум наборам состояний, указанным в табл. 7.9. «Изотропные»  $g$ -факторы соответствуют случаю, когда как  $\lambda$ , так и эффективный орбитальный  $g$ -фактор  $\bar{g}_l = -1$  приняты изотропными; «анизотропные»  $g$ -факторы соответствуют случаю, когда вводятся параллельные и перпендикулярные компоненты константы спин-орбитального взаимодействия  $\lambda_{\parallel}$ ,  $\lambda_{\perp}$  и орбитального эффективного фактора  $\bar{g}_l = -k_{\parallel}$ ,  $\bar{g}_l = -k_{\perp}$ . В последнем случае не предполагается, что  $g_S = 2$ , так что спиновый и орбитальный вклады очевидны. Отметим, что для дублета  $A$  значения  $g$ -факторов получаются из значений  $g$ -факторов для дублета  $B$  — просто изменением знаков величин  $\cos 2\delta$  и  $\sin 2\delta$ , что эквивалентно увеличению параметра  $\delta$  на  $\pi/2$  и соответствует требованию ортогональности двух наборов состояний дублетов  $A$  и  $B$ , приведенных в табл. 7.9.

Энергии дублетов	$W_A$		$W_B$		$W_C$
	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	
«Изотропные»	$g_{\parallel}$	$-1 - 3 \cos 2\delta$	$-1 + 3 \cos 2\delta$	$0$	$0$
	$g_{\perp}$	$ 1 - \cos 2\delta + \sqrt{2} \sin 2\delta $	$ 1 + \cos 2\delta - \sqrt{2} \sin 2\delta $	$0$	$0$
«Анизотропные»	$g_{\parallel}$	$-g_S \cos 2\delta - k_{\parallel} (1 + \cos 2\delta)$	$g_S \cos 2\delta - k_{\parallel} (1 - \cos 2\delta)$	$g_S - 2k_{\parallel}$	$g_S - 2k_{\parallel}$
	$g_{\perp}$	$\left  \frac{1}{2} g_S (1 - \cos 2\delta) + \sqrt{2} k_{\perp} \sin 2\delta \right $	$\left  \frac{1}{2} g_S (1 + \cos 2\delta) - \sqrt{2} k_{\perp} \sin 2\delta \right $	$0$	$0$



Фиг. 7.23. График зависимости  $g_{\parallel}$  от  $g_{\perp}$  для дублетов  $A$  и  $B$ , соответствующих случаю „изотропные“ в табл. 7.10.

Левая часть (от  $\delta=0$  до  $\delta=\pi/2$ ) соответствует дублету  $B$ , а правая часть (от  $\delta=\pi/2$  до  $\delta=\pi$ ) — дублету  $A$ . Участок сплошной кривой указывает область, в которой дублет  $B$  является основным уровнем, располагаясь ниже дублета  $C$ . Точка  $X$  соответствует экспериментальным значениям  $(g_{\parallel}, g_{\perp})$  для цезиево-титановых квасцов. Для дублета  $A$  имело бы смысл изобразить  $g_{\perp}$  как отрицательную величину, чтобы точка, соответствующая кубической симметрии, имела координаты  $(-2, -2)$  (§ 8 гл. 8).

фиг. 7.23. Точки этого эллипса содержат все возможные значения  $g$ -факторов для любого дублета, поскольку эллипс построен для величин  $2\delta$ , пробегающих значения от  $0$  до  $2\pi$ , а  $g$ -факторы для дублета  $A$  можно получить из соответствующих значений для дублета  $B$ , если аргумент  $2\delta$  сдвинуть на угол  $\pi$ . При использовании этого эллипса необходимо внимательно следить за знаками  $g$ -факторов.

Знак  $g_{\parallel}$  является физически реальной характеристикой, которая может быть определена экспериментально, между тем как знак  $g_{\perp}$  таким свойством не обладает, и поэтому расположение экспериментально найденных значений  $(g_{\parallel}, g_{\perp})$  на фиг. 7.23 может быть неоднозначным (если бы знак  $g_{\perp}$  не мог быть определен экспериментально, то имелась бы двойная неоднозначность).

Прежде чем применить наши результаты к частному случаю, сделаем несколько замечаний относительно некоторых особенностей эллипса, изображенного на фиг. 7.23. Чтобы однозначно идентифицировать на нем точки, допустим, что  $g_{\perp}$  в направле-



нии справа от начала координат имеет положительные значения (это соответствует тому, что для  $g_{\perp}$  в табл. 7.10 используется выражение, соответствующее дублету В, а не дублету А). Прохождение эллипса через точку  $(g_{\parallel}, g_{\perp}) = (+2, +2)$ , соответствующую решению  $\delta = 0$ , имеет место при бесконечно большом положительном значении величины  $\Delta$ . Тогда [как это сразу следует из вида матрицы (7.7) или из фиг. 7.22] дублет В является нижним, а два его состояния описываются просто функциями  $|\tilde{0}^+\rangle$ ,  $|\tilde{0}^-\rangle$  и их магнитный момент всецело определяется спином, приводя к изотропному  $g$ -фактору, равному 2. Для этого значения  $\Delta$  дублет А является самым верхним из трех дублетов, а значения его  $g$ -факторов на эллипсе соответствуют точке  $(-4, 0)$ .

По мере уменьшения величины  $\Delta$  от значения  $+\infty$  параметр  $2\delta$  увеличивается от нуля, а изображение точки  $(g_{\parallel}, g_{\perp})$  для дублета В (который все еще остается основным дублетом) движется против часовой стрелки через левую вершину эллипса обратно к точке  $(0, 0)$ , которая соответствует случаю строго кубической симметрии и значению  $\Delta = 0$ . Из фиг. 7.21 мы видим, что в этой точке уровни энергии А и В пересекаются и для отрицательных значений  $\Delta$  основным становится дублет С. Поскольку резонанс в возбужденном состоянии наблюдается очень редко, поведение  $g$ -факторов дублета В в этой области мы рассматривать не будем. Однако наши результаты можно проверить для случая кубической симметрии, когда триплет  $\Gamma_5$  с его двукратным вырождением по спину расщепляется спин-орбитальной связью на дублет и квадруплет, которые с помощью фиктивных угловых моментов можно обозначить соответственно как  $(\Gamma_5, \tilde{1}/2)$  и  $(\Gamma_5, \tilde{3}/2)$ . Для дублета и квадруплета  $g$ -фактор в случае кубической симметрии, конечно, является изотропным и может быть вычислен с использованием модифицированной формулы Ланде, даваемой уравнением (7.32). Подставляя в нее значения  $\tilde{l} = 1$ ,  $S = 1/2$ ,  $g_l = \alpha = -1$ ,  $g_s = 2$ , получаем

$$g(\Gamma_5, \tilde{J}) = \frac{1}{2} - \frac{15}{8\tilde{J}(\tilde{J} + 1)} \quad (7.79a)$$

и, следовательно,

$$g\left(\Gamma_5, \frac{\tilde{1}}{2}\right) = -2, \quad g\left(\Gamma_5, \frac{\tilde{3}}{2}\right) = 0. \quad (7.79б)$$

Для параметра  $\delta$ , соответствующего кубической симметрии,  $\cos 2\delta = 1/3$ ,  $\sin 2\delta = \sqrt{8}/3$ , и тогда формулы табл. 7.10 приводят к изотропным значениям  $g$ -факторов, равным  $-2$  и  $0$ , в согласии с равенствами (7.79б).

Мы видим, что для квадруплетного состояния  $g = 0$ ; в действительности квадруплет образуется при пересечении в точке  $\Delta = 0$  двух дублетов В и С, для последнего из которых всегда

$g_{\parallel} = g_{\perp} = 0$ , а для первого  $g_{\parallel} = g_{\perp} = 0$  в момент пересечения, соответствующий точке  $(0, 0)$  на фиг. 7.23. Тот факт, что для дублета  $A$   $g$ -фактор хотя и является изотропным, но равен  $-2$ , а не  $+2$ , напоминает нам о том, что в величину  $g$ -фактора должен вносить вклад и орбитальный момент. К обсуждению этого вопроса мы позднее вернемся. [К сожалению, этот результат на фиг. 7.23 соответствует точке  $(-2, 2+)$ , так как мы сделали выбор знака  $g_{\perp}$  более подходящий для дублета  $B$ , чем для дублета  $A$ ; по этой причине позднее мы перерисуем эллипс (фиг. 8.2), когда будем рассматривать дублет  $A$  в качестве основного состояния для случаев отрицательного значения параметра спин-орбитальной связи  $\lambda$ .]

Теперь вернемся к измеренным значениям  $g_{\parallel} = 1,25$  и  $g_{\perp} = 1,14$  для цезиево-титановых квасцов. Несмотря на то что знак  $g_{\parallel}$  не был экспериментально определен, измеренные значения  $g$ -факторов должны принадлежать дублету  $B$ , так как для дублета  $C$   $g_{\parallel} = g_{\perp} = 0$ . Экспериментальные значения  $g$ -факторов на фиг. 7.23 располагаются в точке, которая вполне определенно лежит внутри эллипса дозволённых значений, поэтому мы можем заключить, что приближения, на основе которых был построен этот эллипс, являются разумными. Такое приближение игнорирует примесь состояний дублета  $\Gamma_3$ , но влияние последних, по-видимому, не скажется на изменении значений  $g$ -факторов более чем на несколько процентов; вместе с тем строгое рассмотрение [31] показывает, что таким путем нельзя получить более точного согласия с экспериментом.

Возможная альтернатива состоит в том, чтобы отказаться от простой теории кристаллического поля и учесть эффекты образования связи с лигандами. Как показано в § 4 этой главы и в т. 2, гл. 20, это приводит к уменьшению орбитального момента. В случае конфигурации  $d^1$  и при рассмотрении состояний триплета  $\Gamma_3$ , которые могут принимать участие в образовании только  $\pi$ -связи, дело сводится к тому, что матричные элементы орбитального момента умножаются на множитель  $k_{\pi}$ , который для краткости здесь обозначим через  $k$ . Этот множитель является изотропным лишь в случае кубической симметрии; однако чтобы избежать введения многих параметров, мы предположим, что  $k$  является изотропным даже в присутствии небольшого тригонального искажения. Тогда для дублета  $B$

$$g_{\parallel} = (2 + k) \cos 2\delta - k, \quad (7.80)$$

$$g_{\perp} = |1 + \cos 2\delta - \sqrt{2} k \sin 2\delta|.$$

Для данного значения  $k (< 1)$  эти формулы дают эллипс, который проходит (при  $\delta = 0$ ) через точку  $(+2, +2)$ , соответствующую

щую чисто спиновому магнетизму, а в других случаях лежит внутри эллипса, показанного на фиг. 7.23. Однако чтобы получить значения  $g$ -факторов, близкие к экспериментальным, оказывается необходимо потребовать очень малое значение  $k$ , равное примерно 0,7. Соответствие теории с экспериментом не является точным хотя бы потому, что мы всегда пренебрегаем поправками, обусловленными примесями  $\Gamma_3$ -состояний, однако и в дальнейшем анализе при отсутствии для цезиево-титановых квасцов экспериментальной информации о положениях уровней  $A$  и  $B$  учитывать их не имеет смысла.

ТАБЛИЦА 7.11

**Уровни энергии и значения  $g$ -факторов крамеровских дублетов орбитального триплетта  $\Gamma_5$  двух ионов с конфигурацией  $d^1$  в кристалле  $Al_2O_3$ , полученные из наблюдений инфракрасных спектров**

Данные взяты из работ Нельсона, Уонга и Шавлова [32], Уонга, Бергрена и Шавлова [33], Джойса и Ричардса [34]. Магнитный резонанс для основного дублета иона  $Ti^{3+}$  в кристалле  $Al_2O_3$  с  $|g_{\parallel}| = 1,07$ ,  $|g_{\perp}| < 0,1$  наблюдали Каск, Корниенко, Мандельштам и Прохоров [35].

Энергия, $см^{-1}$	$Ti^{3+}$ в $Al_2O_3$ $g_{\parallel}$	$ g_{\perp} $	Энергия, $см^{-1}$	$V^{4+}$ в $Al_2O_3$ $g_{\parallel}$	$ g_{\perp} $
107,5	1,9 (выч.)		52,6	1,8 (выч.)	
37,8	-2,00 (6)	<0,1	28,0	-1,43 (4)	<0,2
0	+1,11 (3)	<0,1	0	+1,43 (4)	<0,2

Столь же трудной проблемой для простой теории поля лигандов является объяснение экспериментальных результатов для иона  $Ti^{3+}$  в тригональном поле кристалла  $Al_2O_3$  (табл. 7.11). Результаты экспериментов по резонансу для основного дублета не могут быть удовлетворительно объяснены кривой ( $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$ ), изображенной на фиг. 7.23 для дублетов  $A$ ,  $B$ . Для дублета  $C$   $g_{\perp} = 0$ , что приводит к запрещению перехода, и мы можем объяснить малое значение  $g_{\parallel} = 1,07$ , только используя формулу  $g_{\parallel} = g_s - 2k_{\parallel}$  табл. 7.10 с очень небольшой величиной  $k_{\parallel} = 0,47$ . Так как истинное значение  $g_{\perp}$  неизвестно, возможно, что резонансный переход допускается в связи с существованием эффекта Зеемана третьего порядка, возникающего благодаря подмешиванию к основному состоянию ближайшего низколежащего возбужденного состояния с энергией  $38 см^{-1}$ .

Трудно также согласовать положение возбужденных дублетов с фиг. 7.21, где очевидно, нет такого отрицательного значения ( $\Delta/\lambda$ ), для которого нижним уровнем являлся бы только дублет  $C$  при условии, что  $(W_A - W_B)$  примерно равно  $2(W_B - W_C)$ . Кроме того, минимальное общее расщепление триплетта

$\Gamma_3$  равно  $1,46\lambda$ , что при наблюдаемом полном расщеплении в  $108 \text{ см}^{-1}$  приводит к значению  $\lambda \sim 74 \text{ см}^{-1}$ , которое составляет менее половины значения параметра  $\lambda$  для свободного иона. Этот результат находится в согласии с небольшим значением  $k_{\parallel}$ , но как  $\lambda$ , так и  $k_{\parallel}$  являются чрезвычайно малыми величинами.

Мы можем расширить возможности теории, допустив, что параметры  $\lambda$  и  $k$  являются «анизотропными»; полученные таким образом результаты приведены в табл. 7.9 и 7.10. Спин-орбитальная связь и зеемановские взаимодействия тогда имеют форму

$$-\lambda_{\parallel} \tilde{l}_z S_z - \lambda_{\perp} (\tilde{l}_x S_x + \tilde{l}_y S_y) + \\ + \beta (-k_{\parallel} \tilde{l}_z + g_s S_z) H_z - k_{\perp} \beta (\tilde{l}_x H_x + \tilde{l}_y H_y) + g_s \beta (S_x H_x + S_y H_y),$$

где отрицательные знаки, как и прежде, возникают вследствие использования для триплета  $\Gamma_3$  фиктивного орбитального момента  $\tilde{l} = 1$ . Единственное изменение в матрице энергии (7.77) сведется к тому, что в диагональных элементах вместо параметра  $\lambda$  будет теперь стоять величина  $\lambda_{\parallel}$ , а в недиагональных элементах — величина  $\lambda_{\perp}$ , так что функции, приведенные в табл. 7.9, по-прежнему будут пригодны, а для уровней энергии и  $g$ -факторов сохраняют справедливость выражения, обозначаемые в табл. 7.9 и 7.10 термином «анизотропные». Для определения всех параметров недостаточно наблюдаемых уровней энергии и значения  $g_{\parallel}$  для основного дублета, но из этих данных следует, что  $\lambda_{\perp} \leq 50 \text{ см}^{-1}$ ,  $\lambda_{\parallel} > 73 \text{ см}^{-1}$ , а  $k_{\parallel} = 0,47$ . Расщепление в тригональном поле  $\Delta = -v$  должно быть чрезвычайно малым в противоположность относительно большим величинам, обнаруженным для других ионов в кристалле  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которые приведены в табл. 7.4.

Для изоэлектронного иона  $\text{V}^{4+}$  в кристалле  $\text{Al}_2\text{O}_3$  величина расщепления триплета  $\Gamma_3$  (табл. 7.11) еще меньше, чем для иона  $\text{Ti}^{3+}$ , хотя значение параметра спин-орбитального взаимодействия для свободного иона больше. Очевидно, модель статического поля лигандов является неприемлемой, и Мак-Ферлейн, Уонг и Стердж [36] (см. также [34]) показали, что основные особенности полученных результатов могут быть объяснены с помощью динамического эффекта Яна — Теллера. Это приводит к динамическому замораживанию не только спин-орбитальной связи и орбитального момента триплета  $\Gamma_3$ , но также и расщепления, обусловленного тригональной компонентой поля лигандов. Теория допускает для этого расщепления значение  $v$  от 700 до  $1000 \text{ см}^{-1}$ , что согласуется с значениями, приведенными в табл. 7.4 для других ионов, В дополнение требуется значи-

тельное уменьшение величины  $k$  ( $\approx 0,8$ ), обусловленное ковалентностью. Для дальнейшего обсуждения вопроса следует обратиться к гл. 21 (т. 2) и работе Хема [37] или к работам, упоминавшимся выше.

### § 9. $3d^2 \cdot V^{3+}$ , $Cr^{4+}$ в октаэдрическом поле.

$${}^3F, L=3, S=1$$

Этот ион также является химически довольно нестабильным, в связи с чем о нем имеется мало экспериментальных сведений. Одним из немногих изученных соединений являются ванадиево-аммониевые квасцы,  $V(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , которые, как ожидается, имеют обычную структуру квасцов с октаэдрической локальной симметрией при небольшом тригональном искажении; мы будем предполагать, что это действительно так. (Это осторожное заявление отражает тот факт, что, как показывает рентгеноструктурный анализ, такая структура наблюдается при комнатной температуре, но, как было обнаружено, вместе с тем ряд квасцов подвергается кристаллографическим изменениям, связанным с сегнетоэлектрическими эффектами при низких температурах.) В действительности основные результаты, которые мы будем обсуждать, получены не из данных по магнитному резонансу, а из измерений восприимчивости [38], которые могут быть интерпретированы при допущении, что основным является уровень, описываемый гамильтонианом

$$\mathcal{H} = D \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} + g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) \quad (7.81)$$

с  $S=1$ ,  $D = +4,8 \text{ см}^{-1}$ ,  $g_{\parallel} = 1,96$ ,  $g_{\perp} = 1,82$ . При температуре ниже комнатной нет других уровней энергии, которые бы были заметно заселены. Следовательно, ситуация такова, как будто мы имеем основной уровень, являющийся орбитальным синглетом, с трехкратным спиновым вырождением, которое снимается вследствие наличия в гамильтониане (7.81) довольно большой константы начального расщепления  $D$  и отчасти за счет анизотропии  $g$ -фактора.

Основным состоянием иона с конфигурацией  $d^2$  является  ${}^3F_2$ -состояние, расщепление которого в кубическом поле с тригональным искажением показано на фиг. 7.6. Параметр кубического поля  $B_4$  для иона с конфигурацией  $d^2$  в октаэдрическом поле является отрицательным, так что нижним уровнем оказывается триплет  $\Gamma_4$ . Тригональным полем он расщепляется на синглет и дублет, и с точки зрения приведенных выше результатов мы должны ожидать, что синглет лежит намного ниже дублета. Этот орбитальный синглет имеет трехкратное вырож-

дение по спину, которое снимается эффектами спин-орбитальной связи во втором порядке с небольшим вкладом от спин-спинового взаимодействия [уравнение (7.16)].

В последующем изложении мы дадим приближенный анализ, использующий только состояния мультиплета  $\Gamma_4$  и основанный на работе Чакраварти [39], который следует теории Абрагама и Прайса [40]. Мультиплет  $\Gamma_4$  рассматривается как орбитальный триплет с фиктивным угловым моментом  $\tilde{l} = 1$ , с эффективными орбитальными  $g$ -факторами  $\alpha$ ,  $\alpha'$  для компонент орбитального момента параллельной и перпендикулярной тригональной оси соответственно. Мы допустим, что действие тригонального поля сводится к тому, что уровень энергии с состояниями  $|+\tilde{I}\rangle$ ,  $|-\tilde{I}\rangle$  располагается на величину  $\Delta$  выше состояния  $|\tilde{0}\rangle$ , так что эффективный гамильтониан, действующий в пределах состояний  $\Gamma_4$ -мультиплета, трехкратно вырожденного по спину ( $S = 1$ ), имеет вид

$$\mathcal{H}(\Gamma_4) = \Delta(\tilde{l}_z^2) + \alpha\lambda\tilde{l}_z S_z + \alpha'\lambda'(\tilde{l}_x S_x + \tilde{l}_y S_y) + \\ + \beta(\alpha\tilde{l}_z + 2S_z)H_z + \beta(\alpha'\tilde{l}_x + 2S_x)H_x + \beta(\alpha'\tilde{l}_y + 2S_y)H_y, \quad (7.82)$$

где знаки величин  $\Delta$ ,  $\alpha$  и  $\alpha'$  являются обратными по отношению к знакам, использованным Чакраварти. Полагая интервал  $\Delta$  и параметры спин-орбитальной связи  $\lambda$ ,  $\lambda'$  положительными, мы получаем группу из трех низколежащих состояний, соответствующих основному «спиновому» триплету, описываемому гамильтонианом (7.81). В отсутствие магнитного поля эти три состояния характеризуются следующими функциями:

<i>Состояния, выраженные через функции <math> \tilde{l}_z, S_z\rangle</math></i>	<i>Энергия</i>
$(1 + \delta^2)^{-1/2} \{ \tilde{0}, +1\rangle + \delta +\tilde{I}, 0\rangle\}$	$\frac{1}{2}(\Delta - S_1)$
$(1 + 2\varepsilon^2)^{-1/2} \{ \tilde{0}, 0\rangle + \varepsilon +\tilde{I}, -1\rangle + \varepsilon -\tilde{I}, +1\rangle\}$	$\frac{1}{2}(\Delta - \alpha\lambda - S_0)$
$(1 + \delta^2)^{-1/2} \{ \tilde{0}, -1\rangle + \delta -\tilde{I}, 0\rangle\}$	$\frac{1}{2}(\Delta - S_1)$

Здесь  $\delta = (\Delta - S_1)/2\alpha'\lambda'$ ,  $\varepsilon = (\Delta - \alpha\lambda - S_0)/4\alpha'\lambda'$  и

$$S_1 = (\Delta^2 + 4\alpha'^2\lambda'^2)^{1/2}, \quad S_0 = \{(\Delta - \alpha\lambda)^2 + 8\alpha'^2\lambda'^2\}^{1/2}.$$

Первое и третье состояния (соответствующие в спиновом гамильтониане основному триплету компонентам  $S_z = \pm 1$ ) располагаются выше второго состояния ( $S_z = 0$ ) на величину

$$D = \frac{1}{2}(S_0 - S_1 + \alpha\lambda).$$

В пределе, когда константа спин-орбитальной связи очень мала по сравнению с интервалом  $\Delta$ , как  $\delta$ , так и  $\epsilon$  стремятся к  $\delta = \epsilon = -\alpha'\lambda'/\Delta$ , а величина  $D$  становится равной  $\alpha'2\lambda'^2/\Delta = -\alpha'\lambda'\delta$ . При вычислении зеемановской энергии как энергии возмущения находим

$$g_{\parallel} = (2 + \alpha\delta^2)(1 + \delta^2)^{-1} \approx 2 - (2 - \alpha)\delta^2,$$

$$g_{\perp} = \{2 + 2\delta\epsilon + \alpha'(\delta + \epsilon)\} \{(1 + \delta^2)(1 + 2\epsilon^2)\}^{-1/2} \approx 2 + 2\alpha'\delta - \delta^2,$$

где в приближенных выражениях мы положили  $\epsilon = \delta$ .

Таким образом, теория приводит к правильным результатам в том отношении, что предсказывает для  $g_{\perp}$  отклонение от чисто спинового значения в первом порядке теории возмущений, а для  $g_{\parallel}$  — во втором, а также дает положительное значение величины  $D$ . Предполагая, что  $\lambda = \lambda'$ , Чакраварти объяснил восприимчивость ванадиево-аммониевых квасцов в интервале температур от комнатной до гелиевой с использованием значений

$$\begin{aligned} \Delta &= 1390 \text{ см}^{-1}, & \lambda &= +64 \text{ см}^{-1}, \\ \alpha &= -1,10, & \alpha' &= -1,35. \end{aligned}$$

Величина  $\lambda$  заметно меньше значения  $+104 \text{ см}^{-1}$  для свободного иона; тот же самый результат был получен Зигертом [41] и свидетельствует о наличии значительной ковалентной связи. Однако Чакраварти не пришлось уменьшать орбитальный момент, если не считать того, что уменьшение могло быть скрыто в пониженных значениях факторов  $\alpha$ ,  $\alpha'$ , которые приписывались примеси  $^3P$ -состояний.

ТАБЛИЦА 7.12

Результаты исследования методами магнитного резонанса и инфракрасной спектроскопии некоторых ионов с конфигурацией  $3d^2$  в кристалле  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Ион	$D, \text{ см}^{-1}$	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel}, 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	Литература
$^{51}\text{V}^{3+}$	+7,0 (3)	1,915 (2)	1,63 (5)	95,9 (5)	[42, 43]
	8,29 (2)				[44]
	8,25 (2)	1,92 (3)	1,74 (2)		[34]
$\text{Cr}^{4+}$	+7	1,90			[45]

Магнитный резонанс ионов  $\text{V}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$  в конфигурации  $d^2$  наблюдался в кристалле  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , и полученные результаты собраны в табл. 7.12. Наиболее точные значения параметров для

иона.  $V^{3+}$  были получены Джойсом и Ричардсом [34], использовавшими для наблюдения переходов  $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |0\rangle$  в магнитном поле фурье-спектроскопию в далекой инфракрасной области. Последующее обсуждение (см. § 14 гл. 3) иллюстрирует приближение, необходимое для объяснения результатов работ Зверева и Прохорова [42, 43], которые на низких частотах наблюдали резонанс, обусловленный переходом  $S_z = | + 1\rangle \leftrightarrow | - 1\rangle$ . В нулевом магнитном поле с кристаллическим полем тригональной симметрии эти два состояния должны принадлежать одному вырожденному уровню энергии, а когда магнитное поле приложено параллельно тригональной оси, уровень расщепляется на два, и его расщепление (включая сверхтонкую структуру) должно быть равно  $2g_{\parallel}\beta H + 2A_{\parallel}m$ . Этот переход наблюдался, когда высокочастотное поле было приложено параллельно тригональной оси; в поле строго тригональной симметрии переход должен быть запрещен, и его наблюдение свидетельствует о наличии в спиновом гамильтониане члена вида  $E(S_x^2 - S_y^2)$ , присутствие которого обусловлено напряжениями и дефектами кристалла. Значение константы  $D$  определяется из температурной зависимости интенсивности при температурах ниже 4 К, когда интенсивность резко уменьшается с понижением температуры и с уменьшением заселенностей возбужденных  $|\pm 1\rangle$ -состояний. Если магнитное поле направлено под углом  $\theta$  к тригональной оси, то переходы смещаются в область более высоких полей, так как в первом приближении теории возмущений расщепление  $|\pm 1\rangle$ -состояний пропорционально проекции поля  $H \cos \theta$  на тригональную ось. Однако Зверев и Прохоров наблюдали для иона  $V^{3+}$  широкую линию с центром при 19 800 Э на частоте 9300 МГц в случае поля, перпендикулярного тригональной оси. В такой ситуации два уровня, вырожденные при  $E = 0$ , расщепляются на величину  $(g_{\perp}\beta H)^2/D$  и переход для переменного поля, направленного вдоль тригональной оси, частично разрешен. Этот эксперимент позволил найти первое из значений  $g_{\perp}$ , приведенных в табл. 7.12; сверхтонкая структура при этом не была разрешена. Зверев и Прохоров интерпретировали свои результаты в рамках изложенной выше теории с параметрами  $\lambda = +38 \text{ см}^{-1}$ ,  $\alpha = -1,40$ ,  $\alpha' = -1,17$  и с тригональным расщеплением орбитального триплетта  $\Gamma_4$ , равным  $280 \text{ см}^{-1}$ . Эти значения намного отличаются от полученных Прайсом и Рансименом [13], которые из оптических спектров и для объяснения расщепления основного состояния, равного  $8 \text{ см}^{-1}$ , нашли, что расщепление в тригональном поле равно  $\Delta = = 1200 \text{ см}^{-1}$  и параметр  $\lambda \approx 70 \text{ см}^{-1}$ .

В выше приведенных формулах мы пренебрегли влиянием спин-спинового взаимодействия, которое при  $\Delta \gg \lambda$  добавляет



к константе  $D$  величину  $3\rho/2$ . Однако константа  $\rho$  по оценке составляет около  $0,26 \text{ см}^{-1}$  (см. табл. 7.6), так что вклад спин-спинового взаимодействия является несущественным.

### § 10. $3d^3$ . $V^{2+}$ , $Cr^{3+}$ , $Mn^{4+}$ в октаэдрическом поле.

$${}^4F, L=3, S=3/2$$

Интенсивные исследования магнитного резонанса и оптических спектров были проведены для иона  $Cr^{3+}$  преимущественно в октаэдрическом поле. Значительное количество данных имеется также и для ионов  $V^{2+}$  и  $Mn^{4+}$ . Спектр парамагнитного резонанса, наблюдаемый для основного состояния, является таким, который ожидается для спинового квадруплета с  $g$ -фактором, близким к  $g$ -фактору свободного электрона, и с малым начальным расщеплением. Спектр можно интерпретировать спиновым гамильтонианом вида

$$\mathcal{H} = \beta(\mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}) + (\mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}) + (\mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}) + (\mathbf{I} \cdot \mathbf{P} \cdot \mathbf{I}) \quad (7.83)$$

с  $g$ -фактором, равным приблизительно 1.98, с малой или полностью отсутствующей анизотропией и параметром начального расщепления  $D$ , составляющим около  $0,1 \text{ см}^{-1}$ . Магнитная сверхтонкая структура практически изотропна, а электрическое квадрупольное взаимодействие очень мало.

Результаты свидетельствуют о том, что основное состояние иона является орбитальным синглетом, а энергетический интервал до возбужденных состояний больше, чем величина спин-орбитальной связи. Эти выводы согласуются с теорией кристаллического поля, которая, как можно увидеть из фиг. 7.5 и 7.6, для положительного значения параметра  $B_4$  в случае конфигурации  $d^3$  в октаэдрическом окружении предсказывает, что основным орбитальным состоянием должен быть синглет. Таким образом, если пренебречь спин-орбитальной связью, мы должны ожидать в качестве основного уровня нерасщепленный спиновый квадруплет,  $g$ -фактор которого равен чисто спиновому значению. Однако матричные элементы спин-орбитальной связи между основным орбитальным синглетом  $\Gamma_2$  и возбужденным триплетом  $\Gamma_5$  (но не между синглетом  $\Gamma_2$  и вторым возбужденным триплетом  $\Gamma_4$ ) не равны нулю. Если мы обозначим волновые функции триплета  $\Gamma_5$  через компоненты фиктивного углового момента  $|\tilde{l}\rangle$  и воспользуемся теорией возмущений во втором порядке, то результаты для основного спинового квадруплета могут быть представлены в виде, который одинаково пригоден в случае искажения октаэдра как вдоль тетрагональной, так и вдоль тригональной оси.

ТАБЛИЦА 7.13

Состояние основного спинового квартета  $S=3/2$  орбитального синглета  $\Gamma_2$  иона с конфигурацией  $d^3$  в октаэдрическом поле лигандов с тетрагональным или тригональным искажением кубической симметрии

$$\begin{aligned}
 \left| +\frac{\tilde{3}}{2} \right\rangle &= \left| \Gamma_2, +\frac{3}{2} \right\rangle - \frac{3\lambda}{\Delta_0} \left| \Gamma_5(\tilde{0}), +\frac{3}{2} \right\rangle + \frac{\sqrt{6}\lambda}{\Delta_1} \left| \Gamma_5(+\tilde{1}), +\frac{1}{2} \right\rangle \\
 \left| +\frac{\tilde{1}}{2} \right\rangle &+ \left| \Gamma_2, +\frac{1}{2} \right\rangle - \frac{\lambda}{\Delta_0} \left| \Gamma_5(\tilde{0}), +\frac{1}{2} \right\rangle + \\
 &+ \frac{2\sqrt{2}\lambda}{\Delta_1} \left| \Gamma_5(+\tilde{1}), -\frac{1}{2} \right\rangle - \frac{\sqrt{6}\lambda}{\Delta_1} \left| \Gamma_5(-\tilde{1}), +\frac{3}{2} \right\rangle \\
 \left| -\frac{\tilde{1}}{2} \right\rangle &= \left| \Gamma_2, -\frac{1}{2} \right\rangle + \frac{\lambda}{\Delta_0} \left| \Gamma_5(\tilde{0}), -\frac{1}{2} \right\rangle - \frac{2\sqrt{2}\lambda}{\Delta_1} \left| \Gamma_5(-\tilde{1}), +\frac{1}{2} \right\rangle + \\
 &+ \frac{\sqrt{6}\lambda}{\Delta_1} \left| \Gamma_5(+\tilde{1}), -\frac{3}{2} \right\rangle \\
 \left| -\frac{\tilde{3}}{2} \right\rangle &= \left| \Gamma_2, -\frac{3}{2} \right\rangle + \frac{3\lambda}{\Delta_0} \left| \Gamma_5(\tilde{0}), -\frac{3}{2} \right\rangle - \frac{\sqrt{6}\lambda}{\Delta_1} \left| \Gamma_5(-\tilde{1}), -\frac{1}{2} \right\rangle
 \end{aligned}$$

Для этой цели мы допустим, что состояния  $\Gamma_5$  с  $\tilde{l}_z = \pm 1$  лежат выше основного орбитального синглета на величину  $\Delta_1$ , а состояние  $\Gamma_5$  с  $\tilde{l}_z = 0$  имеет энергию, превышающую энергию синглета на величину  $\Delta_0$ . Разность между интервалами  $\Delta_1$  и  $\Delta_0$  равна величине расщепления триплета  $\Gamma_5$  полем тетрагональной или тригональной симметрии. Наличие недиагональных матричных элементов спин-орбитальной связи приводит тогда к состояниям основного «спинового» квартета, которые собраны в табл. 7.13. Этот квартет может быть описан спиновым гамильтонианом (7.81) с  $S = 3/2$  и  $g$ -факторами

$$g_{\parallel} = g_s - \frac{8\lambda}{\Delta_0}, \quad g_{\perp} = g_s - \frac{8\lambda}{\Delta_1}. \quad (7.84a)$$

С точностью до второго порядка теории возмущений энергетические уровни таковы:

$$\begin{aligned}
 W_{\pm 3/2} &= -\frac{9\lambda^2}{\Delta_0} - \frac{6\lambda^2}{\Delta_1}, \\
 W_{\pm 1/2} &= -\frac{\lambda^2}{\Delta_0} - \frac{14\lambda^2}{\Delta_1},
 \end{aligned} \quad (7.84б)$$

откуда для константы  $D$  получаем выражение

$$W_{\pm 3/2} - W_{\pm 1/2} = 2D = -\frac{8\lambda^2}{\Delta_0} + \frac{8\lambda^2}{\Delta_1}. \quad (7.84в)$$

Вместе с тем для константы  $D$  имеется поправка третьего порядка, которая в действительности, если речь идет о тригональ-

ном искажении, является величиной такого же порядка (см. ниже).

Если ион находится в поле кубической симметрии, то  $\Delta_0 = \Delta_1$ , так что  $g$ -фактор изотропен и мы имеем нерасщепленный спиновый квартет с  $g$ -фактором, несколько меньшим чисто спинового значения. Такая картина наблюдается для ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  в кристалле  $\text{MgO}$  в отсутствие компенсации заряда, а также для иона  $\text{V}^{2+}$  (табл. 7.14). Аналогичные значения  $g$ -факторов наблюдались в гидратированных солях, и вместе с тем обнаружилось, что отклонение  $g$ -фактора от чисто спинового значения меньше, чем это предсказывается простой формулой. Полосы оптического поглощения дают для комплекса  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  значение  $\Delta$  около  $17\,500\text{ см}^{-1}$ , так что с использованием константы  $\lambda$  для свободного иона мы должны ожидать  $g - 2 = -8\lambda/\Delta$ , что составляет приблизительно  $-0,04$ , а не величину  $-0,02$ , которая обычно наблюдается; это расхождение может быть обусловлено эффектами образования связи, которые приводят к уменьшению эффективного значения параметра спин-орбитальной связи и орбитального момента.

ТАБЛИЦА 7.14

**Экспериментальные результаты для ионов с конфигурацией  $3d^3$  в поле симметрии, близкой октаэдрической**

Спиновый гамильтониан приведен в уравнении (7.1). Сверхтонкое взаимодействие почти полностью обусловлено поляризацией остова, которая создает на ядре поле порядка  $-192\text{кЭ}$  с небольшим орбитальным вкладом (от  $-4$  до  $-6\text{кЭ}$ ). Результаты для кристалла  $\text{Al}_2\text{O}_3$  взяты из работы [46].

Основа	Ион	Кубическая симметрия		Литература
		$g$	$A$ , $\text{см}^{-1}$	
MgO	$^{51}\text{V}^{2+}$	1,9803 (5)	0,00743 (2)	[47]
MgO	$^{53}\text{Cr}^{3+}$	1,9800 (5)	0,00162 (3)	[48]
MgO	$^{55}\text{Mn}^{4+}$	1,9941 (2)	0,007082 (10)	[49]

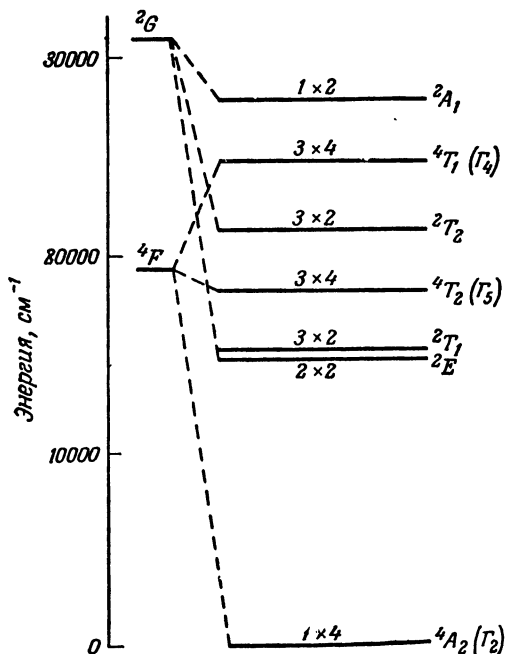
  

Основа	Ион	$g_{\parallel}$	Тригональная симметрия				
			$g_{\perp}$	$D$ , МГц	$A_{\parallel}$ , МГц	$A_{\perp}$ , МГц	$P_{\parallel}$ , МГц
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$^{51}\text{V}^{2+}$	1,991	$= g_{\parallel}$	-4803,6	-220,62	-222,9	-0,02
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$^{53}\text{Cr}^{3+}$	1,984 (1)	1,9867 (10)	-5723,5	+48,5	$= A_{\parallel}$	-0,105
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$^{55}\text{Mn}^{4+}$	1,993	$= g_{\parallel}$	-5868	-208,83	-211,4	+0,069

Веществом, наиболее интенсивно исследовавшимся (вследствие его важности как лазерного материала), является  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , у которого в месте положения иона  $\text{Al}^{3+}$  симметрия поля является тригональной. Результаты исследования электронного парамагнитного резонанса приведены в табл. 7.14, где для иона

$\text{Cr}^{3+}$  знак константы  $D$  определен из измерений оптического спектра [50]. На первый взгляд теоретически параметр  $D$  можно выразить через сдвиг спиновых уровней орбитального синглета  $\Gamma_2$  в приближении второго порядка, как это сделано в уравнении (7.84 в), но поскольку интервал  $\Delta_0$  отличается от величины  $\Delta_1$  только вследствие расщепления уровня  $\Gamma_5$  в тригональном поле, то в действительности выражение для  $D \sim \lambda^2 (\Delta_{\text{триг}}/\Delta^2)$  получено в приближении третьего порядка. Следовательно, нам необходимо позаботиться о том, чтобы включить в рассмотрение все члены третьего порядка. Сугано и Танабе [50] указали, что сравнимый по величине член появляется от примешивания к состоянию  $\Gamma_2$  состояния  $|\Gamma_4, \tilde{0}\rangle$  через взаимодействие с тригональным полем (фиг. 7.6). Величина этой примеси определяется отношением  $\delta \sim (\Delta_{\text{триг}}/\Delta)$ , а так как спин-орбитальная связь имеет матричные элементы между  $\Gamma_4$ - и  $\Gamma_5$ -состояниями, в константу  $D$  вносится вклад порядка  $\lambda^2 \delta/\Delta \approx \lambda^2 (\Delta_{\text{триг}}/\Delta^2)$ .

Используя простую теорию кристаллического поля, эти члены третьего порядка можно представить в виде явных функций параметров  $B_2^0, B_4^0$  и  $\Delta$  (или  $B_4$ ). Но это не имеет смысла по целому ряду причин. Прежде всего кристаллическое поле настолько сильно, что мы должны учесть присутствие возбужденных дублетных уровней, ряд из которых на самом деле расположен ниже возбужденных состояний, принадлежащих основному состоянию  ${}^4F$  (фиг. 7.24); кроме того, как было показано в работе [51], нельзя пренебрегать и конфигурационным взаимодействием; должны быть учтены также и эффекты образования связи. Следовательно, любая достаточно полная теория содержит ряд произвольных параметров, и необходимо сделать некоторые допущения, чтобы уменьшить число этих параметров до разумных пределов. Хотя точного объяснения оптических данных и данных магнитного резонанса не было получено, ясно, что [51] электронам, находящимся как в  $t_2$ -, так и в  $e$ -состояниях, должна быть приписана значительная степень ковалентности. Это сопровождается к тому же существенным уменьшением спин-орбитальной связи, что дает вполне приемлемое приближение для объяснения величины  $g_{\parallel}$ , но для получения столь большого значения константы  $D$ , какое наблюдается экспериментально, необходимо допустить, что спин-орбитальная связь является анизотропной. Иначе говоря, в двух слагаемых со знаменателями  $\Delta_0, \Delta_1$  в уравнениях (7.84) для  $g$ -факторов и смещений энергии состояний основного квартета необходимо использовать различные значения параметра  $\lambda$ . Однако более поздние расчеты [52] дают основание предполагать, что такое усовершенствование теории не является необходимым.



Фиг. 7.24. Нижние энергетические уровни иона  $\text{Cr}^{3+}$  в кубическом поле.

Расщепления те же, что имеют место для иона  $\text{Cr}^{3+}$  в кристалле  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в пренебрежении тригональным искажением. Показанные мультиплетности соответствуют произведениям спиновых и орбитальных вырождений.

Результаты измерений спектров ДЭЯР для ионов  $^{51}\text{V}^{2+}$ ,  $^{53}\text{Cr}^{3+}$ ,  $^{55}\text{Mn}^{4+}$  в кристалле  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , приведенные в табл. 7.14, делают возможным найти для этой серии ионов значение поля, обусловленного поляризацией остова [27]. После учета небольшого орбитального вклада величиной от  $-4$  до  $-6$  кЭ, вычисленного из величины  $g_{\parallel}$  при помощи уравнения (7.63), оказывается, что поле  $H_e^s$  на ядре [уравнение (7.68)] составляет  $-192,3 \pm 1$  кЭ на единицу электронного спина для всех трех ионов. Отрицательный знак означает, что поле  $H_e^s$  направлено противоположно спиновой намагниченности и параллельно электронному спину  $S$ . Для иона  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  в кристалле  $\text{MgO}$  (кубический) в спектре двойного резонанса Вунтоном и Дайером [53] были обнаружены некоторые члены высокого порядка вида (18.50) (т. 2), содержащие ядерное электрическое квадрупольное взаимодействие.

§ 11.  $3d^4$ .  $\text{Cr}^{2+}$  в октаэдрическом поле.

$${}^5D, L=2, S=2$$

Одним из немногих соединений этого иона, в которых наблюдался резонанс, является соль  $\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , имеющая ту же самую кристаллическую структуру, что и сульфат меди. Результаты, полученные Оно, Коиде, Секиямой и Абе [54], показывают, что основным уровнем является «спиновый» квинтет, описываемый гамильтонианом

$$\mathcal{H} = D \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} + E(S_x^2 - S_y^2) + \beta(g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z), \quad (7.85)$$

с  $S = 2$ ,  $|D| = 2,24 \text{ см}^{-1}$ ,  $|E| = 0,10 \text{ см}^{-1}$  и  $g$ -фактором, близким к 2.

Если учесть отрицательный знак для величины  $B_4$ , свойственный иону с конфигурацией  $d^4$  в октаэдрическом поле, то из фиг. 7.3 видно, что уровень  $\Gamma_3$  является нижним и он расщепляется далее в тетрагональном поле. Если имеется также и орторомбическое искажение, то уровень  $\Gamma_3$  не только расщепляется, но и два его состояния смешиваются, так что основным уровнем становится орбитальный синглет с волновой функцией вида

$$\cos \delta |2^0\rangle + \sin \delta |0\rangle,$$

обладающий пятикратным спиновым вырождением. Синглет будет слегка смещен за счет существования матричных элементов спин-орбитальной связи, которые связывают его с состоянием  $\Gamma_5$ , но не с другим орбитальным состоянием  $\Gamma_3$ . Эти же матричные элементы приводят к уменьшению  $g$ -фактора по сравнению с  $g$ -фактором свободного спина, а теория возмущений во втором порядке, включающая и спин-спиновое взаимодействие, дает следующие выражения для параметров спинового гамильтониана:

$$\begin{aligned} D &= -3 \left( \rho + \frac{\lambda^2}{\Delta} \right) \cos 2\delta, \\ E &= -\sqrt{3} \left( \rho + \frac{\lambda^2}{\Delta} \right) \sin 2\delta, \\ g_x &= 2 - 2 \frac{\lambda}{\Delta} (\cos \delta - \sqrt{3} \sin \delta)^2, \\ g_y &= 2 - 2 \frac{\lambda}{\Delta} (\cos \delta + \sqrt{3} \sin \delta)^2, \\ g_z &= 2 - 8 \frac{\lambda}{\Delta} \cos^2 \delta. \end{aligned} \quad (7.86)$$

Здесь орбитальные поправки к  $g$ -факторам даны только до первого порядка по  $\lambda/\Delta$ , где  $\lambda$  есть параметр спин-орбитального расщепления, а  $\Delta$  представляет собой величину энергии, на которую уровень  $\Gamma_5$  (его расщеплением пренебрегаем) превышает основное состояние;  $\rho$  есть константа спин-спинового взаимодействия [уравнения (16.43), (16.44) (т. 2)]. Из этих выражений видно, что  $E/D = 3^{-1/2} \text{tg } 2\delta$ , а экспериментальный результат, состоящий в том, что величина  $|E|$  мала по сравнению с  $|D|$ , означает, что  $\delta$  должно быть близко к 0 или  $\pi/2$ . Правильный выбор значения  $\delta$  зависит от знака  $D$ , но, к сожалению, он не был определен экспериментально. Однако результат для изоморфного кристалла  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  с однозначностью свидетельствуют о том, что величина  $\delta$  близка к нулю, поэтому можно предположить, что это значение является правильным и для кристалла  $\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Считая  $\lambda = 58 \text{ см}^{-1}$ , можно объяснить экспериментальные результаты, положив интервал  $\Delta = 10\,000 \text{ см}^{-1}$ , что является приемлемым по порядку величины значением для параметра  $10Dq$  (табл. 7.3). Тогда можно ожидать, что  $g_z = 1,95$ ,  $g_x \approx g_y = 1,99$ .

Интересен случай, когда ион с конфигурацией  $d^4$  находится в чисто октаэдрическом поле. Тогда орбитальные состояния  $|2^s\rangle$ ,  $|0\rangle$  принадлежат одному уровню энергии, и с учетом спина  $S = 2$  мы имеем мультиплет из 10 состояний, который расщепляется в приближении второго порядка благодаря спин-орбитальной связи (порядка  $\lambda^2/\Delta$ ) и спин-спиновому взаимодействию. Состояния и уровни энергии в нулевом магнитном поле приведены в табл. 7.15, где как для спиновых, так и для орбитальных состояний использованы сокращения

$$|2^s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ | + 2 \rangle + | - 2 \rangle \}, \quad |2^a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ | + 2 \rangle - | - 2 \rangle \}.$$

Здесь за нуль энергии выбран центр тяжести уровней энергии. Очевидно, эффект Зеемана в таком мультиплете носит довольно сложный характер. В слабых полях, когда  $\beta H \ll (\rho + \lambda^2/\Delta)$ , эффект Зеемана первого порядка имеет место только для триплетов, и каждый из них, если пренебречь поправками порядка  $\lambda/\Delta$ , ведет себя подобно триплету с нулевым начальным расщеплением и изотропным  $g$ -фактором, равным 1. Поскольку интервал между последующими энергетическими уровнями в нулевом поле должен составлять 2—3  $\text{см}^{-1}$ , условие слабого поля является наиболее вероятной ситуацией, которая должна встречаться в эксперименте по магнитному резонансу. Но часто может оказаться, что эти вычисления являются не более чем удовлетворением педантичного любопытства (см., однако, § 17 данной главы,  $3d^6$  в тетраэдрическом поле). Без сомнения, это приближение совершенно нереалистично для иона  $\text{Cr}^{2+}$  в  $\text{MgO}$ , где ион

ТАБЛИЦА 7.15

**Уровни энергии и состояния орбитального дублета  $\Gamma_3$  с  $S=2$ ,  
который является основным уровнем конфигурации  $d^4$  в строго  
октаэдрическом поле**

Состояния основного орбитального дублета есть  $|0\rangle, |2^s\rangle = (1/\sqrt{2})\{|+2\rangle + |-2\rangle\}$ ; примесь состояний возбужденного орбитального триплета  $\Gamma_3$  во втором порядке через спин-орбитальную связь опущена, но включен их вклад в энергию расщепления. Обозначения  $|2^s\rangle, |2^a\rangle$  используются также и для спиновых состояний с  $|2^a\rangle = (1/\sqrt{2})\{|+2\rangle - |-2\rangle\}$ .

Энергия	Мультиплетность	Состояния
$W = +12\left(\rho + \frac{\lambda^2}{\Delta}\right)$	Синглет	$\frac{1}{\sqrt{2}}\{ 0, 2^s\rangle -  2^s, 0\rangle\}$
$W = +6\left(\rho + \frac{\lambda^2}{\Delta}\right)$	Триплет	$\begin{cases} \sqrt{\frac{3}{4}} 2^s, +1\rangle - \frac{1}{2} 0, -1\rangle \\  0, 2^a\rangle \\ -\sqrt{\frac{3}{4}} 2^s, -1\rangle + \frac{1}{2} 0, +1\rangle \end{cases}$
$W = 0$	Дублет	$\begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}}\{ 0, 2^s\rangle +  2^s, 0\rangle\} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\{ 2^s, 2^s\rangle -  0, 0\rangle\} \end{cases}$
$W = -6\left(\rho + \frac{\lambda^2}{\Delta}\right)$	Триплет	$\begin{cases} -\frac{1}{2} 2^s, 1\rangle - \sqrt{\frac{3}{4}} 0, +1\rangle \\  2^s, 2^a\rangle \\ \frac{1}{2} 2^s, +1\rangle + \sqrt{\frac{3}{4}} 0, -1\rangle \end{cases}$
$W = -12\left(\rho + \frac{\lambda^2}{\Delta}\right)$	Синглет	$\frac{1}{\sqrt{2}}\{ 2^s, 2^s\rangle +  0, 0\rangle\}$

так сильно связан с решеткой, что уровни энергии радикально меняются вследствие существования эффекта Яна — Теллера и решеточных напряжений. Эта проблема обсуждается Флетчером и Стивенсом [55] в связи с акустическими парамагнитными резонансными измерениями Маршалла и Ремптона [56].

**§ 12.  $3d^5$ .  $\text{Cr}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрическом поле.**

$${}^6S_{5/2}, L=0, S=5/2$$

Если бы основное состояние этих ионов было чистым  ${}^6S_{5/2}$ -состоянием, то спектр магнитного резонанса был бы чрезвычайно простым. Секстет не имел бы других расщеплений, кроме обус-



довленных зеемановским взаимодействием, и должна была бы наблюдаться единственная линия с чисто спиновым  $g$ -фактором, равным 2,0023. На самом же деле спектр является довольно сложным и обладает как тонкой, так и сверхтонкой структурой. Тонкая структура может быть описана набором спиновых операторов  $O_k^q$ , где  $k$  является четным и не может принимать значение больше 4. В случаях преобладающей кубической симметрии с малым аксиальным искажением вдоль тетрагональной или тригональной оси спиновый гамильтониан соответственно имеет вид

тетрагональный:

$$\mathcal{H} = \beta(\mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}) + B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0. \quad (7.87)$$

тригональный:

$$\mathcal{H} = \beta(\mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}) - \frac{2}{3} B_4(O_4^0 + 20\sqrt{2} O_4^3) + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0. \quad (7.88)$$

В большинстве опубликованных работ результаты были представлены в виде эквивалентного спинового гамильтониана

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \beta(\mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}) + \frac{1}{6} a \left\{ S_z^4 + S_y^4 + S_x^4 - \frac{1}{5} S(S+1)(3S^2 + 3S - 1) \right\} + \\ & + D \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} + \\ & + \frac{1}{180} F \left\{ 35S_z^4 - 30S(S+1)S_z^2 + 25S_z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2 \right\}, \end{aligned} \quad (7.89)$$

где система координат  $\xi\eta\zeta$  образуется тремя взаимно перпендикулярными осями четвертого порядка кристаллического поля, а ось  $z$  лежит либо вдоль тригональной оси кристалла, которая также является осью [111] системы  $\xi\eta\zeta$ , либо вдоль тетрагональной оси; в последнем случае система  $\xi\eta\zeta$  может быть совмещена с системой осей  $xyz$ . Параметры этих двух типов гамильтониана связаны следующим образом:

$$a = 120B_4, \quad D = 3B_2^0, \quad F = 180B_4^0.$$

Ожидается, что  $g$ -фактор должен быть анизотропным, но на практике любая анизотропия определяется пределами экспериментальных ошибок.

Уровни энергии и частоты хорошо разрешенных переходов были вычислены в работе [57] в предположении доминирующей роли зеемановского взаимодействия с использованием теории возмущений, включающей члены второго порядка по  $a$  и  $D$  и члены первого порядка по  $F$ , которые в общем случае малы.

Хорошо разрешенные переходы имеют место при полях:

$$M = \pm \frac{5}{2} \leftrightarrow \pm \frac{3}{2}:$$

$$g\beta H = g\beta H_0 \mp \left\{ 2D(3 \cos^2 \theta - 1) + 2pa + \frac{1}{6} Fq \right\} - 32\delta_1 + 4\delta_2 + \varepsilon_1,$$

$$M = \pm \frac{3}{2} \leftrightarrow \pm \frac{1}{2}:$$

$$g\beta H = g\beta H_0 \mp \left\{ D(3 \cos^2 \theta - 1) - \frac{5}{2} pa - \frac{5}{24} Fq \right\} + 4\delta_1 - 5\delta_2 + \varepsilon_2,$$

$$M = + \frac{1}{2} \leftrightarrow - \frac{1}{2}:$$

$$g\beta H = g\beta H_0 + 16\delta_1 - 8\delta_2 + \varepsilon_3. \quad (7.90)$$

В этих формулах  $H$  есть магнитное поле, при котором наблюдается линия на частоте  $\nu$  применяемого излучения, а  $H_0 = = h\nu/g\beta$  есть поле, при котором наблюдалась бы линия, если бы все члены тонкой структуры были нулями. Параметр  $p$ , который фигурирует в слагаемых, обусловлен кубическим полем и дается (см. [58]) уравнением  $p = 1 - 5\phi$ , где  $\phi = l^2 m^2 + m^2 n^2 + + n^2 l^2$ , а  $l, m, n$  — направляющие косинусы вектора  $\mathbf{H}$  по отношению к осям кубического кристаллического поля. Члены второго порядка, появившиеся за счет кубического поля, имеют вид

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \frac{a^2}{g\beta H_0} \left\{ \frac{5}{3} \phi (1 - 7\phi) \right\}, \\ \varepsilon_2 &= - \frac{a^2}{g\beta H_0} \left\{ \frac{5}{48} (3 + 178\phi - 625\phi^2) \right\}, \\ \varepsilon_3 &= \frac{a^2}{g\beta H_0} \left\{ \frac{10}{3} \phi (7 - 25\phi) \right\}. \end{aligned} \quad (7.91)$$

В выражениях (7.90) через  $\theta$  обозначен угол, который составляет поле  $\mathbf{H}$  с тригональной осью; кроме того, были использованы еще следующие сокращения:

$$q = (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3), \quad \delta_1 = \frac{D^2}{g\beta H_0} \cos^2 \theta \sin^2 \theta,$$

$$\delta_2 = \frac{D^2}{4g\beta H_0} \sin^4 \theta.$$

В нулевом магнитном поле уровни энергии превращаются в три крамеровских дублета, энергии и волновые функции которых даны в табл. 7.16.

Из приведенных выше формул легко видеть, что для случая сильного внешнего магнитного поля параметры, представляющие члены тонкой структуры, связаны с различными угловыми переменными, так что они могут быть однозначно определены (за исключением общего знака) путем проведения измерений для достаточного числа направлений. В случае тригональной

ТАБЛИЦА 7.16

Уровни энергии и состояния в нулевом магнитном поле для спина  $S=5/2$  с гамильтонианом тонкой структуры, определенным уравнением (7.87) для тетрагонального поля и уравнением (7.88) для тригонального кристаллического поля

В каждом случае имеет место также и поле кубической симметрии  
Используются следующие параметры:

$$a=120 B_4, D=3B_2^0, F=180 B_4^0$$

*Тетрагональное искажение*

<i>Энергия</i>	<i>Состояние</i>
$-\frac{1}{2}\left(a + \frac{2}{3}F\right) + \frac{4}{3}D + \left\{\left(a + \frac{2}{3}F + 2D\right)^2 + \frac{5}{4}a^2\right\}^{1/2}$	$\left  \cos \alpha \left  \pm \frac{5}{2} \right\rangle + \sin \alpha \left  \mp \frac{3}{2} \right\rangle \right $
$-\frac{1}{2}\left(a + \frac{2}{3}F\right) + \frac{4}{3}D - \left\{\left(a + \frac{2}{3}F + 2D\right)^2 + \frac{5}{4}a^2\right\}^{1/2}$	$\left  \sin \alpha \left  \pm \frac{5}{2} \right\rangle - \cos \alpha \left  \mp \frac{3}{2} \right\rangle \right $
$a + \frac{2}{3}F - \frac{8}{3}D$	$\left  \pm \frac{1}{2} \right\rangle$
где	
$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{\sqrt{5} a}{2(a + 2/3F) + 4D}$	

*Тригональное искажение*

<i>Энергия</i>	<i>Состояние</i>
$-\frac{1}{2}(a - F) + \frac{1}{3}D + \frac{1}{6}\{(a - F + 18D)^2 + 80a^2\}^{1/2}$	$\left  \cos \alpha \left  \pm \frac{5}{2} \right\rangle \mp \sin \alpha \left  \mp \frac{1}{2} \right\rangle \right $
$-\frac{1}{2}(a - F) + \frac{1}{3}D - \frac{1}{6}\{(a - F + 18D)^2 + 80a^2\}^{1/2}$	$\left  \sin \alpha \left  \pm \frac{5}{2} \right\rangle \pm \cos \alpha \left  \mp \frac{1}{2} \right\rangle \right $
$(a - F) - \frac{2}{3}D$	$\left  \pm \frac{3}{2} \right\rangle$
где	
$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{\sqrt{80} a}{a - F + 18D}$	

симметрии члены первого порядка по  $a$  и  $F$  встречаются всегда в комбинации: целый или полуцелый множитель на  $(pa + 1/12Fq)$ ; вдоль тригональной оси выражение  $(pa + 1/12Fq)$  имеет значение  $-2/3(a - F)$ , в то время как для любого направления, перпендикулярного тригональной оси, его значение равно  $-1/4(a - F)$ . Таким образом, для определения порознь величин

$a$  и  $F$  недостаточно измерений с магнитным полем, параллельным и перпендикулярным тригональной оси; при этом могут быть найдены только значения величин  $D$  и  $(a - F)$ . Определение  $a$  и  $F$  требует измерений для некоторого промежуточного направления; наиболее удобной часто является кубическая ось четвертого порядка.

Дальнейшие результаты можно получить на кристаллах типа  $\text{CaCO}_3$ , имеющих симметрию  $D_{3d}^6$  и обладающих двумя ионами в единичной ячейке, которые связаны отражением в плоскости, перпендикулярной тригональной оси. Если магнитное поле лежит в этой плоскости или параллельно тригональной оси, то два иона  $\text{Mn}^{2+}$ , замещающие ионы  $\text{Ca}^{2+}$ , имеют одинаковые спектры. Поскольку константа  $a$  имеет довольно малую величину, наличие двух ионов с различными осями кубического поля обнаруживается только как небольшое удвоение резонансных линий в промежуточном направлении магнитного поля.

Для ионов с конфигурацией  $3d^5$  существует большое количество экспериментальных данных по магнитному резонансу, характерный набор которых представлен в табл. 7.17. Эта таблица содержит значение  $g$ -факторов, параметра кубического расщепления  $a$  и параметра сверхтонкой структуры  $A$  (там, где он измерен) для изотопов  $^{53}\text{Cr}$ ,  $^{55}\text{Mn}$  и  $^{57}\text{Fe}$  в ионах  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  соответственно. В ряде случаев знак параметра  $a$  был определен из изменений относительных интенсивностей различных линий тонкой структуры при низких температурах, а знак константы  $A$  тогда определяется по изменению сверхтонкого расщепления, обусловленного эффектами второго порядка (гл. 3). В других случаях были определены только относительные знаки параметров  $a$  и  $A$ , а знаки, приведенные в скобках, основаны на правдоподобном предположении об отрицательном знаке константы  $A$ , поскольку противоположных примеров не имеется. Когда симметрия не является строго тетраэдрической, октаэдрической или кубической (четырёх-, шести- или восьми-кратные координации), в спиновом гамильтониане необходимы члены с параметрами  $D$  и  $F$ , но значения этих параметров (которые изменяются в широких пределах) не были включены в таблицу. При таких обстоятельствах должна ожидаться анизотропия величин  $g$  и  $A$ , но она, как правило, не превышает 1—2% и в таблице также была опущена.

Измерения ядерных моментов изотопов  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{55}\text{Mn}$ , более точные, чем предыдущие определения, вследствие пренебрежимой величины псевдоядерного эффекта Зеемана, были проведены методом ДЭЯР на ионе  $\text{Fe}^{3+}$  (в кубическом окружении) в кристалле  $\text{MgO}$  [59], на ионе  $\text{Mn}^{2+}$  в кристалле  $\text{CaO}$  [60] и на ионе  $\text{Mn}^{2+}$  в кристалле  $\text{MgO}$  [61]. Были определены также некоторые малые члены более высокого порядка.

ТАБЛИЦА 7.17

**Типичные значения  $g$ -факторов, параметра кубического расщепления  $a$  и параметра сверхтонкой структуры  $A$  для ионов  $^{53}\text{Cr}^+$ ,  $^{55}\text{Mn}^{2+}$  и  $^{57}\text{Fe}^{3+}$**

Значения параметров  $a$  и  $A$  выражены в единицах  $10^{-1} \text{ см}^{-1}$ , которые могут быть переведены в мегагерцы путем умножения на 2,998.

Ион	Основа	$g$	$10^{-4} a, \text{ см}^{-1}$	$A, 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	Симметрия	
$^{53}\text{Cr}^+$	NaF	2,001(1)	2,2		Октаэдрическая	
	$\text{KMgF}_3$	2,0005(2)	4,5		»	
	ZnS	1,9995(5)	3,9		Тетраэдрическая	
$^{55}\text{Mn}^{2+}$	$\text{KMgF}_3$	2,0015(5)	(+)6,5	(-)91	Октаэдрическая	
	MgO	2,0014(5)	+18,6	-81,5(2)	»	
	CaO	2,0011(5)	(+)5,9	(-)81,640(1)	»	
	SrO		1	-80,9(2)	»	
	$\text{CdF}_2$	2,0026(6)	4	(-)93	Куб	
	ZnO	2,001(1)	(+)2 до 5	(-)75	Тетраэдрическая (искаженная)	
	ZnS	2,0025	(+)7,8	-64	Тетраэдрическая	
	ZnSe	2,0069(2)	19,3	-62	»	
	ZnTe	2,0105	30,0	-56	»	
	CdTe	2,0075(10)	(+)28,0	(-)57	»	
$^{57}\text{Fe}^{3+}$	$\text{KMgF}_3$	2,0031(2)	51		Октаэдрическая	
	$\text{KCdF}_3$	2,0027(2)	53		»	
	MgO	2,0037(7)	+205	10,059(1)	»	
	CaO	2,0059(6)	+65	10,05(5)	»	
	$\text{AlRb}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	2,003(2)	+134 <sup>1)</sup>		Октаэдрическая (искаженная)	
	$\text{AlK}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	2,003(1)	+127 <sup>1)</sup>		То же	
	Иттриево-железистый гранат			10,083(10)	» »	
	Иттриево-галлиевый гранат	{	2,003(1)	+185		» »
			2,0047(1)	+62		Тетраэдрическая (искаженная)
	ZnS		2,019(1)	+127	7,7	Тетраэдрическая

<sup>1)</sup> Знак исправлен.

Как видно из табл. 7.17, значения  $g$ -факторов очень близки к чисто спиновому значению 2,0023 (по этой причине анизотропию, которая может проявиться в отклонении от чисто спинового значения, очень трудно обнаружить). Значение  $g$ -фактора с хорошим приближением должно быть таким же, как и для свободного иона; спин-орбитальная связь приводит к отклонению от  $LS$ -приближения, обеспечивая небольшую примесь к основным  ${}^6S_{5/2}$ -состояниям возбужденных состояний  ${}^4P_{3/2}$ , но ожидаемое отклонение  $\Delta g = g - g_s$  равно  $-0,0003$  для иона  $\text{Fe}^{3+}$  и  $-0,0004$  для  $\text{Mn}^{2+}$  [62]. Наблюдаемое отклонение имеет как тот, так и другой знак, однако чаще оно бывает положительным. Отклонение отрицательного знака наблюдается в соединениях, где ожидается значительная величина ковалентной связи (или уменьшение «ионности»). Файдон и Стивенс [63] предложили объяснение этого факта, которое было подробно рассмотрено Ватанабе [64]. При наличии ковалентной связи имеются возбужденные секстетные уровни с симметрией  ${}^6T_{1g}$ , одноэлектронные состояния которых будут стремиться быть занятыми или оставаться пустыми в зависимости от того, переходят ли электроны при образовании связи к центральному иону или уходят от него. Тогда в значении  $g$ -фактора возможен сдвиг второго порядка (линейный вместо квадратичного по спин-орбитальной связи), знак которого зависит от направления переноса электрона.

Из табл. 7.17 видно также, что в тех случаях, когда знак параметра кубического расщепления был определен, он оказался положительным как для четырехкратного, так и шестикратного окружения. Расщепление кубическим полем возникает вследствие возмущения состояния свободного иона взаимодействиями, содержащими как потенциал кубического кристаллического поля, так и спин-орбитальную связь. Поскольку в первом случае расщепление имеет противоположные знаки для четырех- и шестикратной координаций, то результат предполагает, что параметр  $a$  изменяется как четная степень кристаллического поля. Однако, как показали Пауэлл, Габриэл и Джонстон [65], не имеется теоретических оснований для того, чтобы нечетные степени кристаллического поля были исключены. Конфигурацию  $d^5$  можно рассматривать как состоящую либо из пяти электронов, либо из пяти дырок; энергетические расщепления, обусловленные как кристаллическим полем, так и спин-орбитальной связью, имеют противоположные знаки для конфигураций  $d^n$  и  $d^{10-n}$ , так что мы можем заключить, что для конфигурации  $d^5$  только сумма степеней кристаллического поля и спин-орбитальной связи должна быть четной.

В предположении, что ядро и «аргонный» остов электронов в заполненных оболочках можно рассматривать как источник

постоянного сферически симметричного скалярного потенциала  $V$ , движение пяти  $d$ -электронов описывается гамильтонианом

$$\mathcal{H} = T + V + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i V_i + \zeta \sum_i (\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i) + W_{ss}, \quad (7.92)$$

где  $V_i$  означает кристаллическое поле, действующее на  $i$ -й электрон, а  $W_{ss}$  есть спин-спиновое взаимодействие, которое дает небольшой вклад. Используя теорию возмущений в пределах секстетных и квартетных по спину состояний конфигурации  $3d^5$  свободного иона и считая  $V_i$  возмущением по отношению к электростатическому взаимодействию  $\sum e^2/r_{ij}$ , Ватанабе [62] рассмотрел случай, когда поле  $V_i$  имеет кубическую симметрию. Однако, как было показано Пауэллом, Габриэлом и Джонстоном [65], в расщеплении основного мультиплета чрезвычайно важен вклад от дублетных по спину состояний; используя значение параметра  $\zeta = 400 \text{ см}^{-1}$ , они нашли, что для области значений величины  $Dq$ , изменяющихся от  $+1200$  до  $-1200 \text{ см}^{-1}$ , параметр кубического расщепления  $a$  изменяется довольно широко, но остается положительным, за исключением узкой области значений параметра  $Dq$ , заключенной в пределах от 0 до примерно  $+200 \text{ см}^{-1}$ . В последующей и более детальной работе [66] была обнаружена возможность объяснить как наблюдаемое значение параметра  $a$  для иона  $\text{Mn}^{2+}$  в кристалле  $\text{MgO}$ , так и оптический спектр кристалла  $\text{MnO}$  с использованием гораздо меньших (и, вероятно, более реальных) значений константы  $\zeta < 300 \text{ см}^{-1}$ . (Значение параметра  $\zeta$ , равное  $320 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ , было найдено из оптического спектра иона  $\text{Mn}^{2+}$  в кристалле  $\text{RbMnF}_3$  [67].) Было обнаружено, что в области  $+1000 \text{ см}^{-1} \leq Dq \leq +1500 \text{ см}^{-1}$  параметр  $a$  является чувствительной функцией величин  $\zeta$  и  $Dq$ , изменяясь приблизительно как  $\zeta^4$  и  $(Dq)^n$ , где  $n$  принимает значения между 3,5 и 6.

Отличительной чертой результатов для иона  $\text{Mn}^{2+}$  является резкое увеличение значения параметра кубического расщепления  $a$  с атомным номером аниона в соединениях элементов II и IV групп с четырехкратным окружением иона, в чем можно убедиться на примере последовательности кристаллов  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{ZnTe}$ . Это увеличение сопровождается значительным возрастанием  $g$ -фактора по сравнению с чисто спиновым значением и уменьшением значения константы сверхтонкой структуры  $A$ . Каждый из этих двух эффектов, как можно ожидать, связан с последовательным уменьшением «ионности» иона  $\text{Mn}^{2+}$ , в результате чего, по-видимому, происходит также увеличение параметра  $a$ , которое имеет место и в последовательности ионов  $\text{Cr}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ; частично это может быть обусловлено тем, что увеличение спин-орбитальной связи с повышением за-

ряда ядра может «перевесить» уменьшение параметра  $Dq$ , связанное со сжатием электронных облаков, но может играть роль также и изменение ионности (например, в  $ZnS$ ).

### § 13. $3d^6$ . $Fe^{2+}$ в октаэдрическом поле.

$${}^5D, L=2, S=2$$

В октаэдрическом поле основным орбитальным уровнем является триплет  $\Gamma_5$  в соответствии с тем, что конфигурацию  $d^6$  можно рассматривать как один электрон сверх наполовину заполненной оболочки. Сначала мы остановимся на случае чисто октаэдрического поля без каких бы то ни было искажений. Под действием спин-орбитальной связи орбитальный триплет с его пятикратным вырождением по спину ( $S=2$ ) расщепляется на триплет, квинтет и септет, как показано на фиг. 7.19, б. Триплет является самым нижним уровнем, и его волновые функции, выраженные через собственные функции орбитального и спинового моментов  $|L, S\rangle$ , имеют вид

$$\begin{aligned} |\tilde{J}_z\rangle = |+\tilde{1}\rangle &= \sqrt{\frac{3}{5}}|1, 2\rangle + \sqrt{\frac{3}{10}}|2^a, 1\rangle - \sqrt{\frac{1}{10}}|-1, 0\rangle, \\ |\tilde{J}_z\rangle = |\tilde{0}\rangle &= \sqrt{\frac{3}{10}}|1, 1\rangle + \sqrt{\frac{2}{5}}|2^a, 0\rangle - \sqrt{\frac{3}{10}}|-1, -1\rangle, \\ |\tilde{J}_z\rangle = |-\tilde{1}\rangle &= \sqrt{\frac{1}{10}}|1, 0\rangle + \sqrt{\frac{3}{10}}|2^a, -1\rangle - \sqrt{\frac{3}{5}}|-1, -2\rangle. \end{aligned} \quad (7.93)$$

В случае необходимости учета частичной ковалентной связи при вычислении зеемановской энергии в пределах состояний этого триплета следует включить множитель, уменьшающий орбитальный момент. Поскольку волновые функции орбитального триплета  $\Gamma_5$  принимают участие в образовании только  $\pi$ -связи, соответствующим множителем является  $k_{\pi\pi}$ , а оператор зеемановского взаимодействия имеет вид  $k_{\pi\pi}\mathbf{L} + g_s\mathbf{S}$ . Вычисление матричных элементов с функциями триплета, приведенными в (7.93), показывает, что  $g$ -фактор является изотропным и равен  $(1/2)(3g_s + k_{\pi\pi})$ . [Фазы волновых функций уравнений (7.93) были выбраны так, чтобы сделать недиагональные компоненты оператора зеемановской энергии положительными.]

Эти результаты легко получить, если воспользоваться тем, что триплет  $\Gamma_5$  может быть описан эффективным угловым моментом  $\tilde{l}=1$  с  $\alpha=-1$  (§ 5 настоящей главы). Тогда «терм» с  $\tilde{l}=1, S=2$  расщепляется благодаря спин-орбитальной связи на состояния с эффективными угловыми моментами  $\tilde{J}_z=1, 2$  и 3. Так как для конфигурации  $d^6$  параметр спин-орбитальной связи



$\lambda$  является отрицательным, мы должны ожидать, что мультиплет будет обращенным, но на самом деле вследствие того, что  $\alpha = -1$ , мы получаем нормальный мультиплет с нижним триплетным состоянием. Зеемановское расщепление в пределах каждой компоненты мультиплета может быть охарактеризовано с помощью эффективного фактора Ланде, если записать  $\tilde{g}_l = -k_{\pi\pi}$ , с тем чтобы включить в него как множитель  $\alpha = -1$ , так и уменьшение орбитального момента, обусловленное ковалентностью. В результате получим

$$\begin{aligned} \tilde{J} = 1, & \quad g = \frac{1}{2}(3g_s + k_{\pi\pi}), \\ \tilde{J} = 2, & \quad g = \frac{1}{6}(5g_s - k_{\pi\pi}), \\ \tilde{J} = 3, & \quad g = \frac{1}{3}(2g_s - k_{\pi\pi}). \end{aligned} \quad (7.94)$$

Попутно заметим, что состояния, компоненты орбитального углового момента которых обозначаются через  $|+1\rangle$ ,  $|2^a\rangle$ ,  $|-1\rangle$ , должны быть идентифицированы посредством фиктивного углового момента  $\tilde{l}$  соответственно как  $|\tilde{l}=1\rangle$ ,  $|\tilde{l}=0\rangle$ ,  $|\tilde{l}=1\rangle$ . Если ввести новые обозначения в уравнения (7.93), то будет видно, что каждое состояние полного фиктивного момента  $|\tilde{J}_z\rangle$  является такой смесью состояний  $|\tilde{l}_z, S_z\rangle$ , что справедливо равенство  $\tilde{J}_z = \tilde{l}_z + S_z$  точно так же, как суперпозиция собственных функций реальных угловых моментов образует мультиплетные состояния.

Теперь рассмотрим влияние недиагональных элементов спин-орбитальной связи, которые подмешивают к состояниям триплета  $\Gamma_5$  некоторые из возбужденных  $\Gamma_3$ -состояний (точнее, поскольку мы будем учитывать эффекты образования связи, следует говорить о примешивании к  $t_2$ -состояниям некоторых  $e$ -состояний). Это приведет к понижению энергетических уровней  $\Gamma_5$  ( $t_2$ ); в случае  $\tilde{J} = 1$  сдвиг оказывается одним и тем же для всех трех состояний, так что триплет остается нерасщепленным, но для уровней  $\tilde{J} = 2$  и  $\tilde{J} = 3$  появится расщепление (в которое, как можно ожидать, будет вносить вклад также и спин-спиновое взаимодействие). Так как невероятно, чтобы в этих возбужденных состояниях наблюдался резонанс, мы не будем проводить детальных вычислений таких расщеплений, а заметим лишь, что (в предположении кубической симметрии) можно ожидать расщепления уровня с  $\tilde{J} = 2$  на дублет и триплет, а уровня с  $\tilde{J} = 3$  — на два триплета и синглет. (Мы также можем предвидеть, что такие расщепления могут быть представлены кубическими спиновыми операторами четвертой степени.)

В добавление к сдвигам уровней энергии и их расщеплениям появятся поправки к значениям  $g$ -факторов порядка  $\lambda/\Delta$ , где  $\Delta$  —

энергия возбужденного орбитального дублета  $G_3$ . Они возникают за счет перекрестных членов вида

$$-\frac{\langle t_2 | e \rangle \langle e | t_2 \rangle}{\Delta}, \quad (7.95)$$

где один из матричных элементов является элементом спин-орбитальной связи, а другой — орбитального углового момента. В гл. 20 (т. 2) показано, что при учете эффектов образования связи матричные элементы спин-орбитального взаимодействия содержат параметр  $\lambda_{\pi\sigma} k_{\pi\sigma}$  вместо  $\lambda$ , а для элемента углового момента мы имеем  $k_{\pi\sigma}$  вместо единицы. Таким образом, вычисляя матричные элементы, мы получаем для основного триплета

$$\tilde{J} = 1, \quad \tilde{g} = \frac{3}{2} g_s + \frac{1}{2} k_{\pi\pi} - \frac{18}{5} \frac{\lambda_{\pi\sigma}}{\Delta} k_{\pi\sigma}^2. \quad (7.96)$$

Спектр парамагнитного резонанса и оптический спектр поглощения иона  $Fe^{2+}$  в кристалле  $MgO$  были изучены Лоу и Вегером [68] и другими. Было обнаружено, что значение  $g$ -фактора основного триплета равно 3,428, в то время как  $\Delta = 10\,000 \text{ см}^{-1}$ . Значение константы  $\lambda$  для свободного иона  $Fe^{2+}$  равно  $-100 \text{ см}^{-1}$ , и если мы при вычислении малого поправочного члена порядка  $\lambda/\Delta = 0,01$  предположим, что  $\lambda_{\pi\sigma}/\lambda \sim k_{\pi\sigma} \sim k_{\pi\pi}$ , то найдем, что  $k_{\pi\pi} = 0,80 \pm 0,02$ . Было обнаружено, что значение  $g$ -фактора иона  $Fe^{2+}$  в кристалле  $NaF$  с кубической симметрией [69] равно 3,420, и хотя величина кубического расщепления в этом случае неизвестна, ясно что значение  $k_{\pi\pi}$  должно быть почти тем же самым, что и для кристалла  $MgO$ .

Единственным стабильным изотопом железа с отличным от нуля спином ядра является  $^{57}Fe$ , и несколько исследований сверхтонкой структуры в парамагнитном состоянии были проведены с использованием эффекта Мёссбауэра. У иона  $Fe^{2+}$  в строго октаэдрическом поле основным состоянием является электронный триплет с  $J = 1$ , для которого магнитное сверхтонкое взаимодействие описывается простым гамильтонианом

$$\mathcal{H}_n^{\text{магн}} = A(\tilde{J} \cdot \mathbf{I}), \quad (7.97)$$

где

$$A = \mathcal{P} \left( \frac{1}{2} - \frac{3}{2} x + \frac{3}{70} \right). \quad (7.98)$$

Здесь три слагаемых обусловлены вкладом орбитального движения электронов, поляризации остова и спин-дипольного взаимодействия соответственно.

Так как основное состояние ядра  $^{57}Fe$  имеет спин ядра  $I = 1/2$ , электрическое ядерное квадрупольное взаимодействие будет отсутствовать, но для возбужденного состояния ядра с  $I = 3/2$  мы

будем иметь квадрупольное взаимодействие, определяемое уравнением (18.50) (т. 2) с  $\tilde{J} = 1$ :

$$\mathcal{H}_n^{(3, \kappa)} = -\frac{e^2 Q \langle r_q^{-3} \rangle}{I(2I-1)} \left[ \frac{1}{6} m \sum_{x, y, z} \{3\tilde{J}_x^2 - \tilde{J}(\tilde{J}+1)\} \{3I_x^2 - I(I+1)\} + \right. \\ \left. + \frac{3}{4} n \sum_{x \neq y \text{ и т. д.}} (\tilde{J}_x \tilde{J}_y + \tilde{J}_y \tilde{J}_x) (I_x I_y + I_y I_x) \right], \quad (7.99)$$

где

$$m = \langle L \| \alpha \| L \rangle \langle +\tilde{1} | 3L_z^2 - L(L+1) | +\tilde{1} \rangle, \quad (7.100) \\ \sqrt{2} n = \langle L \| \alpha \| L \rangle \langle +\tilde{1} | L_z L_+ + L_+ L_z | \tilde{0} \rangle.$$

Вычисляя матричные элементы, мы находим, что  $m = -n = +1/35$ . Приведенные значения отличаются от обычного результата для свободного иона, так как в последнем случае  $n = m$ ; это обстоятельство подчеркивает тот факт, что, поскольку знак  $n$  зависит от фаз волновых функций в (7.93), существенно выбирать их таким образом, чтобы недиагональные элементы оператора  $\mathbf{J}$  по знаку согласовывались с элементами операторов  $\mathbf{L}, \mathbf{S}$ .

В сопоставлении гамильтониана сверхтонкого взаимодействия с наблюдаемым мёссбауэровским спектром необходимо принять во внимание наличие малых статических напряжений, которые уширяют резонансные линии [70]. Квадрупольное расщепление при температурах выше 14 К исчезает, и Хем [70] высказал предположение, что причиной этого служит спин-решеточная релаксация, вызванная процессами Орбаха (§ 4 гл. 10) с участием возбужденного уровня, отстоящего на  $100 \text{ см}^{-1}$ . Для иона  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{MgO}$  наблюдался уровень на  $105 \text{ см}^{-1}$  [71], что значительно меньше величины  $|2\lambda| \approx 200 \text{ см}^{-1}$ , предсказываемой статической теорией кристаллического поля. Предполагается, что это обусловлено подавлением спин-орбитальной связи динамическим эффектом Яна — Теллера [72]; орбитальный момент в этом случае не замораживается так эффективно, как в случае иона  $\text{Fe}^{2+}$  в кристалле  $\text{CaO}$  [§ 12 гл. 21 (т. 2)], хотя в последнем соединении ковалентные связи, вероятно, более слабы, поскольку оно имеет большие межионные расстояния.

#### § 14. $3d^7$ . $\text{Fe}^+$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{3+}$ в октаэдрическом поле.

$${}^4F, \quad L=3, \quad S=3/2$$

Для иона с конфигурацией  $d^7$  нижним в октаэдрическом поле является орбитальный триплет  $\Gamma_4$ , который расщепляется за счет спин-орбитального взаимодействия, а если октаэдр

искажен, то и за счет наличия в потенциале кристаллического поля слагаемых тетрагональной, тригональной или более низкой симметрии. В большинстве гидратированных солей эти расщепления сравнимы по величине с расщеплениями, обусловленными спин-орбитальной связью, и проблема расщепления была изучена детально Абрагамом и Прайсом [73]. Мы в основном ограничимся рассмотрением случая неискаженной октаэдрической симметрии.

Как показано в § 2 гл. 14 (т. 2), орбитальный триплет  $\Gamma_4$ , возникающий из терма  ${}^4F$ , может быть описан фиктивным угловым моментом  $\tilde{l}=1$  со значением  $\alpha=-3/2$ . Однако низколежащий терм  ${}^4P$  (расположенный в свободном ионе  $\text{Co}^{2+}$  на 14 000  $\text{см}^{-1}$  выше), принадлежащий этой же конфигурации  $d^7$ , тоже имеет состояние  $\Gamma_4$ , которое подмешивается октаэдрическим кристаллическим полем к состояниям  ${}^4F$ ,  $\Gamma_4$ . Таким образом, волновые функции основного триплета будут иметь вид

$$\varepsilon |{}^4F, \Gamma_4\rangle + \tau |{}^4P, \Gamma_4\rangle,$$

а множитель  $\alpha$  для него будет определяться выражением

$$\alpha = -\frac{3}{2}\varepsilon^2 + \tau^2 = -\frac{1}{2}(3\varepsilon^2 - 5\tau^2).$$

При наличии слабой ковалентной связи орбитальный момент будет еще более уменьшаться, и эффект этого уменьшения учитывается введением множителя  $k$ . Таким образом, эффективный орбитальный  $g$ -фактор равен  $\tilde{g}_l = \alpha k$ .

С учетом спина мы имеем двенадцатикратное вырождение основного состояния в соответствии с  $\tilde{l} = 1$ ,  $S = 3/2$ . Введением спин-орбитальной связи это вырождение снимается и, как показано на фиг. 7.20, б, образуются дублет, квартет и секстет, которые могут быть обозначены посредством фиктивных угловых моментов  $\mathcal{J}$ , равных  $1/2$ ,  $3/2$  и  $5/2$  соответственно. Энергетические расщепления показаны на фиг. 7.20, б; дублет  $\mathcal{J}=1/2$  является нижним вследствие того, что в пределах орбитального триплета эффективный параметр спин-орбитального взаимодействия  $\lambda$ , который без учета уменьшения, обусловленного ковалентной связью, равен  $\alpha\lambda$ , является положительным, поскольку как  $\alpha$ , так и  $\lambda$  отрицательны. Матрицы энергии спин-орбитального взаимодействия и матрицы, приводящие их к диагональному виду, даны в табл. 7.18, где  $\lambda'$  — параметр спин-орбитального взаимодействия терма  ${}^4F$ , измененный благодаря примеси состояний  ${}^4P$  и ковалентной связи, но не содержащий множителя  $\alpha = -3/2$ . Матрицы третьего порядка соответствуют состояниям  $\mathcal{J}_z = \pm 1/2$ , матрицы второго порядка — состояниям  $\mathcal{J} = \pm 3/2$  и матрицы первого порядка — состояниям  $\mathcal{J}_z = \pm 5/2$ .

Матрицы спин-орбитальной связи для состояний  ${}^4F, \Gamma_4, l=1, S=3/2$ 

Матрицы энергии	Матрицы преобразования	Собственные состояния	Энергия
$\begin{vmatrix} \pm\tilde{1}, \pm\frac{3}{2} \rangle & \langle \tilde{0}, \pm\frac{1}{2} \rangle & \langle \pm\tilde{1}, \mp\frac{1}{2} \rangle \\ \frac{9}{4}\lambda' & -3\sqrt{\frac{3}{8}}\lambda' & 0 \\ -3\sqrt{\frac{3}{8}}\lambda' & 0 & -3\sqrt{\frac{1}{2}}\lambda' \\ 0 & -3\sqrt{\frac{1}{2}}\lambda' & \frac{3}{4}\lambda' \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \sqrt{\frac{1}{2}} & -\sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{1}{6}} \\ \sqrt{\frac{2}{5}} & \sqrt{\frac{1}{15}} & -\sqrt{\frac{8}{15}} \\ \sqrt{\frac{1}{10}} & \sqrt{\frac{3}{5}} & \sqrt{\frac{3}{10}} \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \tilde{J} = \frac{1}{2}, \tilde{J}_z = \pm\frac{1}{2} \rangle \\ \tilde{J} = \frac{3}{2}, J_z = \pm\frac{1}{2} \rangle \\ \tilde{J} = \frac{5}{2}, J_z = \pm\frac{1}{2} \rangle \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \frac{15}{4}\lambda' \\ \frac{3}{2}\lambda' \\ -\frac{9}{4}\lambda' \end{vmatrix}$
$\begin{vmatrix} \pm\tilde{1}, \pm\frac{1}{2} \rangle & \langle \tilde{0}, \pm\frac{3}{2} \rangle \\ -\frac{3}{4}\lambda' & -3\sqrt{\frac{3}{8}}\lambda' \\ -3\sqrt{\frac{3}{8}}\lambda' & 0 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \sqrt{\frac{2}{5}} & -\sqrt{\frac{3}{5}} \\ \sqrt{\frac{3}{5}} & \sqrt{\frac{2}{5}} \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \tilde{J} = \frac{3}{2}, J_z = \pm\frac{3}{2} \rangle \\ \tilde{J} = \frac{5}{2}, J_z = \pm\frac{3}{2} \rangle \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \frac{3}{2}\lambda' \\ -\frac{9}{4}\lambda' \end{vmatrix}$
$\begin{vmatrix} \pm\tilde{1}, \pm\frac{3}{2} \rangle \\ \pm\tilde{1}, \pm\frac{1}{2} \rangle & \langle \tilde{0}, \pm\frac{3}{2} \rangle \\ -\frac{3}{4}\lambda' & -3\sqrt{\frac{3}{8}}\lambda' \\ -3\sqrt{\frac{3}{8}}\lambda' & 0 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \pm\tilde{1}, \pm\frac{3}{2} \rangle \\ \pm\tilde{1}, \pm\frac{1}{2} \rangle \\ -\frac{9}{4}\lambda' \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \tilde{J} = \frac{5}{2}, \tilde{J}_z = \pm\frac{5}{2} \rangle \end{vmatrix}$	$-\frac{9}{4}\lambda'$

Из этих матриц мы видим, что состояния, принадлежащие основному дублету с  $J=1/2$ , имеют вид

$$\sqrt{\frac{1}{2}} \left| \mp \tilde{1}, \pm \frac{3}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}} \left| \tilde{0}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}} \left| \pm \tilde{1}, \mp \frac{1}{2} \right\rangle. \quad (7.101)$$

Оценка эффекта Зеемана в пределах состояний этого дублета при помощи оператора  $\tilde{g}\tilde{I} + g_s\mathbf{S}$  показывает, что дублет имеет изотропный  $\tilde{g}$ -фактор

$$\tilde{g} = \frac{5}{3}g_s - \frac{2}{3}\tilde{g}_l, \quad (7.102a)$$

который для  $g_s=2$ ,  $\tilde{g}_l=-3/2$  равен 4,33; эти результаты согласуются с простым расчетом, приведенным в § 3 гл. 19 (т. 2).

Из-за матричных элементов спин-орбитального взаимодействия, связывающих триплеты  $\Gamma_4$  и  $\Gamma_5$ , возникают эффекты второго порядка. Они приводят: 1) к уменьшению энергии уровней  $\Gamma_4$ ; 2) к расщеплению секстета  $J=5/2$  на дублет и квартет; 3) к небольшим изменениям значений  $g$ -факторов; только эти изменения и являются важными, так как резонанс имеет место для основного дублета. Если в вычислении этих поправок мы пренебрежем примесью терма  ${}^4P$  к триплету  ${}^4F$ ,  $\Gamma_4$  и допустим, что триплет  $\Gamma_5$  лежит на величину  $\Delta$  выше основного дублета, то получим

$$\tilde{g} = \frac{5}{3}g_s - \frac{2}{3}\tilde{g}_l - \frac{15\lambda''k'}{2\Delta}, \quad (7.102b)$$

где  $\lambda''$  и  $k'$  относятся к приведенным значениям параметра спин-орбитального взаимодействия и орбитального множителя  $k$ , которые соответствуют матричным элементам, связывающим состояния триплетов  $\Gamma_4$  и  $\Gamma_5$ .

Измерения спектров ДЭЯР на ионах  ${}^{59}\text{Co}^{2+}$  ( $I=7/2$ ) в кристалле  $\text{MgO}$  привели к  $g=4,280(2)$ ,  $A=(+ )290,55(6)$  МГц и  $g^{(I)}/g_I=1,39(1)$  [74]. В приложении к указанной работе Прайс дает следующие формулы (в которых знак  $\alpha$  был изменен на противоположный для соответствия с принятым выше):

$$A = 2g_n\beta\beta_n \langle r^{-3} \rangle \left\{ -\frac{2}{3}\alpha - \frac{5}{3}\kappa + \frac{1}{63}(1 - 15\tau^2) \right\}, \quad (7.103a)$$

$$\frac{g^{(I)}}{g_I} = \frac{1 + 20(2 - \alpha)\beta^2 \langle r^{-3} \rangle}{9\delta} \left\{ -\alpha - \kappa + \frac{13}{420}(1 - 15\tau^2) \right\}, \quad (7.103b)$$

где  $\delta$  — энергия уровня с  $J=3/2$ , предположительно расположенного на  $\sim 305$  см $^{-1}$  выше основного дублета с  $J=1/2$ . Результаты интерпретируются с использованием значений  $\alpha = -1,406$ ,  $\tilde{g}_l = k\alpha = -1,22$ ,  $\Delta = 8400$  см $^{-1}$ ,  $k = k' = 0,82$  и  $-15\lambda''k'/2\Delta = 0,160$ . Эффективное значение  $\langle r^{-3} \rangle$  равно

5,12 ат. ед., что близко к уменьшенному в  $k$  раз значению Фримена и Ватсона (табл. 7.6), а  $\kappa = 0,320$ .

Отсутствие для этого иона сколь-нибудь заметного замораживания орбитального момента динамическим эффектом Яна — Теллера обсуждается в § 12 гл. 21 (т. 2).

В заключение мы сделаем небольшое отступление, чтобы показать, почему соли кобальта обнаруживают очень высокую анизотропию. Если октаэдр имеет небольшое тетрагональное или тригональное искажение, то действие последнего может быть учтено добавлением соответствующих членов на диагонали матриц энергии, приведенных в табл. 7.18; для любого типа искажения получаются одинаковые матрицы энергии, если, конечно, иметь в виду, что базисные функции определяются с использованием в качестве полярной оси соответственно оси четвертого или третьего порядка октаэдра. Влияние дополнительных членов сводится к расщеплению квартета и секстета, так что  $\mathcal{J}$  перестает быть хорошим квантовым числом, и в результате образуется ряд крамеровских дублетов, для которых  $\mathcal{J}_z = \pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2$ . Имея в виду, что дополнительные члены малы по сравнению со спин-орбитальной связью, функции основного дублета можно записать в виде

$$\left| \tilde{\mathcal{J}} = \frac{1}{2}, \tilde{\mathcal{J}}_z = \pm \frac{1}{2} \right\rangle + a \left| \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle + b \left| \frac{5}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle, \quad (7.104)$$

где коэффициенты  $a$  и  $b$  малы по сравнению с единицей. Оператор зеемановской энергии не имеет матричных элементов между состояниями с  $\mathcal{J} = 1/2$  и  $\mathcal{J} = 5/2$ , и в приближении, в котором отброшены члены порядка  $a^2, b^2$ , мы имеем

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= \frac{5}{3} g_s - \frac{2}{3} \tilde{g}_t + \frac{4\sqrt{5}}{3} a (2g_s - \tilde{g}_t), \\ g_{\perp} &= \frac{5}{3} g_s - \frac{2}{3} \tilde{g}_t - \frac{2\sqrt{5}}{3} a (2g_s - \tilde{g}_t), \end{aligned} \quad (7.105)$$

откуда следует, что  $g_{\parallel} + 2g_{\perp} \approx 5g_s - 2\tilde{g}_t \approx 13$ . Этому соотношению грубо удовлетворяют результаты, полученные для ряда гидратированных солей кобальта. Степень анизотропии можно проиллюстрировать, полагая  $a = 0,2$ ; тогда для  $g_s = 2, \tilde{g}_t = -3/2$ , мы имеем  $g_{\parallel} = 6,42, g_{\perp} = 3,27$ .

### § 15. $3d^8$ . $\text{Co}^+, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{3+}$ в октаэдрическом поле.

$${}^3F, L = 3, S = 1$$

В октаэдрическом поле  $F$ -состояние конфигурации  $d^8$  расщепляется так же, как и в случае конфигурации  $d^3$  ( $\text{Cr}^{3+}$  и т. д.), и нижним является синглет  $\Gamma_2$ . Спектр парамагнитного

резонанса ожидается таким, какой имеет место для спинового триплета, но поскольку в отличие от конфигурации  $d^3$  спин-орбитальная связь имеет противоположный знак и значительно большую величину, значение  $g$ -фактора должно заметно превышать чисто спиновое значение и в общем случае должно изменяться в пределах от 2,15 до 2,35. В таких соединениях, как туттоновые соли, где симметрия не является строго октаэдрической, спиновый триплет расщепляется благодаря действию некубической части кристаллического поля и спин-орбитальной связи; эффективный спиновый гамильтониан содержит член вида  $(\mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S})$ , где величины компонент  $D$  могут быть порядка нескольких обратных сантиметров.

Простая теория кристаллического поля в этом случае аналогична рассмотрению конфигурации  $d^3$  в октаэдрическом поле с той лишь разницей, что теперь  $S$  равно 1 вместо  $3/2$ , и поэтому результаты для основного спинового триплета снова могут быть представлены в форме, относящейся к октаэдру с аксиальным искажением либо вдоль тетрагональной, либо вдоль тригональной оси. Спин-орбитальное взаимодействие связывает основную орбитальный синглет  $\Gamma_2$  с состояниями нижнего из орбитальных триплетов  $\Gamma_5$ , и, используя те же обозначения, что и в табл. 7.13, получаем для основного спинового триплета волновые функции и энергии, приведенные в табл. 7.19.

ТАБЛИЦА 7.19

**Состояния и уровни энергии основного спинового триплета ( $\Gamma_2$ ,  $S=1$ ) конфигурации  $d^3$  в почти октаэдрическом кристаллическом поле с тетрагональным или тригональным искажением**

Предполагается, что орбитальные состояния  $\Gamma_5$ ,  $\tilde{I}_2 = \pm 1$  лежат на величину  $\Delta_1$  выше уровня  $\Gamma_2$ , а энергия орбитального состояния  $\Gamma_5$ ,  $I_z = 0$  равна  $\Delta_0$ ; эти состояния подмешиваются к основному состоянию спин-орбитальной связью  $\lambda (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})$

$$|+\bar{1}\rangle = |\Gamma_2, +1\rangle - \frac{2\lambda}{\Delta_0} |\Gamma_5(\tilde{0}), +1\rangle + \frac{2\lambda}{\Delta_1} |\Gamma_5(+\tilde{1}), 0\rangle$$

$$|\bar{0}\rangle = |\Gamma_2, 0\rangle - \frac{2\lambda}{\Delta_1} |\Gamma_5(-\tilde{1}), +1\rangle + \frac{2\lambda}{\Delta_1} |\Gamma_5(+\tilde{1}), -1\rangle$$

$$|-\bar{1}\rangle = |\Gamma_2, -1\rangle + \frac{2\lambda}{\Delta_0} |\Gamma_5(\tilde{0}), -1\rangle - \frac{2\lambda}{\Delta_1} |\Gamma_5(-\tilde{1}), 0\rangle$$

$$W_{\pm 1} = \frac{4\lambda^2}{\Delta_0} - \frac{4\lambda^2}{\Delta_1}, \quad W_0 = -\frac{8\lambda^2}{\Delta_1},$$

поэтому

$$W_{\pm 1} - W_0 = D = -\frac{4\lambda^2}{\Delta_0} + \frac{4\lambda^2}{\Delta_1}.$$

Однако в случае тригонального искажения в константе  $D$  имеется такая же по величине поправка третьего порядка (см.  $3d^3$ , § 10 этой главы).



В этой таблице отношение  $\lambda/\Delta$  считается малым, так что величинами порядка  $(\lambda/\Delta)^2$  можно пренебречь. В таком приближении эффект Зеемана для спинового триплета  $\Gamma_2$  определяется теми же самыми формулами, что и для конфигурации  $d^3$ :

$$g_{\parallel} = g_s - \frac{8\lambda}{\Delta_0}, \quad g_{\perp} = g_s - \frac{8\lambda}{\Delta_1}. \quad (7.106)$$

В случае строго кубической симметрии  $g_{\parallel} = g_{\perp}$ . На практике анизотропия  $g$ -фактора наблюдалась редко даже в случаях низкой симметрии главным образом потому, что трудно произвести точные измерения  $g$ -фактора, когда спиновый триплет имеет заметное по величине начальное расщепление. Для титановых солей [75] среднее значение  $g$ -фактора близко к 2,25, в то время как значение величины  $\Delta$  для комплекса  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  в растворе, найденное из спектра оптического поглощения, составляет около  $8400 \text{ см}^{-1}$ ; это приводит к параметру  $\lambda$ , равному около  $-270 \text{ см}^{-1}$  (см. [76]), что заметно меньше значения для свободного иона. Различие приписывается эффектам образования связи.

Как и в случае конфигурации  $d^3$ , расщепление триплетных состояний на самом деле является величиной третьего порядка  $\lambda^2(\Delta_1 - \Delta_0)/\Delta^2$ , а в тригональном случае могут иметь место и другие вклады того же порядка (см. § 10 настоящей главы), которые должны быть приняты во внимание при сравнении наблюдаемого значения константы  $D$  с разностью между величинами  $W_{\pm 1}$  и  $W_0$ , как показано в табл. 7.19. На практике такое сравнение не было проведено; исключение составляет кристалл  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (см. выше), но и здесь не были измерены расщепления возбужденных состояний. Наблюдаемые значения константы  $D$  для соединений с ионом  $\text{Ni}^{2+}$ , обладающих тригональной симметрией, изменяются в очень широких пределах. В кристалле  $\text{Zn}_3\text{La}_2(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  имеются два типа положений, в которых ионы  $\text{Ni}^{2+}$  могут замещать ионы  $\text{Zn}^{2+}$ ; для одного из них величина  $D$  составляет приблизительно  $+0,05 \text{ см}^{-1}$ , для другого — около  $-2,2 \text{ см}^{-1}$  [77]. Константа  $D$  изменяется также и с изменением температуры; наглядный пример в этом отношении представляет кристалл  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , где величина  $D$  уменьшается от  $-0,5 \text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре до  $-0,12 \text{ см}^{-1}$  при 20 К и ниже (см. [78]). Помимо этого, значение константы  $D$  было измерено в зависимости от наложенных на кристалл давления [79] и аксиального напряжения [80].

Наиболее детальное изучение ионов с конфигурацией  $d^8$  в тригональном поле было проведено с использованием в качестве матрицы решетки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Результаты представлены в табл. 7.20. Расщепление основного триплета иона  $\text{Cu}^{3+}$  в кристаллическом поле, найденное из оптического спектра поглоще-

ния, более чем в два раза превышает расщепление, рассчитанное для иона  $Ni^{2+}$  в этой же решетке. Это обстоятельство частично объясняет, почему  $g$ -факторы для иона  $Cu^{3+}$  более близки к чисто спиновому значению, чем для иона  $Ni^{2+}$ , но из уравнений (7.106) для  $g$ -факторов (в пренебрежении небольшой анизотропией) Блумберг, Эйзингер и Гешвинд [14] нашли, что эффективные параметры спин-орбитальной связи  $\lambda$  должны быть взяты для ионов  $Cu^{3+}$  и  $Ni^{2+}$  равными  $-214 \text{ см}^{-1}$  и  $-240 \text{ см}^{-1}$  соответственно, что составляет только 50 и 75% от значений для свободного иона. Как и в случае иона  $Cr^{3+}$  в кристалле  $Al_2O_3$ , анизотропию  $g$ -фактора и значение параметра  $D$  трудно объяснить на основе изложенной выше простой теории; в частности, для расщепления ( $\Delta_0 - \Delta_1$ ) триплета  $\Gamma_5$  в тригональном поле требуется знак, противоположный тому, который наблюдается для других ионов в этой же матрице.

ТАБЛИЦА 7.20

Параметры спинового гамильтонна (7.1) с  $S = 1$   
для ионов  $Cu^{3+}$  и  $Ni^{2+}$  с конфигурацией  $3d^8$  в кристалле  $Al_2O_3$

	$Cu^{3+}$		$Ni^{2+}$
$\Delta = 10Dq$	21 000 $\text{см}^{-1}$		10 000 $\text{см}^{-1}$ <sup>1)</sup>
$g_{\parallel}$	2,0788(5)		2,1948(10)
$g_{\perp}$	2,0772(5)		2,1853(10)
$g_{\parallel} - g_{\perp}$	0,0016		0,0095
$D$	$-0,1884 \text{ см}^{-1}$		$-1,312 \text{ см}^{-1}$
$A_{\parallel}$	( $^{63}Cu$ ) $-192,947(1) \text{ МГц}$	( $^{61}Ni$ )	(+) $36,767(2) \text{ МГц}$
	( $^{65}Cu$ ) $-206,679(1) \text{ МГц}$		
$A_{\perp}$	( $^{63}Cu$ ) $-180,10(5) \text{ МГц}$	( $^{61}Ni$ )	(+) $32,55(4) \text{ МГц}$
	( $^{65}Cu$ ) $-192,92(2) \text{ МГц}$		
$P_{\parallel}$	( $^{63}Cu$ ) $-0,042(1) \text{ МГц}$	( $^{61}Ni$ )	$-0,170(2) \text{ МГц}$
	( $^{65}Cu$ ) $-0,036(1) \text{ МГц}$		

<sup>1)</sup> Величина оценена по сравнению с  $MgO : Ni^{2+}$ . Данные для  $Cu^{3+}$  взяты из работы [14]; данные для  $Ni^{2+}$  — из работ [81, 82].

Для точного определения константы сверхтонкой структуры стабильных изотопов  $^{63}Cu$ ,  $^{65}Cu$  и  $^{61}Ni$  (в последнем случае значительно обогащенном по сравнению с природным содержанием 1,25%) были проведены измерения спектра ДЭЯР. Каждый из этих изотопов имеет спин  $I = 3/2$ , а значения констант анизотропной магнитной сверхтонкой структуры ( $A_{\parallel}$  и  $A_{\perp}$ ) и

параметр квадрупольного взаимодействия  $P_{\parallel}$  ( $= 1/4 e^2 q Q$  для  $I = 3/2$ ) приведены в табл. 7.20. Сравнение отношения величин  $A_{\parallel}$  для двух изотопов меди с известным отношением ядерных моментов дает сверхтонкую аномалию около 0,015%, очень близкую к обнаруженной в экспериментах с атомными пучками для 4s-состояния однократно ионизованной меди. Это обстоятельство дает основание предположить, что в основном магнитная сверхтонкая структура обусловлена s-электронами за счет эффекта поляризации остова, а вклад d-электронов довольно мал. Последнего следовало ожидать, поскольку распределение электронной плотности в состоянии  $\Gamma_2$  имеет почти кубическую симметрию, так что спиновая плотность будет давать в центре нулевое магнитное поле, а орбитальный момент в чистом состоянии  $\Gamma_2$  заморожен. Оставшийся орбитальный момент, обусловленный примесью состояний  $\Gamma_5$ , создает на ядре поле, пренебречь которым нельзя, однако оно является положительным по направлению и в случае иона  $Ni^{2+}$  в два раза превышает наблюдаемое отрицательное поле. Различные вклады в магнитную сверхтонкую структуру ионов  $Cu^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Co^{+}$  суммированы в табл. 7.21, из которой следует, что оцененный вклад от поляризации остова является удивительно постоянным.

Ширины линий, измеренные в экспериментах ДЭЯР, составляли 20 и 60 кГц, а ширины линий спектра ЭПР были равны 180 и 20 Э (для иона  $Ni^{2+}$  и  $Cu^{3+}$  соответственно). Уширение линий парамагнитного резонанса приписывают неоднородности величины  $D$ , а Лочер и Гешвинд [82] (§ 10 гл. 4), измеряя частоту ДЭЯР как функцию ее положения в линии микроволнового резонанса, показали, что изменение константы  $D$  влечет за собой также и изменение орбитального вклада в значение g-фактора, а следовательно, и изменение орбитального вклада в сверхтонкое взаимодействие. Столь же большие ширины линий наблюдались для ионов с конфигурацией  $d^8$  в кубических полях (например, в кристаллах  $MgO$  и  $CaO$ ), где константа  $D$  должна быть равна нулю, и было высказано предположение, что ширина линии в таких случаях обусловлена отклонением локального поля от кубической симметрии. Как было указано Ортоном, Аузинсом, Гриффитсом и Вертцем [83], эта интерпретация, предполагающая существование начальных расщеплений, распределенных около нуля, подкрепляется двумя следующими экспериментальными фактами:

1) Приблизительно на половине значения поля, соответствующего основной линии, наблюдается резонансная линия, форма которой является асимметричной с резким обрывом со стороны больших полей и намного более плавным спадом в сторону меньших полей. Эта линия соответствует одноквантовому переходу между уровнями  $|+\tilde{1}\rangle$  и  $|-\tilde{1}\rangle$ , энергетический интер-

вал между которыми в точности равен  $2g\beta H$  и в приближении первого порядка не зависит от величины  $D$  в отличие от основной линии, частота которой непосредственно определяется константой  $D$  [уравнения (3.28)]. В случае строго кубической симметрии вероятность перехода для линии на половинном значении поля равна нулю, а любое отклонение от кубической симметрии смещает эту линию в сторону более низких полей, создавая таким образом резкий обрыв со стороны больших полей. Эти свойства линии на половинном значении поля аналогичны тем, которые наблюдаются для некрамерсовых дублетов [§ 14 гл. 3 или § 5 гл. 18 (т. 2)].

ТАБЛИЦА 7.21

Величины сверхтонких полей ионов с конфигурацией  $3d^8$  по данным Лочера и Гешвинда [82] и работы [118]

Ион	Основа	$H \parallel$ или $\perp$ оси $c$ $Al_2O_3$	$\Delta g = g - g_S$	$\langle r^{-3} \rangle$ , ат. ед. <sup>1)</sup>	Сверхтонкое поле на ядре, кЭ				Литература
					измеренное полное	вычисленное			
						орбитальное	спин-дипольное	поляризации остова	
$Co^{+}$	$MgO$		0,1705	5,35	(-) $160(1)$	+114	$\sim 0$	-274	[83, 84]
$Co^{+}$	$CaO$		0,2720	5,35	(-) $93(1)$	+182	$\sim 0$	-276	[118]
$Ni^{2+}$	$MgO$		0,2122	7,09	(-) $63(3)$	+188	$\sim 0$	-251	[83, 84]
$Ni^{2+}$	$CaO$		0,327	—	—	—	—	—	[118]
$Ni^{2+}$	$Al_2O_3$	$\parallel$	0,1925	7,09	-96,8	+171	-12	-256	
$Ni^{2+}$	$Al_2O_3$	$\perp$	0,1830	7,09	-85,7	+162	+6	-254	
$Cu^{3+}$	$Al_2O_3$	$\parallel$	0,0765	9,02	-171,0	+86	-8	-249	[14]
$Cu^{3+}$	$Al_2O_3$	$\perp$	0,0749	9,02	-159,6	+84	+4	-248	[14]

Знак, заключенный в круглые скобки, является предполагаемым, а не найденным в результате измерения.

<sup>1)</sup> Значения для свободного иона, взятые из работы Фримена и Ватсона [21]; см. табл. 7.6.

2) Гораздо более удивительная особенность состоит в появлении одной острой линии (разделенной на  $2I + 1$  острых пиков, если имеется сверхтонкая структура) в центре широкой основной линии. Ее происхождение связывается с «двухквантовым» переходом, который может наблюдаться только в трех-

уровневой системе, если три уровня расположены почти эквидистантно. Последнее имеет место в кубическом поле, так что двухквантовый переход присущ тем ионам, для которых отклонение от кубической симметрии фактически отсутствует и поэтому ширина линии мала. Довольно точные значения  $g$ -фактора и константы сверхтонкой структуры  $A$  для ионов в кристаллах  $MgO$  и  $CaO$ , приведенные в табл. 7.21, были получены из спектров электронного парамагнитного резонанса, а достигнутая точность обусловлена именно этими двухквантовыми переходами. Ортон, Аузинс и Вертц [84] показали, что такие двухквантовые переходы можно наблюдать для иона  $Ni^{2+}$  в кристалле  $MgO$ , используя две различные частоты, откуда следует, что уровни не являются эквидистантными вследствие наличия расщепления в нулевом поле. Эти авторы показали также [83], что интенсивность поглощения уменьшается при увеличении разности двух используемых частот со скоростью, согласующейся с наблюдаемой формой широкой (одноквантовый переход) основной линии.

### § 16. $3d^9$ . $Ni^+$ , $Cu^{2+}$ в октаэдрическом поле. ${}^2D$ , $L=2$ , $S=1/2$

В октаэдрическом поле орбитальный  $D$ -уровень расщепляется на дублет  $\Gamma_3$  и триплет  $\Gamma_5$ , причем первый является нижним. Схема расщепления для конфигурации  $d^9$  является обращенной по отношению к схеме для конфигурации  $d^1$ , ибо теперь вместо электрона мы имеем дырку в заполненной оболочке. Тригональное искажение не расщепляет дублет  $\Gamma_3$ , что служит причиной несколько необычных свойств, которые будут обсуждены после того, как мы рассмотрим случай тетрагонального искажения, расщепляющего рассматриваемый дублет. Если тетрагональное поле второй степени имеет такой же знак, что и поле четвертой степени (т. е.  $B_2^0/B_4^0 > 0$ ), то знак потенциала второй степени будет определять, которое из двух орбитальных состояний,  $|2^s\rangle$  или  $|0\rangle$ , будет нижним, как видно из фиг. 7.3. Если два орбитальных состояния значительно разделены, то нижний синглет с его двукратным спиновым вырождением в первом приближении будет вести себя подобно спиновому дублету. Однако спин-орбитальная связь подмешивает некоторые из  $\Gamma_5$ -состояний к основному состоянию, вызывая отклонение  $g$ -фактора от чисто спинового значения и обуславливая небольшую анизотропию. Приведенные в табл. 7.22 формулы верны с точностью до порядка  $\lambda/\Delta$ , где  $\lambda$  — параметр спин-орбитального взаимодействия, а величина  $\Delta$  определяется главным образом расщеплением в кубическом поле. В большинстве случаев отношение  $\lambda/\Delta$  порядка  $-0,1$  или меньше, типичным является значение  $-0,05$ . В табл. 7.22 даны формулы для

**Выражения для волновых функций и констант спинowego гамильтониана для основного уровня конфигурации  $d^9$  в октаэдрическом поле с тетрагональным искажением**

а) *Основное состояние  $|2^s\rangle$  с двукратным спиновым вырождением.* Состояния  $|\tilde{+}\rangle, |\tilde{-}\rangle$  имеют вид

$$|\tilde{+}\rangle = |2^s, +\rangle - \frac{\lambda}{\Delta_0} |2^a, +\rangle - \frac{\lambda}{\sqrt{2} \Delta_1} |-1, -\rangle$$

$$|\tilde{-}\rangle = |2^s, -\rangle + \frac{\lambda}{\lambda_0} |2^a, -\rangle + \frac{\lambda}{\sqrt{2} \Delta_1} |+1, +\rangle$$

$$g_{\parallel} = 2 - \frac{8\lambda}{\Delta_0}$$

$$g_{\perp} = 2 - \frac{2\lambda}{\Delta_1}$$

$$A_{\parallel} = 2g_n \beta \beta_n \langle r^{-3} \rangle \left\{ -\kappa - \frac{4}{7} - \frac{6\lambda}{7\Delta_1} - \frac{8\lambda}{\Delta_0} \right\}$$

$$A_{\perp} = 2g_n \beta \beta_n \langle r^{-3} \rangle \left\{ -\kappa + \frac{2}{7} - \frac{11\lambda}{7\Delta_1} \right\}$$

$$P_{\parallel} = - \frac{3e^2 Q}{7I(2I-1)} \langle r_q^{-3} \rangle$$

Орбитальные состояния  $|2^s\rangle, |2^a\rangle, |+1\rangle, |-1\rangle, |0\rangle$  приведены на фиг. 7.25.  $\Delta_0$  — энергетический интервал между состояниями  $|2^s\rangle$  и  $|2^a\rangle$ ,  $\Delta_1$  — энергетический интервал между состояниями  $|\pm 1\rangle$  и  $|2^s\rangle$ .

б) *Основное состояние  $|0\rangle$  с двукратным спиновым вырождением.* Состояния  $|\tilde{+}\rangle, |\tilde{-}\rangle$  имеют вид

$$|\tilde{+}\rangle = |0, +\rangle - \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\lambda}{\Delta_2} |+1, -\rangle$$

$$|\tilde{-}\rangle = |0, -\rangle - \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\lambda}{\Delta_2} |-1, +\rangle$$

$$g_{\parallel} = 2$$

$$g_{\perp} = 2 - \frac{6\lambda}{\Delta_2}$$

$$A_{\parallel} = 2g_n \beta \beta_n \langle r^{-3} \rangle \left\{ -\kappa + \frac{4}{7} + \frac{6\lambda}{7\Delta_2} \right\}$$

$$A_{\perp} = 2g_n \beta \beta_n \langle r^{-3} \rangle \left\{ -\kappa - \frac{2}{7} - \frac{45\lambda}{7\Delta_2} \right\}$$

$$P_{\parallel} = + \frac{3e^2 Q}{7I(2I-1)} \langle q_q^{-3} \rangle$$

$\Delta_2$  — энергетический интервал между состояниями  $|\pm 1\rangle$  и  $|0\rangle$

обоих возможных основных состояний,  $|2^s\rangle$  и  $|0\rangle$ ; параметры относятся к спиновому гамильтониану (с  $S=1/2$  и  $I=3/2$  для каждого из стабильных изотопов 63 и 65)

$$\mathcal{H} = g_{\parallel}\beta H_z S_z + g_{\perp}\beta (H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) + P_{\parallel} \left\{ I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right\}. \quad (7.107)$$

Формулы с точностью до порядка  $(\lambda/\Delta)^2$  для более общего случая ромбического искажения, которое смешивает между собой орбитальные состояния  $|2^s\rangle$  и  $|0\rangle$ , даны Блини, Бауерсом и Прайсом [85]; формулы табл. 7.22 могут быть получены из них как частные случаи. Для типичного значения  $\lambda/\Delta \sim -0,05$  поправки  $\sim (\lambda/\Delta)^2$  малы, но не являются несущественными.

За исключением нескольких соединений с тригональной симметрией, большинство гидратированных солей меди содержит комплекс  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  с тетрагональным или более низкой симметрии искажением, типичными значениями  $g$ -факторов для которого являются  $g_{\parallel} \sim 2,4$ ,  $g_{\perp} \sim 2,1$ . Это свидетельствует о том, что в тетрагональном поле этих соединений орбитальным основным состоянием должно быть состояние  $|2^s\rangle$ . Спектр оптического поглощения иона меди в водном растворе имеет одну широкую полосу с центром около  $12\,300\text{ см}^{-1}$  [86], которая может быть интерпретирована как результат перехода с основного орбитального состояния на триплет  $\Gamma_5$ . Если энергию этого перехода рассматривать как среднее значение величин  $\Delta_0$ ,  $\Delta_1$ , то наблюдаемое значение  $g$ -фактора можно объяснить, принимая параметр  $\lambda$  равным около  $-710\text{ см}^{-1}$  (см. [85]), что значительно меньше соответствующей константы для свободно-иона, составляющей приблизительно  $-830\text{ см}^{-1}$ . Различие этих величин приписывается эффектам образования связи.

Интересно отметить, что сверхтонкая структура в твердом теле впервые наблюдалась методом электронного парамагнитного резонанса на меди. Пенроуз [2] нашел, что в разбавленной туттоновой соли сверхтонкая структура, состоящая из четырех линий, заметно анизотропна и имеет наибольшее разрешение, когда внешнее поле направлено вдоль той оси, относительно которой  $g$ -фактор имеет максимальное значение (т. е. оси, параллельной направлению распределения электронной плотности в основном орбитальном  $|2^s\rangle$ -состоянии). Как было отмечено Абрагамом и Прайсом [87], характер этой анизотропии противоречит предсказаниям теории возмущений, учитывающей действие электронного спина и орбитального движения в первом порядке. Орбитальное движение почти полностью подавлено, и его вклады для параллельного и перпендикулярного направлений поля пропорциональны величинам  $(g_{\parallel} - 2)$  и  $(g_{\perp} - 2)$

соответственно. С тем же самым множителем пропорциональности вклады от спин-дипольного взаимодействия равны соответственно  $-\frac{4}{7}$ , и  $+\frac{2}{7}$ , так что в параллельном направлении спиновый и орбитальный эффекты противоположны друг другу, а в перпендикулярном направлении они складываются. Это расхождение между теорией и экспериментом удалось преодолеть [88, 89], обратив особое внимание на тот факт, что плотность неспаренного спина на ядре отлична от нуля; этот эффект представлен дополнительным параметром  $\kappa$ , фигурирующим в формулах для констант  $A_{\parallel}$  и  $A_{\perp}$ , приведенных в табл. 7.22. Малые слагаемые порядка  $\lambda/\Delta$  в этих выражениях частично обусловлены остаточным орбитальным движением, а частично — изменением спинового вклада вследствие примешивания к основному состоянию других состояний благодаря спин-орбитальной связи, что меняет электронное распределение в основном состоянии.

В выражениях для констант магнитной сверхтонкой структуры малые члены, содержащие отношение  $\lambda/\Delta$ , могут быть вычислены, если из измерений известны  $g$ -факторы. Тогда измерения величин  $A_{\parallel}$  и  $A_{\perp}$  могут служить для определения двух неизвестных,  $\langle r^{-3} \rangle$  и параметра поляризации остова  $\kappa$ , так как  $g_n$ -фактор точно известен из экспериментов по ядерному магнитному резонансу в диамагнитных солях меди. Из спектра иона  $\text{Cu}^{2+}$  в кристалле  $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{D}_2\text{O}$  (который обсуждается в дальнейшем) Блини, Бауерс и Прайс [85] получили для параметра  $\kappa$  значение  $0,32_5$  (которое несколько меньше значения для других солей) и для  $\langle r^{-3} \rangle$  значение  $6,3$  ат. ед. Эти данные приводят к полю поляризации остова, равному  $-250$  кЭ на единицу электронного спина, которое очень близко к полям, найденным для других соседних ионов  $3d$ -группы (см. табл. 7.21). Значение величины  $\langle r^{-3} \rangle$  гораздо меньше, чем  $7,5$  ат. ед., полученное из оценок для свободного иона меди; уменьшение величины  $\langle r^{-3} \rangle$  (которое такого же порядка, что и уменьшение константы  $\lambda$ ) опять приписывается эффектам образования связи.

Спектр электронного магнитного резонанса иона меди заслуживает внимания также и как первый пример спектра, в котором было обнаружено влияние ядерного электрического квадрупольного взаимодействия [90]. Этот спектр был проанализирован детально (см., в частности, [91, 92]), и было найдено, что константа  $P_{\parallel}$  как в туттоновых солях, так и в лантан-магние-вом нитрате составляет около  $0,0011$  см $^{-1}$ , или  $33$  МГц (это есть среднее значение для двух изотопов  $63$  и  $65$ , которые по распространенности различаются на  $8\%$ ). Оценка ядерных электрических квадрупольных моментов для изотопов  $63$  и  $65$  дает соответственно значения  $-0,15_9$  и  $-0,14_7$  барн (см. [85]), если



принять для величины  $\langle r^{-3} \rangle$  то же значение 6,3 ат. ед., которое было получено из магнитной сверхтонкой структуры. Параметры спинового гамильтониана для иона  $\text{Cu}^{2+}$  в кристалле  $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  (или  $\text{D}_2\text{O}$ ), включая некоторые недавно полученные и более точные значения, приведены в табл. 7.23.

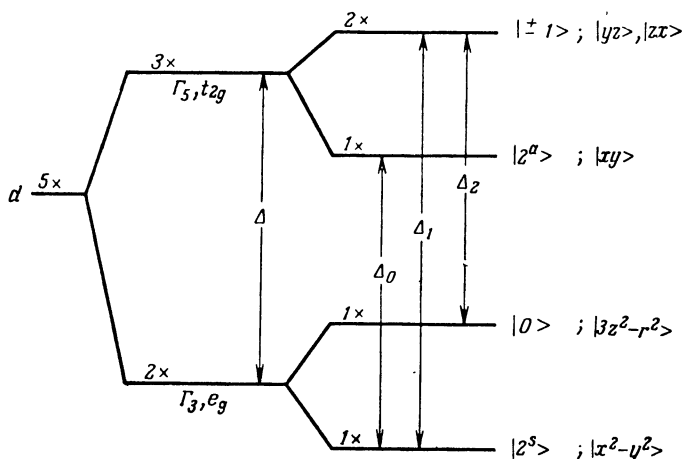
ТАБЛИЦА 7.23

Параметры спинового гамильтониана иона  $\text{Cu}^{2+}$ , измеренные  
в  $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{D}_2\text{O}$

Константы сверхтонкой структуры являются взвешенными средними значениями для двух стабильных изотопов  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$ . Данные для температуры 90 К взяты из работы [92], а данные для температуры 20 К — из работы [93].

Температура, К	$g$ -фактор	Константы сверхтонкой структуры (в единицах $10^{-4} \text{ см}^{-1}$ )
90	$g_{\parallel} = 2,219 (3)$ $g_{\perp} = 2,218 (3)$	$ A_{\parallel}  = 29,0 (5)$ $ A_{\perp}  = 27,5 (5)$
20	$g_{\parallel} = 2,465 (1)$ $g_{\perp} = 2,099 (1)$ $\frac{1}{3}(g_{\parallel} + 2g_{\perp}) = 2,221 (1)$	$A_{\parallel} = -111,7 (5)$ $ A_{\perp}  = 16,0 (5)$ $\left  \frac{1}{3}(A_{\parallel} + 2A_{\perp}) \right  = 26,6 (5)$ $P_{\parallel} = +10,5 (5)$

Ион с конфигурацией  $d^9$  в октаэдрическом поле с небольшим тригональным искажением (или вовсе без искажения) представляет особый интерес вследствие того, что основной орбитальный дублет  $\Gamma_3$  не расщепляется (см. фиг. 7.4) полем лигандов. Кроме того, спин-орбитальная связь в пределах дублета не имеет матричных элементов, даже при учете двукратного спинового вырождения; матричные элементы зеемановской энергии между этими двумя орбитальными состояниями также равны нулю. Таким образом, основной уровень иона с конфигурацией  $d^9$  в тригональном поле имеет четырехкратное вырождение необычного типа. Как мы видели выше, искажение тетрагональной или ромбической (или еще более низкой) симметрии расщепляет орбитальный дублет, и система необычно чувствительна к деформациям. Поэтому мы не должны удивляться, если наблюдаемый спектр соответствует эффективному спину  $1/2$  с анизотропным  $g$ -фактором и константой сверхтонкой структуры, присущими некоторой симметрии, более низкой, чем тригональная. Если деформация невелика или вовсе отсутствует, то можно ожидать появления статического или динамического эффекта Яна — Теллера, теория которого довольно сложна



Фиг. 7.25. Орбитальные уровни энергии и волновые функции иона с конфигурацией  $d^9$  в кристаллическом поле октаэдрической симметрии при наличии тетрагонального искажения.

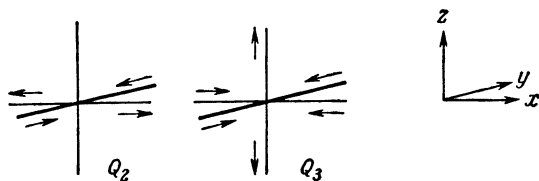
[§ 3—8 гл. 21 (т. 2)]. Ниже мы дадим только сильно упрощенные сведения о попытке интерпретировать наблюдаемые спектры.

Экспериментальный спектр соли, содержащей ион с конфигурацией  $d^9$ , помещенный в поле тригональной симметрии, в общем имеет следующие характеристики (параметры соответствуют иону  $\text{Cu}^{2+}$ ):

а) при высоких температурах спектр является изотропным, с  $g$ -фактором, равным примерно 2,2, с довольно малой константой сверхтонкой структуры ( $|A| \approx 0,002 \text{ см}^{-1}$ ), а квадрупольное расщепление не наблюдается;

б) при понижении температуры наступает переходная область, в которой природа спектра обратимо меняется с температурой. Область температур, в которой это имеет место, изменяется от соли к соли, располагаясь между 20 и 60 К для разбавленных солей  $(\text{Cu}, \text{Mg})\text{SiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{Cu}, \text{Mg})_3\text{Bi}_2(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ; между 20 и 12 К в  $(\text{Cu}, \text{Zn})(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (в каждой из этих солей в месте нахождения иона  $\text{Cu}^{2+}$  ожидается тригональная симметрия) и ниже 4 К в  $(\text{Cu}, \text{Mg})\text{O}$  (где симметрия должна быть кубической);

в) при еще более низких температурах наблюдаются три различных спектра с анизотропными  $g$ -факторами, магнитной сверхтонкой структурой и ядерным электрическим квадрупольным взаимодействием, типичным для иона, подверженного действию тетрагонального искажения октаэдрической симметрии ( $g_{\parallel} \sim 2,4$ ,  $g_{\perp} \sim 2,1$ ;  $A_{\parallel} \sim 0,01 \text{ см}^{-1}$  с еще меньшим значением;



Фиг. 7.26. Нормальные колебания октаэдра, которые принимают участие в искажении Яна — Теллера окружений иона с конфигурацией  $d^9$ .

Если декартовы оси направить так, чтобы они проходили через лиганды, расположенные в вершинах октаэдра, и если через  $X$  обозначить смещение лиганда за пределы октаэдра в положительном или отрицательном направлении оси  $x$  и т. д., то координаты  $Q_2$  и  $Q_3$  определяются соотношениями

$$X = \frac{1}{2} \left( Q_2 - \frac{1}{\sqrt{3}} Q_3 \right), \quad Y = -\frac{1}{2} \left( Q_2 + \frac{1}{\sqrt{3}} Q_3 \right), \quad z = \frac{Q_3}{\sqrt{3}}$$

при условии, что все другие нормальные координаты октаэдра равны нулю [95].

от 0,001 до 0,003  $\text{см}^{-1}$  для константы  $A_{\perp}$ ;  $P_{\parallel} \sim 0,001 \text{ см}^{-1}$ ) такого знака, что основным состоянием оказывается орбитальный синглет  $|2^s\rangle$  (фиг. 7.25). Три спектра обладают аксиальной симметрией относительно каждой из трех взаимно перпендикулярных осей четвертого порядка комплекса  $XU_6$  (исключение составляет кристалл  $\text{MgO}$ ).

На необычные черты поведения иона с конфигурацией  $d^9$ , которые в результате наличия эффекта Яна — Теллера могут ожидать в кристаллическом поле октаэдрической симметрии с тригональным искажением, впервые обратил внимание Ван Флек [94]. Состояния  $|2^s\rangle$  и  $|0\rangle$  орбитального дублета  $G_3$  могут быть записаны в виде  $|x^2 - y^2\rangle$  и  $|3z^2 - r^2\rangle$ , и можно показать, что они чувствительны к искажениям октаэдра аналогичной симметрии, т. е. к искажениям, которые связаны с двумя нормальными колебаниями  $Q_2$  и  $Q_3$ , определенными на фиг. 7.26. Если расчет эффекта Яна — Теллера провести с точностью только до второго порядка (т. е. порядка  $Q^2$ ), то можно увидеть, что кинетическая энергия зависит от суммы  $Q_2^2 + Q_3^2$ , а не от отношения  $Q_2$  и  $Q_3$ , так что имеется бесконечное число возможных смещений, которые будут давать одну и ту же энергию. Если записать [уравнение (21.15) (т. 2)]

$$Q_3 = \rho \cos \phi, \quad Q_2 = \rho \sin \phi, \quad (7.108)$$

то кинетическая энергия не будет зависеть от  $\phi$  и окажется пропорциональной  $\rho^2$ . Так как «потенциальная энергия», соответствующая связи магнитных электронов с ядрами лигандов, зависит (в первом приближении) линейно от  $\rho$ , будет иметь место минимум энергии, известный как энергия Яна — Теллера

$\mathcal{W}_{JT}$  [§ 4 гл. 21 (т. 2)]; геометрическим местом точек состояний с этой энергией в плоскости  $Q_2, Q_3$  является круг. Соответствующая собственная функция основного состояния иона  $\text{Cu}^{2+}$  имеет вид

$$\cos \frac{1}{2} \phi |x^2 - y^2\rangle + \sin \frac{1}{2} \phi |3z^2 - r^2\rangle, \quad (7.109a)$$

а ортогональное возбужденное состояние с волновой функцией

$$\sin \frac{1}{2} \phi |x^2 - y^2\rangle - \cos \frac{1}{2} \phi |3z^2 - r^2\rangle \quad (7.109b)$$

расположено выше основного на величину  $4\mathcal{W}_{JT}$ .

Данная величина угла  $\phi$  соответствует в общем случае ромбическому искажению, при котором главные значения  $g$ -тензора с точностью до  $\lambda/\Delta$ , если пренебречь различием между значениями  $\Delta$  на фиг. 7.25, определяются выражениями

$$\begin{aligned} g_1 &= 2 - \frac{2\lambda}{\Delta} \left( \cos \frac{1}{2} \phi - \sqrt{3} \sin \frac{1}{2} \phi \right)^2, \\ g_2 &= 2 - \frac{2\lambda}{\Delta} \left( \cos \frac{1}{2} \phi + \sqrt{3} \sin \frac{1}{2} \phi \right)^2, \\ g_3 &= 2 - \frac{8\lambda}{\Delta} \cos^2 \frac{1}{2} \phi. \end{aligned} \quad (7.110)$$

Главные направления  $g$ -тензора являются тремя взаимно перпендикулярными осями четвертого порядка комплекса  $XU_6$ . Выражения для тетрагонального искажения содержатся здесь как частные случаи; так, значения угла  $\phi$ , равные 0,  $2\pi/3$ ,  $4\pi/3$ , соответствуют тетрагональным искажениям вдоль каждой из трех тетрагональных осей, при которых комплекс растянут вдоль тетрагональной оси, а значения  $\phi$ , равные  $\pi$ ,  $5\pi/3$ ,  $\pi/3$ , соответствуют аналогичным искажениям, при которых комплекс сжат вдоль каждой из трех тетрагональных осей. Так как все значения угла  $\phi$  соответствуют одной и той же энергии и одинаково вероятны, комплекс непрерывно проходит через область искажений, охватывающую все значения угла  $\phi$ . Поскольку частота колебаний (порядка  $10^{13}$  Гц) велика по сравнению с частотой, на которой наблюдается спиновый резонанс (порядка  $10^{10}$  Гц), наблюдается только усредненное искажение. Полагая в уравнениях (7.110)

$$\langle \cos^2 \frac{1}{2} \phi \rangle = \langle \sin^2 \frac{1}{2} \phi \rangle = \frac{1}{2}, \quad \langle \cos \frac{1}{2} \phi \sin \frac{1}{2} \phi \rangle = 0,$$

получаем результат

$$g_1 = g_2 = g_3 = 2 - \frac{4\lambda}{\Delta} = \frac{1}{3} (g_{\parallel} + 2g_{\perp}), \quad (7.111)$$

который соответствует экспериментально наблюдаемому спектру при высоких температурах [96]. Этот результат также можно записать в форме

$$g = \frac{1}{2} g_{x^2-y^2} + \frac{1}{2} g_{3z^2-r^2}, \quad (7.112)$$

показывающей, что значение  $g$ -фактора в спектре при высокой температуре является в точности средним значением  $g$ -факторов, соответствующих тетрагональным искажениям противоположного знака, в чем можно убедиться, положив в табл. 7.22  $\Delta_0 = \Delta_1 = \Delta_2 = \Delta$ . Аналогично находим

$$A = \frac{1}{2} A_{x^2-y^2} + \frac{1}{2} A_{3z^2-r^2} \quad (7.113)$$

и

$$P_{\parallel} = \frac{1}{2} P_{x^2-y^2} + \frac{1}{2} P_{3z^2-r^2}, \quad (7.114)$$

что дает с точностью до  $\lambda/\Delta$  изотропное значение

$$A = 2g_n \beta \beta_n \langle r^{-3} \rangle \left\{ -\kappa - \frac{4\lambda}{\Delta} \right\} = \frac{1}{3} (A_{\parallel} + 2A_{\perp}) \quad (7.115)$$

и  $P_{\parallel} = 0$ . Эти результаты соответствуют той ситуации, которая ожидалась бы в случае кубической симметрии, где градиент электрического поля на ядре равен нулю, а также равно нулю и магнитное поле, обусловленное электронным спином, если не принимать во внимание вклад от поляризации остова (член с множителем  $\lambda/\Delta$  целиком обусловлен оставшимся вкладом орбитального момента). Можно видеть также, что эти значения констант  $g$  и  $A$  для любого из приведенных в табл. 7.22 основных состояний удовлетворяют соотношениям  $g = \frac{1}{3}(g_{\parallel} + 2g_{\perp})$   $A = \frac{1}{3}(A_{\parallel} + 2A_{\perp})$ . Сравнение с экспериментом проведено в табл. 7.23.

Хотя эта теория, очевидно, дает удовлетворительную интерпретацию спектра при высокой температуре, однако она не в состоянии объяснить тех изменений, которые наблюдаются при низких температурах. Кроме того, утверждение, что энергия не зависит от угла  $\phi$ , справедливо только с точностью до вторых степеней координат  $Q$ , что соответствует случаю полной аксиальной симметрии, тогда как мы имеем лишь тригональную симметрию. Опик и Прайс [97] показали, что при разложении энергии в ряд Тейлора по искажениям появляется член, изменяющийся как  $\cos 3\phi$ , коэффициент при котором для комплекса типа  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , по-видимому, должен быть отрицательным. Состояниями наименьшей энергии тогда являются такие, для которых угол  $\phi$  равен 0,  $2\pi/3$ ,  $4\pi/3$ , что соответствует растяжению октаэдра вдоль одной из осей четвертого порядка. Ясно, что спектр, наблюдаемый при низких температурах, соответствует

данной ситуации, обусловленной «статическим» эффектом Яна—Теллера.

Картина, которую мы нарисовали, является слишком упрощенной даже при 0 К по следующим причинам: мы не принимали во внимание туннелирование между тремя потенциальными ямами, энергию нулевых колебаний в пределах одной ямы, а также эффекты напряжения. Из этих причин первые две являются характеристиками «динамического» эффекта Яна—Теллера; третья связана с несовершенством кристалла и служит препятствием для наблюдения в спектре магнитного резонанса эффектов, обусловленных механизмом туннелирования.

В такой тройной потенциальной яме колебательные состояния в отдельных ямах взаимно ортогональны и обладают одной и той же энергией только в том случае, если потенциальный барьер бесконечно высок. При конечном потенциальном барьере эффект квантовомеханического туннелирования снимает вырождение и дает (с учетом двукратного спинового вырождения) основной кватрлет ( $\Gamma_8$ ) и возбужденный дублет с интервалом в нулевом магнитном поле, который мал для основного состояния, но велик для возбужденных колебательных состояний. При наложении магнитного поля спектр магнитного резонанса становится довольно сложным, за исключением предельных случаев, в которых расщепление, обусловленное туннелированием, либо очень мало, либо очень велико по сравнению с различием в зеемановской энергии  $(g_{\parallel} - g_{\perp})\beta H$ , где  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  — главные значения  $g$ -тензора, соответствующие статическому тетрагональному искажению. В первом случае спектр аналогичен спектру ансамбля комплексов со статическими тетрагональными искажениями, оси которых случайно распределены между тремя осями четвертого порядка октаэдра. Однако, когда магнитное поле направлено не вдоль тригональной или любой из осей четвертого порядка, должны наблюдаться некоторые дополнительные линии. Тщательные измерения Бриана, Крупки и Вильямса [93] для иона  $\text{Cu}^{2+}$  в лантан-магниево-нитрате таких эффектов не обнаружили, вероятно, вследствие того, что тетрагональные искажения стабилизируются напряжениями. Это действительно может иметь место, если энергия напряжения велика по сравнению с энергией расщепления, обусловленного туннелированием.

Учет эффекта нулевых колебаний в пределах потенциальной ямы приводит к тому, что угол  $\phi$  не локализован в точках 0,  $2\pi/3$ ,  $4\pi/3$  (или  $\pi$ ,  $5\pi/3$ ,  $7\pi/3$ ), а осциллирует около них как около средних значений. Допустим, что электронное состояние имеет вид, данный в уравнении (7.109а),

$$\cos \frac{1}{2} \phi |x^2 - y^2\rangle + \sin \frac{1}{2} \phi |3z^2 - r^2\rangle,$$

где  $\phi$  теперь есть функция времени. Поскольку искажение, которое связывает состояния, является осциллирующим, то, хотя среднее значение  $\phi$  может, например, быть нулем, когда положение равновесия находится в  $\phi=0$ , физический смысл будет иметь значение среднего квадрата, которое не будет равно нулю. В приведенном выше объяснении спектра при высоких температурах наблюдаемые значения  $g$ -факторов и других констант были средними по времени, так как частота колебаний (в этом случае нулевых колебаний) велика по сравнению с частотой электронного спинового резонанса. Так как  $\langle \cos \frac{1}{2}\phi \sin \frac{1}{2}\phi \rangle = 0$ , наблюдаемыми величинами будут

$$g = \langle \cos^2 \frac{1}{2} \phi \rangle g_{x^2-y^2} + \langle \sin^2 \frac{1}{2} \phi \rangle g_{3z^2-r^2}, \quad (7.116)$$

$$A = \langle \cos^2 \frac{1}{2} \phi \rangle A_{x^2-y^2} + \langle \sin^2 \frac{1}{2} \phi \rangle A_{3z^2-r^2} \quad (7.117)$$

с аналогичным выражением для константы  $P$ .

Данное выше представление об эффекте Яна — Теллера основано главным образом на работе О'Брайен [95]. В этой работе содержится также объяснение некоторых эффектов, наблюдаемых в спектре иона  $Ni^{2+}$  в кристалле  $LiF$  Хайесом и Уилкенсом [98]. Примесный ион входит в решетку как ион  $Ni^{2+}$ ; ионы  $Ni^{2+}$  образуются после облучения и занимают кубические положения, замещая ионы  $Li^{+}$  в кристалле  $LiF$  (и ионы  $Na^{+}$  в  $NaF$ ). Таким образом, ион  $Ni^{2+}$  с конфигурацией  $d^8$  располагается в центре правильного октаэдра из шести ионов  $F^{-}$ , где поле обладает кубической симметрией. В действительности наблюдается ряд спектров в зависимости от условий облучения и температуры; большинство из них соответствует тетрагональной симметрии, но с  $g$ -факторами, обусловленными искажениями любого знака. Типичными результатами для кристалла  $LiF$  являются

- а)  $g_{\parallel}$  — от 2,53 до 2,62;  $g_{\perp}$  — от 2,10 до 2,11,  
 б)  $g_{\parallel}$  — от 2,06 до 2,08;  $g_{\perp} \approx 2,35$ .

Орбитальные вклады в  $g$ -факторы больше, чем для большинства солей меди, вследствие того, что расщепление в кубическом поле имеет меньшую величину ( $\Delta = 10 Dq$  оценивается как  $6200 \text{ см}^{-1}$  для  $Ni^{2+}$  в  $LiF$  и как  $5500 \text{ см}^{-1}$  в  $NaF$ ). Спектры характеризуются значениями  $g$ -факторов, в случае «а» явно соответствующими орбитальному состоянию  $|2^s\rangle = |x^2 - y^2\rangle$ , в то время как  $g$ -факторы в случае «б» приписываются орбитальному состоянию  $|0\rangle = |3z^2 - r^2\rangle$ . Однако наблюдаемое значение  $g_{\parallel}$  в последнем случае больше 2, в то время как теория (как можно увидеть из табл. 7.22, б) при введении множителей

$(1 + 3\lambda^2/2\Delta_2^2)^{-1/2}$ , требуемых нормировкой состояний, дает с точностью до величин порядка  $\lambda/\Delta$  величину 2 и значение, немного меньшее 2, с точностью до величин порядка  $(\lambda/\Delta)^2$ . Экспериментальный результат может быть объяснен на основе учета нулевых колебаний в эффекте Яна — Теллера, так как наблюдаемые  $g$ -факторы будут тогда даваться уравнением (7.116). Полагая

$$\langle \cos^2 \frac{1}{2} \phi \rangle = 0,10, \quad \langle \sin^2 \frac{1}{2} \phi \rangle = 0,90,$$

находим  $g_{\parallel} = 2,05$ ,  $g_{\perp} = 2,36$  вместо значений  $g_{\parallel} = 1,98$ ,  $g_{\perp} = 4,42$ , которые получились бы без смешивания колебательных состояний. Аналогичные, но менее детальные результаты получены для иона  $Ni^+$  в кристалле  $NaF$ ; в этом случае при температуре выше 130 К также наблюдался изотропный спектр, связанный с одним из анизотропных спектров.

Так как никель почти целиком состоит из изотопов, не обладающих спином ядра, в этих экспериментах не наблюдалась сверхтонкая структура, обусловленная ядром никеля; это делает его удобным для наблюдения и измерения сверхтонкой структуры, создаваемой лигандами фтора. Как показано в гл. 20 (т. 2) (см. также фиг. 7.17), орбиталь  $|3z^2 - r^2\rangle$  в октаэдрической симметрии связывает все шесть лигандов (хотя и не в одинаковой степени), в то время как орбиталь  $|x^2 - y^2\rangle$  может связать только четыре лиганда, расположенные вдоль осей  $x$  и  $y$ , если не принимать во внимание слабого взаимодействия с двумя лигандами, расположенными на оси  $z$ , которое возникает от подмешивания связывающих ( $t_{2g}$ )  $\pi$ -состояний через спин-орбитальную связь. Таким образом, при статическом тетрагональном искажении, которое делает основным состояние  $|x^2 - y^2\rangle$ , должно наблюдаться лишь очень незначительное разрешение сверхтонкой структуры, обусловленное лигандами, расположенными на оси  $z$ , если не считать простого дипольного взаимодействия. Однако учет нулевых колебаний в эффекте Яна — Теллера смешивает  $|x^2 - y^2\rangle$ - и  $|3z^2 - r^2\rangle$ -состояния, так что становится возможной некоторая связь со всеми шестью лигандами. Это и наблюдается в экспериментах Хайеса и Уилкенса [98].

Теперь ненадолго вернемся к спектру при высоких температурах. По мере повышения температуры становятся заселенными возбужденные колебательные состояния, которые должны давать другие спектры магнитного резонанса вследствие намного больших расщеплений, обусловленных туннелированием. Повышение температуры, однако, приводит также и к быстрому увеличению скорости, с которой благодаря взаимодействию

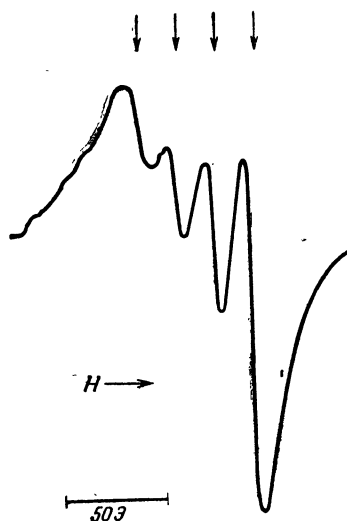


с фононами осуществляются переходы между различными колебательными уровнями. Переходы могут сопровождаться переориентацией спина в основном состоянии, а Брин, Крупка и Вильямс [93] обнаружили, что время спин-решеточной релаксации при гелиевых температурах для иона  $\text{Cu}^{2+}$  в лантан-магниево-нитрате на четыре порядка короче, чем в туттоновых солях, где поле лигандов имеет тетрагональную или более низкую симметрию. Этот результат Вильямс, Крупка и Брин [99] связали со скоростью  $1/\tau$ , с которой происходит релаксация между эквивалентными искажениями без переориентации электронного спина. Последняя по своему влиянию на спектр магнитного резонанса сходна с движением ядер в ядерном магнитном резонансе. Если скорость релаксации велика по сравнению с разностью частот резонансных линий, относящихся к различным состояниям, то эти линии исчезают и заменяются одной линией на средней частоте. Вероятно (т. 2, § 7 и 8 гл. 21), что такое сужение, обусловленное движением, ответственно за существование единственной изотропной линии, наблюдаемой при высоких температурах. Это означает, что резонансные линии от различных уровней будут заменены единственной линией с  $g$ -фактором, равным среднему от всех значений  $g$ -факторов, как это имело место в первоначальной теории Абрагама и Прайса, описанной выше в этом параграфе.

В отсутствие других источников уширения ширина этой усредненной линии приблизительно должна быть равна  $\tau \{(g_{\parallel} - g_{\perp})\beta H/h\}^2$ , где  $\tau$  — время релаксации, обусловленной переходами под влиянием фононов без переориентации электронного спина между состояниями с эквивалентными искажениями. Если имеется сверхтонкая структура, то ширина каждой сверхтонкой компоненты при этих условиях должна быть равна (в единицах частоты)

$$\frac{1}{h^2} \tau \{(g_{\parallel} - g_{\perp})\beta H + (A_{\parallel} - A_{\perp}) m\}^2, \quad (7.118)$$

откуда следует, что ширина должна зависеть от ядерного магнитного квантового числа  $m$ . Эффект такого сорта, как показано на фиг. 7.27, наблюдали Аузинс, Гриффитс и Вертц [83] в спектре иона  $\text{Cu}^{2+}$  в кристалле  $\text{MgO}$ ; эти авторы указывали, что аналогичные явления наблюдались для иона  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе [100]; объяснение этих явлений было предложено Мак-Коннелом [101] на основе беспорядочного движения, во многих чертах сходного с эффектом Яна — Теллера. Характерной чертой спектров как иона  $\text{Cu}^{2+}$ , так и изоэлектронного иона  $\text{Ni}^{2+}$  в кристалле  $\text{MgO}$  является переход к анизотропному спектру при необычно низкой температуре: изотропный спектр продолжает существовать ниже 4 К, анизотропия наступает при 1,2 К.



Фиг. 7.27. Производная спектра иона  $\text{Cu}^{2+}$  в кристалле  $\text{MgO}$  при 77 К, показывающая уменьшение ширины, а следовательно, и увеличение амплитуды сверхтонких компонент в направлении увеличения магнитного поля ([83], см. также [102]).

Детали спектров иона  $\text{Cu}^{2+}$  в кристаллах  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$  при 1,2 К, совершенно отличные от обсужденных выше, даны в работах Коффмена [102] и Коффмена, Лайла и Маттисона [103]; их результаты коротко обсуждаются в § 8 гл. 21 (т. 2).

### § 17. $3d$ -ионы в поле тетраэдрической симметрии

В название «тетраэдрическая» симметрия (четырёхкратная координация) мы включаем также и «кубическую» симметрию (восьмикратная координация). В последнем случае мы имеем решетку из восьми лигандов, расположенных в вершинах правильного куба, с парамагнитным ионом в центре куба (см. фиг. 5.3); в тетраэдрической симметрии лиганды в соседних вершинах куба отсутствуют, так что окружение лигандов состоит из четырех ионов, расположенных в вершинах правильного тетраэдра. Наиболее изученными для переходных ионов матрицами этого типа являются:

1. Кубическая структура цинковой обманки с пространственной группой  $T_d^2$ , в которой каждый дважды положительный ион окружен четырьмя дважды отрицательными ионами, расположенными в вершинах правильного тетраэдра. Постоянная решетки, как видно из табл. 7.24, увеличивается с атомным номером как катиона, так и аниона.

2. Структура вюрцита с пространственной группой  $C_{4v}^6$ , которая аналогична предыдущему классу, за исключением того,

что в ней тетраэдр является искаженным и обладает тригональной симметрией (точечная группа  $C_{3v}$ ) относительно линии, соединяющей парамагнитный ион с одним из четырех лигандов; некоторые типичные кристаллы с такой структурой также приведены в табл. 7.24.

ТАБЛИЦА 7.24

**Пространственные группы и постоянные решетки различных соединений, используемых в качестве основ с четырехкратным и восьмикратным окружениями парамагнитных ионов**

Тип решетки	Пространственная группа	Основа	Постоянная решетки	
			c, нм	a, нм
Кубическая (четыре- кратное окру- жение)	$T_d^2$	ZnS ( $\beta$ )	0,543	
		ZnSe	0,565	
		ZnTe	0,607	
		CdO	0,469	
		CdS ( $\beta$ )	0,582	
		CdTe	0,641	
Кубическая (восьми- кратное окружение)	$O_h^5$	CaF <sub>2</sub>	0,545	
		SrF <sub>2</sub>	0,586	
		BaF <sub>2</sub>	0,618	
Гексагональная (че- тырекратное окру- жение)	$C_{4v}^6$	BeO	0,439	0,270
		ZnO	0,519	0,324
		ZnS ( $\alpha$ )	0,628	0,384
		CdS ( $\alpha$ )	0,672	0,414
		CdSe	0,702	0,430
Тетрагональная (че- тырекратное окру- жение)	$I4/mcm$	CoCs <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub>	1,455	0,922
		CoCsBr <sub>5</sub>	1,516	7,962
Тетрагональная (восьмикратное окружение)	$I4_1/a$	CaWO <sub>4</sub>	1,138	0,524
		SrWO <sub>4</sub>	1,190	0,540

3. Структура флюорита CaF<sub>2</sub> и т. д. с пространственной группой  $O_h^5$ , в которой ион Ca<sup>2+</sup> окружен восьмью ионами F<sup>-</sup>, расположенными в вершинах куба (см. также § 1 гл. 5). Искаженные тетраэдрические или кубические поля встречаются в шпинелях, гранатах и в кристаллах, изоморфных шеелиту CaWO<sub>4</sub> (см. также § 1 гл. 5); в последнем случае искажение является тетрагональным, что имеет место также и для кристаллов типа CoCs<sub>3</sub>Cl<sub>5</sub>.

В модели точечных зарядов [уравнения (16.15)—(16.17)] величина потенциала кубического поля для четвертых степеней по координатам составляет  $-8/9$  для восьмикратного окружения и  $-4/9$  для четырехкратного окружения от величины потенциала, создаваемого шестью лигандами, расположенными в вершинах правильного октаэдра, обладающими тем же самым зарядом и находящимися на тех же самых расстояниях от парамагнитного иона. По этой причине мы должны ожидать, что кубическое расщепление  $10Dq$  будет иметь знак, противоположный обсуждавшемуся ранее в этой главе, и к тому же для тетраэдрической координации — заметно меньшую величину; это подтверждается рядом измерений оптических спектров (табл. 7.25).

ТАБЛИЦА 7.25

**Значения параметра расщепления в кубическом поле  $Dq$  (в  $\text{см}^{-1}$ ) для некоторых  $3d^n$ -ионов в тетраэдрическом окружении**

Параметры получены в работе [104] из оптических спектров, за исключением последнего значения для иона  $\text{Cu}^{2+}$  в кристалле  $\text{ZnO}$ , взятого из работы [105]. Типичными анион-катионными расстояниями являются 0,189 нм в  $\text{ZnO}$ , 0,252 нм в  $\text{CdS}$ , 0,236 нм в  $\text{CaF}_2$ ; эти величины составляют  $\sqrt{3}/4$  постоянных решетки кубических кристаллов, приведенных в табл. 7.24.

Ион	Основа	ZnO	ZnS	CdTe	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$
$3d^6$ $\text{Fe}^{2+}$			-340	-248	-447
$3d^7$ $\text{Co}^{2+}$		-390	-340		-400
$3d^8$ $\text{Ni}^{2+}$		-405			
		-420			
$3d^9$ $\text{Cu}^{2+}$		-480.			
		-500			
		-570			

Изменение знака параметра  $10Dq$  по сравнению с октаэдрическим окружением приводит к обращению расщепления орбитальных уровней, которое означает, что схема расположения уровней для конфигурации  $d^n$  в тетраэдрическом окружении является той же самой, что и для конфигурации  $d^{10-n}$  в октаэдрическом окружении. Однако полностью перенести на рассматриваемый случай результаты, полученные ранее, мы не можем вследствие того, что знак параметра спин-орбитального взаимодействия  $\lambda$  для конфигурации  $d^{10-n}$  также противоположен знаку  $\lambda$  для конфигурации  $d^n$ . Это обстоятельство особенно существенно для триплетных орбитальных основных состояний, где картина расщепления на подуровни с определенным  $J$  становится обращенной (фиг. 7.19 и 7.20); в орбитальных синглетных состояниях орбитальный вклад в  $g$ -фактор оказывается

противоположного знака. Меньшее общее расщепление в кубическом поле делает использование  $LS$ -связи в теории кристаллического поля худшим приближением, и это приводит к большим расщеплениям основных состояний во втором порядке ( $\sim \lambda^3/10Dq$ ) и к большим отклонениям ( $\sim \lambda/10Dq$ ) в значениях  $g$ -факторов от значений, даваемых теорией первого порядка.

Мы не будем здесь пытаться обсуждать детально каждый ион, как делали это в § 8—16 настоящей главы для поля октаэдрической симметрии. Вместо этого дадим только краткое резюме со ссылкой, где это возможно, на типичный результат (обычно для неискаженной тетраэдрической или кубической симметрии).

$3d^1, {}^2D$ ; нижний орбитальный уровень, дублет  $\Gamma_3$ ;  $S = 1/2$

Для иона  $Sc^{2+}$  в кристаллах  $CaF_2$ ,  $SrF_2$  [106] наблюдается динамический эффект Яна—Теллера (ср.  $Cu^{2+}$  в поле октаэдрической симметрии), который обсуждается в § 8 гл. 21 (т. 2).

$3d^2, {}^3F$ ; нижний орбитальный уровень, синглет  $\Gamma_2$ ;  $S = 1$

В пределах спинового триплета наблюдается узкая линия, обусловленная двухквантовым переходом (см.  $Ni^{2+}$  в октаэдрической симметрии, § 15), которая расщепляется только благодаря напряжениям в кубическом кристалле  $ZnS(\beta)$ . Типичными результатами являются:

$$Ti^{2+}: g = 1,9280(5) \quad |{}^{47}A| = 12,8(1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} [107],$$

$$|{}^{49}A| = 12,7(1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} [107],$$

$$V^{3+}: g = 1,9433 \quad |{}^{51}A| = 63,0 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} [108].$$

$3d^3, {}^4F$ ; нижний орбитальный уровень, триплет  $\Gamma_4$ ;  $S = 3/2$

Мультиплет  $l=1, S=3/2$ , как и у иона  $Co^{2+}$  в октаэдрическом поле, расщепляется на уровни с  $J=1/2, J=3/2, J=5/2$ , но теперь секстет  $J=5/2$  является нижним. В строго кубическом поле он расщепляется на дублет и квадруплет с интервалом  $\sim \lambda^2/(10Dq)$ . Наличие для иона  ${}^{51}V^{2+}$  в кубическом кристалле  $ZnS$  спектров, симметричных относительно четырех осей  $\langle 111 \rangle$ , по предположению, обусловлено искажением Яна—Теллера [109]. Константы спинового гамильтониана ( $S=3/2, l=7/2$ ) имеют следующие значения:  $g_{\parallel} = 1,9613(10)$ ,  $g_{\perp} = 9133(10)$ ,  $|D| = 2,02 \text{ см}^{-1}$ ,  $|A_{\parallel}| = 120,9(10) \text{ МГц}$ ,  $|A_{\perp}| = 147,0(10) \text{ МГц}$ .

$3d^4, {}^5D$ ; нижний орбитальный уровень, триплет  $\Gamma_5$ ;  $S = 2$

Основной мультиплет  $l=1, S=2$  расщепляется благодаря спин-орбитальной связи на уровни с  $J=1, J=2, J=3$ , как и у иона  $Fe^{2+}$  в поле октаэдрической симметрии, но нижним яв-

ляется уровень с  $J=3$ . В строго кубическом поле этот уровень расщепляется на два триплета и синглет с интервалом  $\sim \lambda^2/(10Dq)$ .

В гексагональном CdS ( $\alpha$ ) Моригаки [110] и Истл, Валтерс и Де Вит [111] обнаружили спектр, соответствующий слегка расщепленному некрамерсову дублету иона  $\text{Cr}^{2+}$ , и предположили, что он обусловлен ромбическим искажением (статический эффект Яна — Теллера).

$3d^5, {}^6S$ ; нижний орбитальный уровень, синглет ( $L=0$ );  $S=5/2$

Типичные значения  $g$ -факторов и расщепления  ${}^6S$ -терма ионов  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  в поле тетраэдрической симметрии приведены в табл. 7.17.

$3d^6, {}^5D$ ; нижний орбитальный уровень, дублет  $\Gamma_3$ ;  $S=2$

В тетраэдрическом поле  $2(2S+1)=10$ -кратно вырожденный уровень расщепляется на пять одинаково разделенных дублетов аналогично случаю  $3d^4$ -конфигурации в строго октаэдрическом поле (табл. 7.15). Обнаружено, что расстояние между соседними уровнями равно  $15.2(4)$   $\text{см}^{-1}$  для иона  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{ZnS}(\beta)$ ,  $10(2)$   $\text{см}^{-1}$  для иона  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{CdTe}$  и  $13(2)$   $\text{см}^{-1}$  для иона  $\text{Fe}^{2+}$  в кристалле  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  [104, 112].

$3d^7, {}^4F$ ; основное орбитальное состояние, синглет  $\Gamma_2$ ;  $S=3/2$

Основной спиновый квартет аналогичен квартету иона  $\text{Cr}^{3+}$  в поле октаэдрической симметрии, но с  $g$ -фактором, большим чем  $g_s$ . Типичные значения  $g$ -факторов для иона  $\text{Co}^{2+}$  заключены в пределах от 2,248 в кубическом  $\text{ZnS}(\beta)$  до 2,309 в  $\text{CdTe}$ . К тому же спиновый гамильтониан содержит небольшие дополнительные члены, характерные для квартета  $\Gamma_8$  (т. 2, гл. 18); это были первые наблюдаемые члены такого типа [113].

В поле тригональной симметрии спиновый квартет расщепляется на два крамерсовых дублета с интервалом  $1,34(2)$   $\text{см}^{-1}$  для иона  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{CdS}(\alpha)$  [114]; в поле тетрагональной симметрии расщепление гораздо больше: согласно Вилинге, Блоте, Ресту и Хьюскемпу [115],  $2D = -8,60(8)$   $\text{см}^{-1}$  и  $2D = -10,7$   $\text{см}^{-1}$  для иона  $\text{Co}^{2+}$  в кристаллах  $\text{CoCs}_3\text{Cl}_5$  и  $\text{CoCs}_3\text{Br}_5$ .

$3d^8, {}^3F$ ; основное орбитальное состояние, триплет  $\Gamma_4$ ;  $S=1$

Основной мультиплет  $\tilde{l}=1$ ,  $S=1$  расщепляется спин-орбитальной связью на уровни с  $J=0$ ,  $J=1$  и  $J=2$ , причем синглетный уровень с  $J=0$  оказывается нижним.

$3d^9, {}^2D$ ; основное орбитальное состояние, триплет  $\Gamma_5$ ;  $S=1/2$

Основной мультиплет  $\tilde{l}=1$ ,  $S=1/2$  тот же самый, что и у конфигурации  $d^1$  в октаэдрическом окружении (§ 8 настоящей

главы), но константа спин-орбитальной связи имеет обратный знак. Это приводит к тому, что дублет, обозначенный на фиг. 7.21 и 7.22 через  $A$ , является основным уровнем при любом знаке тригонального и тетрагонального искажений.

Резонанс наблюдали Дитц и др. [105] для иона  $\text{Cu}^{2+}$  в гексагональном  $\text{ZnO}$  со следующими параметрами спинового гамильтониана для дублетного основного состояния  $\Gamma_6$  (более точные значения даны Хаусманом и Шрайбером [116]):

$$g_{\parallel} = -0,74, \quad |g_{\perp}| = 1,531,$$

$$|A_{\parallel}| = 195 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \quad |A_{\perp}| = 231 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}.$$

Константы сверхтонкой структуры характеризуют неразрешенную структуру, обусловленную двумя изотопами 63 и 65 со спинами  $I = 3/2$ ; сверхтонкое взаимодействие приписывается главным образом орбитальному движению. Если на фиг. 7.23 значения  $g$ -факторов поместить в точке  $(-0,74, +1,531)$ , то обнаружится, что они лежат внутри эллипса; это обстоятельство свидетельствует о значительном подавлении орбитального движения, что согласуется со значениями  $g$ -факторов возбужденного дублета, расположенного на расстоянии  $10Dq$  выше основного, для которого они должны составлять  $g_{\parallel} = 1,63$ ,  $g_{\perp} = 0$  вместо значений  $g_{\parallel} = 2$ ,  $g_{\perp} = 0$ , предсказываемых простой теорией. Указанные авторы детально обсуждают теорию и находят разумное истолкование, используя такие молекулярные орбитали, что дырка в состояниях орбитального триплетта  $t_2(\Gamma_5)$  проводит только 60% своего времени на ионе  $\text{Cu}^{2+}$  и волновые функции триплетта  $t_2$  (но не дублета  $e$ ) по сравнению с функциями  $d$ -электрона в свободном ионе растянуты в радиальном направлении.

Существенно другие константы спинового гамильтониана найдены Де Витом и Райнбергом [117] для иона  $\text{Cu}^{2+}$  в гексагональном кристалле  $\text{BeO}$ , а именно:

$$|g_{\parallel}| = 1,709(2), \quad |g_{\perp}| = 2,379(1),$$

$$|{}^{63}A_{\parallel}| = 50(1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \quad |{}^{63}A_{\perp}| = 108(1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1},$$

$$|{}^{63}P_{\parallel}| = 11(1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}.$$

Эти результаты можно объяснить, если принять положительный знак для  $g_{\parallel}$  и на фиг. 7.23 выбрать точку, расположенную около основания эллипса. Для ионов с конфигурацией  $3d^9$  (включая  $\text{Ni}^+$ ) в тетраэдрическом окружении были измерены еще несколько спектров спинового резонанса (см. ссылки в статье [117]).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Завойский Е., *Fiz. Zh.*, **9**, 211, 245 (1945).
2. Penrose R. P., *Nature (London)*, **163**, 992 (1949).
3. Griffiths J. H. E., Owen J., *Proc. Roy. Soc.*, **A226**, 96 (1954).
4. Tinkham M., *Proc. Roy. Soc.*, **A236**, 535, 549 (1956).
5. Shulman R. G., Jaccarino V., *Phys. Rev.*, **103**, 1126 (1956).
6. Jahn H. A., Teller E., *Proc. Roy. Soc.*, **A161**, 220 (1937).
7. McClure D. S., *Solid State Phys.*, **9**, 399 (1959).
8. Tanabe Y., Sugano S., *Journ. Phys. Soc. Japan*, **9**, 753, 766 (1954).
9. Wickman H. H., Trozzolo A. M., Williams H. J., Hull G. W., Merritt F. R., *Phys. Rev.*, **155**, 563 (1967).
10. McClure D. S., *Journ. Chem. Phys.*, **36**, 2757 (1962).
11. Griffith J. S., *The Theory of Transition-metal Ions*, Cambridge, 1961.
12. Owen J., Thornley J. H. M., *Rep. Progr. Phys.*, **29**, 675 (1966).
13. Pryce M. H. L., Runciman W. A., *Discuss. Faraday Soc.*, **26**, 34 (1958).
14. Blumberg W. E., Eisinger J., *Geschwind S.*, *Phys. Rev.*, **130**, 900 (1963).
15. Blume M., Watson R. E., *Proc. Roy. Soc.*, **A271**, 565 (1963).
16. Sugano S., Peter M., *Phys. Rev.*, **122**, 381 (1961).
17. Marshall W., Stuart R., *Phys. Rev.*, **123**, 2048 (1961).
18. Shulman R. G., Sugano S., *Phys. Rev.*, **130**, 506 (1963).
19. Watson R. E., Blume M., *Phys. Rev.*, **139**, A1209 (1965).
20. Burns G., *Phys. Rev.*, **128**, 2121 (1962).
21. Freeman A. J., Watson R. E., *Magnetism*, vol. IIA, Eds. G. T. Rado and H. Suhl, New York, 1965, p. 167.
22. Tucker E. B., *Phys. Rev.*, **143**, 264 (1966).
23. Dunn T. M., *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1441 (1961).
24. Harvey J. S. M., *Proc. Roy. Soc.*, **A285**, 581 (1965).
25. Woodgate G. K., *Proc. Roy. Soc.*, **A293**, 117 (1966).
26. Watson R. E., Freeman A. J., *Hyperfine Interactions*, New York, 1967, p. 53. (См. перевод: Р. Ватсон, А. Фримен в книге «Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах», изд-во «Мир», 1970.)
27. *Geschwind S.*, *Hyperfine Interactions*, New York, 1967, p. 225. (См. перевод: С. Гешвинд в книге «Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах», изд-во «Мир», 1970.)
28. Van Wieringen J. S., *Discuss. Faraday Soc.*, **19**, 118 (1955).
29. Fuller G. H., Cohen V. W., *Nuclear Moments (Appendix I to Nuclear Data Sheets)*, 1965.
30. Lee, Anderson, A. *Table of Nuclear Spins, Moments and Magnetic Resonance Frequencies*, 1967.
31. Bleaney B., Bogle G. S., Cooke A. H., Duffus H. J., O'Brien M. C. M., Stevens K. W. H., *Proc. Phys. Soc.*, **A68**, 57 (1955).
32. Nelson E. D., Wong J. Y., Schawlow A. L., *Phys. Rev.*, **156**, 298 (1967).
33. Wong J. Y., Berggren M. J., Schawlow A. L., *Journ. Chem. Phys.*, **49**, 835 (1968).
34. Joyce R. R., Richards P. L., *Phys. Rev.*, **179**, 375 (1969).
35. Каск Н. Е., Корниенко Л. С., Мандельштам Т. С., Прохоров А. М., *ФТТ*, **5**, 2306 (1963).
36. MacFarlane R. M., Wong J. Y., Sturge M. D., *Phys. Rev.*, **166**, 250 (1968).
37. Ham F. S., Jahn-Teller effects in electron paramagnetic resonance spectra, *Electron Paramagnetic Resonance* New York, 1969.
38. Van der Handel J., Siegert A., *Physica*, **5**, 871 (1938).
39. Chakravarty A. S., *Proc. Phys. Soc.*, **74**, 711 (1959).
40. Abragam A., Pryce M. H. L., *Proc. Roy. Soc.*, **A205**, 135 (1951).
41. Siegert A., *Physica*, 's Grav., **4**, 138 (1937).
42. Зверев Г. М., Прохоров А. М., *ЖЭТФ*, **38**, 449 (1960).
43. Зверев Г. М., Прохоров А. М., *ЖЭТФ*, **40**, 1016 (1961).



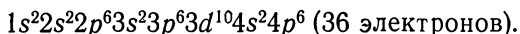
44. *Sauzade M., Pontnau J., Lesas P., Silhouette D.*, Phys. Lett., **19**, 617 (1966).
45. *Hoskins R. H., Sojfer B. H.*, Phys. Rev., **133A**, 490 (1964).
46. *Laurance N., Lambe J.*, Phys. Rev., **132**, 1029 (1963).
47. *Low W.*, Phys. Rev., **101**, 1827 (1956).
48. *Wertz J. E., Auzins P.*, Phys. Rev., **106**, 484 (1957).
49. *Davies J. J., Smith S. R. P., Wertz J. E.*, Phys. Rev., **178**, 608 (1969).
50. *Sugano S., Tanabe Y.*, Journ. Phys. Soc. Japan, **13**, 880 (1958).
51. *Sugano S., Peter M.*, Phys. Rev., **122**, 381 (1961).
52. *Rimmer D. E., Johnston D. F.*, Proc. Phys. Soc., **89**, 943, 953 (1966).
53. *Woonton G. A., Dyer G. L.*, Can. Journ. Phys., **45**, 2265 (1967).
54. *Ono K., Koide S., Sekiyama H., Abe H.*, Phys. Rev., **96**, 38 (1954).
55. *Fletcher J. R., Stevens K. W. H.*, Journ. Phys. C (Proc. Phys. Soc.), **2**, 444 (1969).
56. *Marshall F. G., Rampton V. W.*, Journ. Phys. C (Proc. Phys. Soc.), **1**, 594 (1968).
57. *Bleaney B., Trenam R. S.*, Proc. Roy. Soc., **A223**, 1 (1954).
58. *Kronig R. de L., Bouwkamp C. J.*, Physica, 's Grav., **6**, 290 (1939).
59. *Locher P. R., Geschwind S.*, Phys. Rev., **139**, A991 (1965).
60. *Mims W. B., Devlin G. E., Geschwind S., Jaccarino V.*, Phys. Lett., **24A**, 481 (1967).
61. *Dyer G. L., Woonton G. A.*, Can. Journ. Phys., **45**, 2975 (1967).
62. *Watanabe H.*, Progr. Theor. Phys., Osaka, **18**, 405 (1957).
63. *Fidone I., Stevens K. W. H.*, Proc. Phys. Soc., **73**, 116 (1959).
64. *Watanabe H.*, Phys. Chem. Solids, **25**, 1471 (1964).
65. *Powell M. J. D., Cabriel J. R., Johnston D. F.*, Phys. Rev. Lett., **5**, 145 (1960).
66. *Gabriel J. R., Johnston D. F., Powell M. J. D.*, Proc. Roy. Soc., **A264**, 503 (1961).
67. *Mehra A., Venkateswarlu P.*, Phys. Rev. Lett., **19**, 145 (1967).
68. *Low W., Weger M.*, Phys. Rev. **118**, 1119 (1960).
69. *Hall T. P. P., Hayes W., Stevenson R. W. H., Wilkens J.*, Journ. Chem. Phys., **38**, 1977 (1963).
70. *Ham F. S.*, Phys. Rev., **160**, 328 (1967).
71. *Wong J. Y.*, Phys. Rev., **168**, 337 (1968).
72. *Ham F. S., Schwarz W. M., O'Brien M. C. M.*, Phys. Rev., **185**, 548 (1969).
73. *Abragam A., Pryce M. H. L.*, Proc. Roy. Soc., **A206**, 173 (1951).
74. *Fry D. J. I., Llewellyn P. M.*, Proc. Roy. Soc., **A266**, 84 (1962).
75. *Griffiths J. H. E., Owen J.*, Proc. Roy. Soc., **A213**, 459 (1952).
76. *Owen J.*, Proc. Roy. Soc., **A227**, 183 (1955).
77. *Culvahouse J. W.*, Journ. Chem. Phys., **36**, 2720 (1962).
78. *Penrose R. P., Stevens K. W. H.*, Proc. Phys. Soc., **A63**, 29 (1950).
79. *Walsh W. M., Bloembergen N.*, Phys. Rev., **107**, 904 (1957).
80. *Walsh W. M.*, Bull. Am. Phys. Soc., **3**, 178 (1958).
81. *Marshall S. A., Kikuchi T. T., Reinberg A. R.*, Phys. Rev., **125**, 453 (1962).
82. *Locher P. R., Geschwind S.*, Phys. Rev. Lett., **11**, 333 (1963).
83. *Orton J. W., Auzins P., Griffiths J. H. E., Wertz J. E.*, Proc. Phys. Soc., **78**, 554 (1961).
84. *Orton J. W., Auzins P., Wertz J. E.*, Phys. Rev., **119**, 1691 (1960).
85. *Bleaney B., Bowers K. D., Pryce M. H. L.*, Proc. Roy. Soc., **A228**, 166 (1955).
86. *Dreisch T., Trommer W.*, Zs. phys. Chem., **B37**, 37 (1937).
87. *Abragam A., Pryce M. H. L.*, Nature (London), **163**, 992 (1949).
88. *Abragam A.*, Phys. Rev., **79**, 534 (1950).
89. *Abragam A., Pryce M. H. L.*, Proc. Roy. Soc., **A206**, 164 (1951).
90. *Ingram D. J. E.*, Proc. Phys. Soc., **A62**, 664 (1949).
91. *Bleaney B., Bowers K. D., Ingram D. J. E.*, Proc. Roy. Soc., **A228**, 147 (1955).

92. *Bleaney B., Bowers K. D., Trenam R. S.*, Proc. Roy. Soc., **A228**, 157 (1955).
93. *Breen D. P., Krupka D. C., Williams F. I. B.*, Phys. Rev., **179**, 241 (1969).
94. *Van Vleck J. H.*, Journ. Chem. Phys., **7**, 72 (1939).
95. *O'Brien M. C. M.*, Proc. Roy. Soc., **A281**, 323 (1964).
96. *Abraham A., Pryce M. H. L.*, Proc. Phys. Soc., **A63**, 409 (1950).
97. *Opik U., Pryce M. H. L.*, Proc. Roy. Soc., **A238**, 425 (1957).
98. *Hayes W., Wilkens J.*, Proc. Roy. Soc., **A281**, 340 (1964).
99. *Williams F. I. B., Krupka D. C., Breen D. P.*, Phys. Rev., **179**, 255 (1969).
100. *McGarvey B. R.*, Journ. Phys. Chem., Ithaca, **60**, 71 (1956).
101. *McConnell H. M.*, Journ. Chem. Phys., **25**, 709 (1956).
102. *Coffman R. E.*, Journ. Chem. Phys., **48**, 609 (1968).
103. *Coffman R. E., Lyle D. L., Mattison D. R.*, Journ. Phys. Chem., Ithaca, **72**, 1392 (1968).
104. *Slack G. A., Ham F. S., Chrenko R. M.*, Phys. Rev., **152**, 376 (1966).
105. *Dietz R. E., Kamimura H., Sturge M. D., Yariv A.*, Phys. Rev., **132**, 1559 (1963).
106. *Höchli U. T., Estle T. L.*, Phys. Rev. Lett., **18**, 128 (1967).
107. *Schneider J., Räuber A.*, Phys. Lett., **21**, 380 (1966).
108. *Holton W. G., Schneider J., Estle T. L.*, Phys. Rev., **133**, A1638 (1964).
109. *Schneider J., Dischler B., Räuber A.*, Solid State Communs., **5**, 603 (1967).
110. *Morigaki K.*, Journ. phys. Soc. Japan, **19**, 187 (1964).
111. *Estle T. L., Walters G. K., de Wit M.*, Symposium on paramagnetic resonance, vol. I, New York, 1963, p. 144.
112. *Slack G. A., Roberts S., Ham F. S.*, Phys. Rev., **155**, 170 (1967).
113. *Ham F. S., Ludwig G. W., Watkins G. D., Woodbury H. H.*, Phys. Rev. Lett., **5**, 468 (1960).
114. *Morigaki K.*, Journ. Phys. Soc. Japan, **19**, 2064 (1964).
115. *Wielinga R. F., Blöte H. W. J., Roest J. A., Huiskamp W. J.*, Physica, 's Grav., **34**, 223 (1967).
116. *Hausmann A., Schreiber P.*, Solid State Communs., **7**, 631 (1969).
117. *de Wit M., Reinberg A. R.*, Phys. Rev., **163**, 261 (1967).
118. *Low W., Suss J. T.*, Phys. Rev. Lett., **15**, 519 (1965).

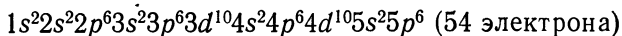
ИОНЫ *d*-ГРУПП  
В СИЛЬНОМ ПОЛЕ ЛИГАНДОВ

§ 1. Ионы и их соединения

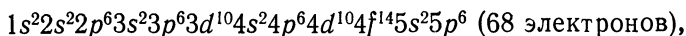
Группы палладия *4d* и платины *5d* являются переходными группами того же общего типа, что и *3d*-группа, но на ионах этих групп было проведено значительно меньше экспериментов, главным образом потому, что их соединения получить гораздо труднее. Эти ионы обладают рядом валентностей в соответствии с различным числом электронов в частично заполненных *d*-оболочках, которые лежат за пределами остова заполненных оболочек. Для *4d*-группы остов подобен атому криптона с конфигурацией



Таким образом, случай элементов *4d*-группы аналогичен случаю *3d*-группы, где незаполненная *3d*-оболочка лежит вне остова аргона  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$  (18 электронов), но для *5d*-группы ситуация более сложна. Остов, подобный атому ксенона, с конфигурацией



реализуется только для иона  $\text{La}^{2+}$ , у которого, как в случае нейтрального атома La, дополнительному электрону энергетически выгодно занять *5d*-, а не *4f*-оболочку. Основная же группа *5d*-ионов имеет остов, соответствующий ионам  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{Hf}^{4+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$  или  $\text{W}^{6+}$  с конфигурацией



в которой заполнена также и *4f*-оболочка лантанидов.

Стабильные изотопы основных элементов *4d*- и *5d*-групп (вместе с долгоживущим изотопом технеция-99, который не яв-

ляется стабильным) приведены в табл. 8.1 и 8.2 вместе со значениями их ядерных спинов и моментов. Примеры ионов, принципиально изученных при помощи магнитного резонанса, даны в табл. 8.3 вместе с рядом  $3d$ -ионов, которые образуют соединения с «сильным полем лигандов» октаэдрического окружения. Размеры  $4d$ - и тем. более  $5d$ -ионов, как правило, несколько больше, чем размеры соответствующих  $3d$ -ионов с тем же зарядом, но из табл. 8.3 видно, что стабильные ионы стремятся иметь довольно большой положительный заряд, так что их размеры при одинаковом числе электронов в незаполненной оболочке оказываются сравнимыми с размерами  $3d$ -ионов.

ТАБЛИЦА 8.1

**Атомы  $4d$ -группы и свойства ядер стабильных изотопов, имеющих отличный от нуля спин ядра**

Изотоп технеция не стабилен и является единственным из известных радиоактивных изотопов, для которого наблюдался магнитный резонанс. Моменты ядер, там где они определены из ядерного магнитного резонанса, приведены до четырех значащих цифр и включают диамагнитную поправку.

Z	Массовое число	Распространенность, %	Спин ядра $I$	Ядерный магнитный момент, ядерные магнетоны	Ядерный электрический квадрупольный момент $Q$ , барн
39 Y	89	100	$1/2$	-0,1373	
40 Zr	91	11,23	$5/2$	-1,303	
41 Nb	93	100	$9/2$	+6,167	-0,2
42 Mo	95	15,72	$5/2$	-0,9135	0,12
	97	9,46	$5/2$	-0,9327	1,1
43 Te	99	(Радиоактивный)	$9/2$	+5,680	+0,3
44 Ru	99	12,7	$5/2$	-0,63	
	101	17,1	$5/2$	-0,69	
45 Rh	103	100	$1/2$	-0,0883	
46 Pd	105	22,2	$5/2$	-0,6015	
47 Ag	107	51,35	$1/2$	-0,1136	
	109	48,65	$1/2$	-0,1305	

Волновые функции  $4d$ - и  $5d$ -электронов имеют ту же угловую зависимость, что и для  $3d$ -электронов, но радиальные  $4d$ -функции имеют один узел,  $5d$ -функции — два узла, в то время как функции  $3d$ -электронов не имеют узлов. Вблизи ядра амплитуда радиальных волновых функций быстро увеличивается с атомным номером  $Z$ , так что в этом случае ожидаются большие, чем для ионов  $3d$ -группы, значения констант сверх-



ТАБЛИЦА 8.4

**Значения величин  $\langle r^{-3} \rangle$ ,  $\langle r^2 \rangle$  и  $\langle r^4 \rangle$  для свободных ионов  
4d-группы, взятые из работы Фримена и Ватсона [21]**

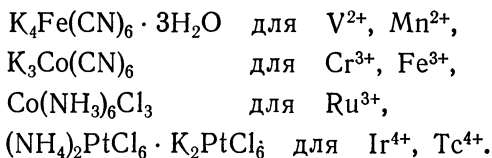
Значения параметра  $\zeta$  взяты из работы Блума, Фримена и Ватсона [2]. Дополнительно приведены значения  $\zeta_{\text{эксп}}$ , полученные из оценок Дунна [3].

		$\langle r^{-3} \rangle$ , ат. ед.	$\langle r^2 \rangle$ , ат. ед.	$\langle r^4 \rangle$ , ат. ед.	$\zeta$ (эксп.), см <sup>-1</sup>	$\zeta$ (выч.), см <sup>-1</sup>
4d <sup>1</sup>	Y <sup>2+</sup>	2,034	5,588	59,00	300	312
	Zr <sup>3+</sup>	3,160	3,857	25,33	500	507
	Nb <sup>4+</sup>				750	
	Mo <sup>5+</sup>				1030	
4d <sup>2</sup>	Zr <sup>2+</sup>	2,706	4,526	37,88	425	432
	Nb <sup>3+</sup>	3,913	3,308	18,60	670	644
	Mo <sup>4+</sup>				950	
4d <sup>3</sup>	Nb <sup>2+</sup>	3,414	3,829	26,98	555	560
	Mo <sup>3+</sup>	4,707	2,905	14,39	800	812
	Tc <sup>4+</sup>				(1150)	
4d <sup>4</sup>	Mo <sup>2+</sup>	4,175	3,319	20,22	695	717
	Tc <sup>3+</sup>				(990)	
	Ru <sup>4+</sup>				(1350)	
4d <sup>5</sup>	Mo <sup>+</sup>	3,662	3,954	32,98	(630)	
	Tc <sup>2+</sup>	5,015	2,903	15,41	(850)	
	Ru <sup>3+</sup>	6,496	2,313	9,17	(1180)	1197
	Rh <sup>4+</sup>				(1570)	
4d <sup>6</sup>	Ru <sup>2+</sup>	5,858	2,628	12,87	1000	1077
	Rh <sup>3+</sup>	7,447	2,117	7,79	1400	1416
4d <sup>7</sup>	Rh <sup>2+</sup>	6,804	2,374	10,60	1220	1291
	Pd <sup>3+</sup>	8,487	1,939	6,59	1640	1664
4d <sup>8</sup>	Pd <sup>2+</sup>	7,814	2,158	8,83	1600	1529
	Ag <sup>3+</sup>	9,611	1,782	5,61	1930	1940
4d <sup>9</sup>	Ag <sup>2+</sup>	8,905	1,972	7,41	1840	1794

тонкого взаимодействия, особенно для элементов 5d-группы. Это увеличение можно увидеть из табл. 8.4, сравнивая значения величины  $\langle r^{-3} \rangle$ , полученные Фрименом и Ватсоном [1] на функциях Хартри — Фока для ионов 4d-группы, с соответствующими значениями для 3d-ионов, приведенными в табл. 7.6. Параметры спин-орбитальной связи  $\zeta$ , подобным же образом зависящие от амплитуды волновой функции вблизи ядра, для ионов 4d-группы также заметно больше. Их величины, взятые из ра-

бот Блума, Фримена и Ватсона [2] и Дунна [3], приведены в табл. 8.4. Детальных вычислений для ионов *5d*-группы не было проведено, но, согласно оценкам, значения параметров  $\zeta$  должны находиться в области 2000—3000 см<sup>-1</sup>, и соответственно для сверхтонкого взаимодействия должны ожидать большие значения величины  $\langle r^{-3} \rangle$ .

Матрицами, используемыми для экспериментов по электронному парамагнитному резонансу этих ионов, являются кристаллы MgO (кубический), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (тригональный) и CaWO<sub>4</sub> (тетрагональный), которые широко применялись и для ионов других переходных групп. В сильном поле лигандов октаэдрических комплексов конфигурация (*d<sub>e</sub>*)<sup>6</sup> ведет себя как «диамагнитный» ион (хотя и имеет небольшую не зависящую от температуры восприимчивость) с заполненной оболочкой (§ 2 данной главы). Примерами матриц подобного рода служат:



Точечная симметрия на магнитном ионе в соединениях платины является строго октаэдрической, ион Pt<sup>4+</sup> окружен правильным октаэдром ионов хлора. В других матрицах точечная симметрия является ромбической или еще более низкой. Это справедливо также и для ряда других веществ, которые использовались в качестве матриц.

Сначала мы обсудим теорию и приведем результаты для октаэдрических комплексов, затем в § 13 рассмотрим случай восьмикратного окружения (*5d<sup>1</sup>*, La<sup>2+</sup> в CaF<sub>2</sub>). Исторически объяснение магнитных свойств цианидов группы железа на основе теории сильного поля лигандов впервые дал Ван Флек [4]. Котани [5] вычислил вклады от орбитальных магнитных моментов, включая эффекты спин-орбитальной связи для случая октаэдрической симметрии. Далее теория была развита Камимурой [6], Блини и О'Брайен [7], Котани [8], Танабе [9] и Сугано [10], а применительно к соединениям элементов *4d*- и *5d*-групп Камимурой, Коиде, Секиямой и Сугано [11].

## § 2. Сильное поле лигандов октаэдрического комплекса

Приближение сильного кристаллического поля, использующее одноэлектронные состояния, было описано в § 3 гл. 7, а эффекты образования связи — в § 4 гл. 7. Наиболее важным параметром теория является расщепление уровня энергии *d*-электрона в октаэдрическом поле лигандов, которое обозначается через

$10Dq$  в приближении кристаллического поля или, в более общем случае, через  $\Delta$ . Ряд вычислений указывает на то, что эффект образования связи значительно увеличивает параметр  $\Delta$  по сравнению с его значением в чисто «ионном» приближении; для иона  $Ni^{2+}$  в кристалле  $KNiF_3$  это приближение дает примерно одну треть от экспериментальной величины. Состояние теории обрисовано Оуэном и Торнли [12], которые приводят также и экспериментальные результаты, показывающие характер увеличения  $\Delta$  при изменении лигандов у переходных ионов  $Cr^{3+}$ ,  $3d^3$  и  $Ni^{2+}$ ,  $3d^8$  (табл. 8.5). В общем случае значение  $\Delta$  у трижды положительных ионов оказывается почти в два раза больше, чем у дважды положительных ионов (см. также  $Cu^{3+}$  и  $Ni^{2+}$ ,  $3d^8$  в  $Al_2O_3$  табл. 7.20). В цианидах  $3d$ -группы величины расщепления  $\Delta$  необычно велики; значение свыше  $30\,000\text{ см}^{-1}$  привели Нейман [14] для  $Fe^{3+}(CN^-)_6$  и Ергенсен [13] для  $Fe^{2+}(CN^-)_6$ . Так как значение параметра Рака  $B$  для этих ионов в твердом теле, вероятно, меньше  $1000\text{ см}^{-1}$  (табл. 7.5), можно ожидать, что такое значение  $\Delta (=10Dq)$  окажется достаточным, чтобы сделать конфигурации  $(d\epsilon)^n$  основными состояниями (см. фиг. 7.13 и 7.14).

ТАБЛИЦА 8.5

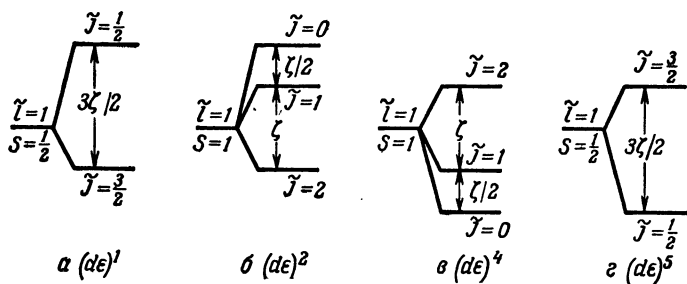
Изменения расщепления  $\Delta$  в октаэдрическом кристаллическом поле (в единицах  $10^{-3}\text{ см}^{-1}$ ) для различных лигандов и двух ионов  $3d$ -группы (взяты Оуэном и Торнли [12] из работы Ергенсена [13])

	Лиганд	$Br^-$	$Cl^-$	$F^-$	$H_2O$	$NH_3$	$CN^-$
Ион	$Cr^{3+}$ ,		13,8	15,2	17,4	21,6	26,7
	$Ni^{2+}$ ,	$3d^3$	7,0	7,2	7,3	8,5	10,8
		$3d^8$					

Вычисления величины  $\Delta$  для ионов  $4d$ - и  $5d$ -групп будут, очевидно, значительно более сложными, чем для ионов  $3d$ -группы. Однако значения величины  $\langle r^4 \rangle$  для ионов  $4d$ -группы, приведенные в табл. 8.4, намного больше значений для соответствующих ионов  $3d$ -группы (табл. 7.6), так что можно ожидать большой ионный вклад в расщепление  $\Delta$ . Не удивительно, что все изученные ионы  $4d$ - и  $5d$ -групп рассматриваются с точки зрения конфигураций «сильного поля лигандов».

При любом происхождении расщепления  $\Delta$  его величина по сравнению с параметром Рака  $B$  определяет порядок заполнения  $d$ -орбиталей. Как можно увидеть из сравнения фиг. 7.7 (случай малого  $\Delta$ ) и фиг. 7.8 (случай большого  $\Delta$ ), для конфигураций  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^3$ ,  $d^8$  и  $d^9$  основные конфигурации являются одними и теми же, и между результатами экспериментов по пара-





Фиг. 8.1. Расщепление спин-орбитальной связью  $\xi(1 \cdot s)$  мультиплетов ( $\tilde{l} = 1, S$ ) с конфигурациями  $(de)^1$ ,  $(de)^2$ ,  $(de)^4$  и  $(de)^5$  сильного октаэдрического поля, каждая из которых имеет триплет с  $\tilde{l} = 1$  в качестве основного орбитального уровня.

Оператор эффективной спин-орбитальной связи имеет вид  $\tilde{\lambda}(1 \cdot s)$  с  $\tilde{\lambda} = -\xi$  для конфигурации  $(de)^1$  с  $\tilde{\lambda} = \xi$  для конфигурации  $(de)^5$ , и  $\tilde{\lambda} = \pm \xi/2S$  дает  $-\xi/2$  для конфигурации  $(de)^2$  и  $\xi/2$  для конфигурации  $(de)^4$ . Расщепление для конфигураций  $(de)^2$  и  $(de)^4$  показано в предположении, что величина  $\xi$  мала по сравнению с электростатическим отталкиванием электронов, измеряемым параметром Рака ( $3B + C$ ). Точные формулы даны в работе [11].

магнитному резонансу для этих ионов в слабых и сильных полях лигандов мы должны ожидать лишь незначительных различий. Для ионов с конфигурациями от  $d^4$  до  $d^7$  имеют место существенные различия; в сильном поле лигандов электронам энергетически выгоднее занимать вначале оболочку  $de$  или  $t^2$ , так что до тех пор, пока это разрешено принципом Паули, происходит заполнение этой оболочки. Таким образом, при конфигурации  $d^6$  получена заполненная  $(de)^6$ - или  $(t^2)^6$ -подоболочка и такие ионы имеют синглетные основные состояния, как орбитальные, так и спиновые, обнаруживая только слабую не зависящую от температуры восприимчивость. Такие свойства позволяют использовать эти ионы в экспериментах по парамагнитному резонансу в качестве разбавителей для ряда комплексов с сильным полем лигандов, содержащих другие парамагнитные ионы. Ион с конфигурацией  $(de)^5$  аналогичен иону с конфигурацией  $(de)^1$ , за исключением того, что в  $(de)$ -оболочке он имеет одну дырку вместо одного электрона; таким же образом ион с конфигурацией  $(de)^4$  сходен с ионом, имеющим конфигурацию  $(de)^2$  с двумя дырками вместо двух электронов. Оставшийся ион с конфигурацией  $(de)^3$  имеет орбитальное синглетное состояние с  $S = 3/2$ , и мультиплетность 4 является максимальной спиновой мультиплетностью, разрешенной в  $(de)$ -оболочке; его магнитные свойства являются по существу «чисто спиновыми», как и для наполовину заполненной  $d^5$ -оболочки в комплексе со слабым полем лигандов.

У всех четырех ионов с конфигурациями  $(d\varepsilon)^1$ ,  $(d\varepsilon)^2$ ,  $(d\varepsilon)^4$  и  $(d\varepsilon)^5$  основным является триплетный орбитальный уровень, который можно рассматривать как мультиплет с  $\bar{l} = 1$  и  $\bar{g}_l = -1$ ; при этом может оказаться, что  $g$ -фактор нужно уменьшить в  $k$  раз вследствие эффектов образования связи. Параметр эффективного спин-орбитального взаимодействия для конфигураций  $(d\varepsilon)^4$  и  $(d\varepsilon)^5$  по знаку противоположен параметру в конфигурациях  $(d\varepsilon)^2$  и  $(d\varepsilon)^1$ , а энергетические уровни с определенными значениями  $\mathcal{J}$ , на которые расщепляется мультиплет  $(\bar{l}, S)$  в случае поля строго октаэдрической симметрии, показаны на фиг. 8.1. Снова может оказаться, что параметр спин-орбитального взаимодействия вследствие эффектов образования связи должен быть меньше, чем у свободного иона. Из  $(d\varepsilon)$ -состояний могут быть образованы только связывающие  $\pi$ -орбитали, так что фигурирующий выше множитель  $k$  должен быть точно равен  $k_{\pi l}$ , выражение для которого дано в уравнении (7.7).

Для конфигурации  $d^7$  в сильном октаэдрическом поле сверхзаполненной подоболочки  $(d\varepsilon)^6$  имеется один электрон на  $(d\gamma)$ -орбитали, и поведение этого иона (с  $S = 1/2$ ) более походит на поведение иона с конфигурацией  $d^9$  с одной дыркой в  $(d\gamma)$ -оболочке, чем на поведение иона с конфигурацией  $d^7$  в слабом октаэдрическом поле.

### Сверхтонкое взаимодействие

Расчет сверхтонкого взаимодействия должен быть произведен при помощи одноэлектронных волновых функций так же, как это делалось для магнитного взаимодействия в уравнениях (7.37), (7.45) или (7.47) и (7.55). Значения параметра  $\langle r^{-3} \rangle$ , вычисленные для свободных  $4d$ -ионов, приведены в табл. 8.4, однако для иона в магнитном комплексе вследствие образования связи могут потребоваться меньшие значения. Значения параметра  $\chi$  [уравнение (7.66)] были вычислены [15] для ряда  $4d$ -ионов; обнаружено, что они лежат в области от  $-8$  до  $-9$  ат. ед., т. е. оказываются почти в три раза больше значений для ионов  $3d$ -группы, но для комплексов, по-видимому, они опять будут несколько меньше. Для ядерного электрического квадрупольного взаимодействия получаем удобное выражение, комбинируя (17.10) и (17.12) (т. 2) с использованием равенства

$$\langle l \| \alpha \| l \rangle = - \frac{2}{(2l-1)(2l+3)} = - \frac{2}{2l}$$

для  $d$ -электрона (т. 2, табл. 18).

#### § 4. $d^1$ в сильном октаэдрическом поле;

$$(de)^1, (t_2)^1, S = 1/2$$

Теория для этого иона по существу аналогична теории иона с конфигурацией  $d^1$  в промежуточном поле лигандов, которая обсуждалась в § 8 гл. 7.

Результаты измерений спектра магнитного резонанса для иона  $4d^1$ ,  $Mo^{5+}$  в кристалле  $K_3(InCl)_6 \cdot 3H_2O$  были сообщены Оуэном и Уордом [16], в  $TiO_2$  — Кайем [17] и Чангом [18] и в  $K_2SnCl_6$  — Лоу [19]. Пренебрегая небольшими отклонениями от аксиальной симметрии, можно суммировать результаты, сказав, что  $g_{\parallel}$  лежит в области значений от 1,9 до 2, а  $g_{\perp}$  — несколько меньше. Они свидетельствуют о том, что искажения октаэдра приводят к появлению аксиального поля, которое расщепляет орбитальный триплет, а величина расщепления сравнима со спин-орбитальной связью; основным состоянием оказывается крамерсов дублет, волновые функции которого в обозначениях § 8 гл. 7 в основном являются функциями  $|\tilde{0} \pm\rangle$  (табл. 7.9 и 7.10). Тогда формулы (7.80) для  $g$ -факторов можно распространить на предельный случай малого  $\delta$  и получить выражения

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= 2 - 2\delta^2(2 + k), \\ g_{\perp} &= 2 - \sqrt{8} k\delta - 2\delta^2, \end{aligned} \quad (8.1)$$

которые показывают, что для фактора  $g_{\perp}$  следует ожидать большого отклонения от чисто спинового значения, чем для  $g_{\parallel}$ , так как первый зависит от  $\delta$ , а последний — только от  $\delta^2$ . Очевидно, что тот же самый результат вытекает и из фиг. 7.23, поскольку на ней вблизи вершины эллипса  $g_{\parallel}$  достигает максимального значения.

#### § 5. $d^2$ в сильном октаэдрическом поле;

$$(de)^2, (t_2)^2, S = 1$$

Теория основного состояния этого иона аналогична теории иона с конфигурацией  $d^2$  в промежуточных октаэдрических полях лигандов. Расщепление мультиплета  $(l, S)$  спин-орбитальной связью в поле симметрии правильного октаэдра показано на фиг. 8.1, б. Однако для иона  $5d$ -группы спин-орбитальная связь может быть настолько велика, что она начинает конкури-

ровать с электрическим отталкиванием двух электронов. Помещая два электрона на различные ( $d\epsilon$ )-орбитали с параллельными спинами, мы предполагаем, что отталкивание преобладает, и получаем в результате модифицированную форму правила Хунда. Явные формулы для уровней энергии с учетом как электростатического отталкивания электронов, так и спин-орбитальной связи, можно выразить через параметры  $\zeta$  и  $(3B + C)$ , где  $B, C$  — параметры Ракá [11].

### § 6. $d^3$ в сильном октаэдрическом поле;

$$(d\epsilon)^3, (t_2)^3, S = 3/2$$

Основное состояние является орбитальным синглетом с четырехкратным спиновым вырождением точно так же, как и для конфигурации  $d^3$  в промежуточных полях октаэдрической симметрии (см. фиг. 7.11). Типичными значениями  $g$ -факторов будут 1,992 для ионов  $V^{2+}, Cr^{3+}$  ( $3d^3$ ) в комплексе цианидов [20]; 1,9896(5) для иона  $Tc^{4+}$  ( $4d^3$ ) в  $K_2PtCl_6$  [21]. Эти величины ближе к чисто спиновому значению, чем соответствующий  $g$ -фактор для ионов с конфигурацией  $3d^3$  в гидратированных солях, вследствие того, что орбитальное движение более эффективно замораживается сильным кубическим полем. Магнитная сверхтонкая структура почти изотропна и обусловлена главным образом эффектом поляризации остова. Для ионов  $V^{2+}, Cr^{3+}$  значение константы  $A$  составляет около 80% ее величины для гидратированных солей; это уменьшение приписывается эффектам ковалентной связи. В ионе  $Tc^{4+}$  большая константа сверхтонкой структуры  $|A| = 0,0135$  см<sup>-1</sup> для изотопа  $^{99}Tc$ ,  $I = 9/2$  приводит к параметру поляризации остова  $\chi$ , равному около -5 ат. ед., что значительно меньше значений, вычисленных Ватсоном и Фрименом [15] и лежащих в пределах от 8 до 9 ат. ед.

Ран и Дорейн [22] наблюдали спектр иона  $Re^{4+}$ ,  $5d^3$  в кристалле  $K_2PtCl_6$ . Зная только частоту одного перехода  $M = +1/2 \leftrightarrow M = -1/2$ , но предполагая, что имеет место строго кубическая симметрия, авторы получили значения  $g = 1,815(1)$ ,  $|A| = 389(1) \cdot 10^{-4}$  см<sup>-1</sup> (по неразрешенной структуре для изотопов 185 и 187, каждый с  $I = 5/2$ ) и вместе с тем обнаружили наличие заметных членов высокого порядка такого типа, которые содержатся в уравнении (18.21) (т. 2) для квартета  $\Gamma_8$ . Наблюдаемая ими анизотропия, однако, может быть обусловлена малыми искажениями октаэдрической симметрии [23]. Малое значение  $g$ -фактора иллюстрирует тот факт, что для ионов  $5d$ -группы значительную роль играет промежуточная связь.

### § 7. $d^4$ в сильном октаэдрическом поле; $(de)^4, (t_2)^4, S = 1$

Этот ион аналогичен иону с конфигурацией  $(de)^2$ , за исключением того, что в  $(de)$ -оболочке он имеет две дырки вместо двух электронов и обратный знак параметра эффективной спин-орбитальной связи. В случае довольно низкой симметрии для иона  $Mn^{3+}$  в комплексе  $K_3Mn(CN)_6$  уровни энергии являются совокупностью синглетов, но восприимчивость [24] грубо изменяется с температурой, так, будто имеет место октаэдрическая симметрия. В случае октаэдрической симметрии основной орбитальный уровень является триплетом с  $\tilde{l} = 1$  и  $\tilde{g}_l = -1$ , который с учетом спина расщепляется спин-орбитальной связью на уровни с  $\tilde{J} = 0, 1$  и  $2$ , причем, как показано на фиг. 8.1, синглет с  $\tilde{J} = 0$  является нижним. Гораздо лучшее объяснение температурного изменения восприимчивости получается с использованием значения параметра  $\zeta$ , несколько меньшего (60—80%), чем значение для свободного иона. При очень низких температурах наблюдается только температурно-независимая восприимчивость, обусловленная состоянием с  $\tilde{J} = 0$ , вследствие чего эта соль использовалась Бейкером, Блини и Бауерсом [20] в качестве разбавителя для кристалла  $K_3Co(CN)_6$ .

Для ионов  $Os^{4+}$ ,  $5d^4$  спин-орбитальная связь настолько велика, что при комнатной температуре заселен только основной синглет. Влияние его температурно-независимой восприимчивости на сдвиг линии ядерного магнитного резонанса ядра  $^{19}F$  в  $K_2OsF_6$  вследствие эффектов образования связи было изучено теоретически Гринслейдом и Стивенсом [25] и проведено сравнение с экспериментом. Температурное изменение восприимчивости на сдвиг линии ядерного магнитного резонанса ядра  $^{19}F$  Камимура, Коиде, Секияма и Сугано [11].

### § 8. $d^5$ в сильном октаэдрическом поле; $(de)^5, (t_2)^5, S = 1/2$

Этот ион можно рассматривать как имеющий одну дырку в  $(de)$ -оболочке, так что спин его  $S = 1/2$ ; это соответствует на фиг. 7.13 настолько сильному кубическому полю ( $Dq/B > 2,9$ ), что дублетный уровень обладает более низкой энергией, чем секстет  ${}^6S_{5/2}$ , являющийся основным состоянием в слабом и промежуточном кубических полях. Для одной дырки в  $(de)$ -оболочке мы снова имеем триплетный орбитальный основной уровень с  $\tilde{l} = 1$  и с эффективным  $\tilde{g}_l = -1$ ; однако константа эффективной спин-орбитальной связи будет иметь противоположный знак по сравнению с константой для конфигурации  $(de)^1$ ,

так что в пределах триплета оператор спин-орбитального взаимодействия имеет вид  $\zeta(\tilde{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{S})$ . Блини и О'Брайен [7] показали, что если пренебречь всеми матричными элементами с  $(d\gamma)$ -состояниями, то путем подходящего выбора осей можно получить матрицу энергии, сходную отчасти с (7.77), независимо от симметрии искажения октаэдра. В общем случае набор трех крамеровских дублетов тогда получается при комбинированном действии искажения и спин-орбитальной связи. Блини и О'Брайен обозначили три орбитальных состояния через  $|b_+\rangle$ ,  $|a\rangle$  и  $|b_-\rangle$ ; основной дублет можно записать (с верхними индексами для обозначения ориентации спина) так:

$$\begin{aligned} |+\rangle &= \cos \theta [\sin \alpha |a^+\rangle + \cos \alpha |b_+^+\rangle] + \sin \theta |b_-^+\rangle, \\ |-\rangle &= -\cos \theta [\sin \alpha |a^-\rangle - \cos \alpha |b_+^-\rangle] + \sin \theta |b_+^-\rangle, \end{aligned} \quad (8.2)$$

а главные значения  $g$ -фактора с использованием уменьшающего множителя  $k$ , который в обозначениях § 4 гл. 7, конечно, является множителем  $k_{\pi\pi}$ , даются выражениями

$$\begin{aligned} g_z &= \cos^2 \theta \{g_s \sin^2 \alpha - (g_s + 2k) \cos^2 \alpha\} + \sin^2 \theta (2k - g_s), \\ \frac{1}{2}(g_x + g_y) &= -\cos^2 \theta \{g_s \sin^2 \alpha + 2\sqrt{2} k \cos \alpha \sin \alpha\}, \\ \frac{1}{2}(g_x - g_y) &= \sin 2\theta \{g_s \cos \alpha + \sqrt{2} k \sin \alpha\}. \end{aligned} \quad (8.3)$$

Здесь была выбрана идентификация состояний  $|+\rangle$  и  $|-\rangle$ , чтобы сделать величины  $g_x$  и  $g_y$  одного и того же знака; для данного значения  $\alpha$  это фиксирует знак  $g_z$ , так что знак  $(g_x g_y g_z)$  является инвариантом [§ 6 гл. 15 (т. 2)].

Соответствующие формулы для констант магнитной сверхтонкой структуры оказываются более сложными вследствие того, что они не являются независимыми от искажения октаэдрической симметрии. Блини и О'Брайен [7] дали формулы для двух случаев, в одном из которых предполагается, что ось  $z$  направлена вдоль оси четвертого порядка октаэдра, а второй соответствует направлению оси вдоль оси третьего порядка; даже в таком члене магнитной сверхтонкой структуры, как  $(\tilde{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I})$  с  $S = 1/2$ , величина  $\mathbf{A}$  для основного дублета не обязательно является «симметричным тензором» (см. обсуждение этого вопроса в т. 2, § 6—8 гл. 15).

### $3d^5$ -ионы, $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ в комплексе цианидов

Бейкер, Блини и Бауерс [20] провели измерения спектра парамагнитного резонанса иона  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и иона  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ . Результаты суммированы в табл. 8.6. Характерное отличие их от результатов для  $3d^5$   ${}^6\text{S}_{1/2}$ -состояния в слабом поле (см. табл. 7.17) состоит в том, что теперь отсут-

ТАБЛИЦА 8.6

**Типичные значения величин  $g$  и  $A$  (знаки не определены) для ряда ионов с конфигурацией  $(de)^5$  или  $(t_2)^5$** 

Константы сверхтонкой структуры для Ru и Ir даются по неразрешенным структурам, обусловленным парами нечетных изотопов  $^{99}\text{Ru}$ ,  $^{101}\text{Ru}$  и  $^{191}\text{Ir}$ ,  $^{193}\text{Ir}$  соответственно. В каждом случае спины пар ядер являются одними и теми же, а ядерные магнитные моменты отличаются меньше, чем на 10%. Результаты для иона  $\text{Ir}^{4+}$  взяты из работы Торнли [29], где приведены дополнительные данные.

Ион и основа	$ g_x $	$ g_y $	$ g_z $	$ A_x $	$ A_y $	$ A_z $
	(в единицах $10^{-4}$ см $^{-1}$ )					
$3d^5 \text{Mn}^{2+}$ $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,624 (8)	2,182 (8)	0,63 (10)	84,5 (5)	46,5 (5)	104 (20)
$\text{Fe}^{3+}$ $\text{K}_3\text{CO}(\text{CN})_6$	2,35 (2)	2,10 (2)	0,915 (10)			
$4d^5 \text{Ru}^{3+}$	2,06 (1)	2,02 (1)	1,72 (1)	48 (2)	48 (2)	49 (2)
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$	1,80 (1)	1,90 (1)	2,06 (1)	48 (2)	48 (2)	50 (2)
	1,15 (1)	1,84 (1)	2,66 (1)	45 (2)	41 (2)	54 (2)
$5d^5 \text{Ir}^{4+}$ $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,168 (5)	2,078 (5)	1,050 (3)	25,5 (10)	25,5 (10)	24,9 (5)
$\text{Ir}^{4+}$ (кубический) $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$	(—)	1,786 (4), изотропный		26,3 (6), изотропный		

стует тонкая структура (т. е.  $\tilde{S} = 1/2$ ),  $g$ -фактор существенно анизотропен и его значения сильно отклоняются от чисто спинового значения. Если положить  $g_s = 2$ ,  $k = 1$ , то из (8.3) получим следующее простое соотношение между главными значениями  $g$ -фактора:

$$\frac{g_x - g_y}{2\sqrt{2} \operatorname{tg} \theta} = \frac{g_x + g_y}{-2 \sin \alpha} = \frac{g_z}{\sin n\alpha - \sqrt{2} \cos \alpha}. \quad (8.4)$$

Отсюда видно, что обе неизвестные константы  $\theta$  и  $\alpha$  можно найти только из отношений значений  $g$ -факторов. Однако если воспользоваться соотношением (8.4) для кристалла  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  (разбавленного), то получим для этих констант значения, которые приводят к правильным пропорциям  $g$ -факторов, но дают величины, которые на 8% меньше действительных значений. Это наглядная демонстрация того факта, что модель сильного кристаллического поля не может быть использована без учета уменьшения орбитального момента за счет эффектов образования связи. Если допустить, что все  $g$ -факторы отрицательны, то их значения можно получить, положив  $\operatorname{ctg} \alpha = 1,01$ ,  $\operatorname{tg} \theta = -0,028$ ,  $k = 0,875$ , а приемлемое объяснение температурной

зависимости восприимчивости монокристалла  $K_3Fe(CN)_6$  достигается путем использования  $|\xi| \sim 280 \text{ см}^{-1}$ , что значительно меньше значения  $486 \text{ см}^{-1}$  для свободного иона (см. табл. 7.4).

Альтернативный набор параметров получается в предположении, что  $g_z$  является положительной величиной, а  $g_x$  и  $g_y$  — оба отрицательны, но при этом требуется очень малое значение  $k = 0,56$  и дается худшее объяснение восприимчивости.

#### $4d^5$ -ионы $Ru^{3+}$

Для ионов с конфигурацией  $4d^5$  имеется мало экспериментальных результатов; их типичный набор приведен в табл. 8.6. Эти данные относятся к иону  $Ru^{3+}$  в кристалле  $Co(NH_3)_6Cl_3$ , который является моноклинным и обнаруживает три пары магнитно неэквивалентных комплексов [26, 27]. Приведенные результаты сходны с данными для  $3d$ -ионов, представленными в той же таблице. Константы сверхтонкой структуры являются средними значениями для двух изотопов 99 и 101, каждый из которых обладает спином  $I = 5/2$ , а их ядерные магнитные моменты отличаются лишь на 9% (табл. 8.1). Незначительные изменения констант сверхтонкой структуры свидетельствуют о том, что главный вклад в их величину обусловлен поляризацией остова, хотя он и не является изотропным вследствие того, что спиновые и орбитальные вклады для различных направлений подмешиваются по-разному. Константы сверхтонкой структуры имеют тот же порядок, что и приведенные в таблице константы для  $^{55}Mn$ , хотя ядерные моменты изотопов рутения составляют только около  $1/5$  момента ядра  $^{55}Mn$  (для которого также  $I = 5/2$ ), так что электронные параметры в сверхтонкой структуре для ионов с конфигурацией  $4d^5$ , как и следовало ожидать, значительно больше, чем для  $3d^5$ -ионов.

Спектр иона  $Ru^{3+}$  в кристалле  $Al_2O_3$  наблюдался Гешвиндом и Ремейкой [28], которые нашли, что

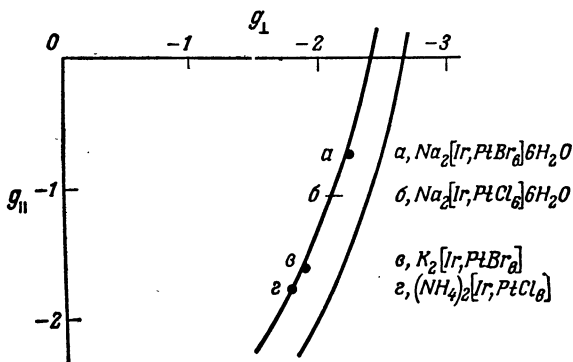
$$g_{\parallel} < 0,06, \quad |g_{\perp}| = 2,430, \quad |^{101}A_{\perp}| = 0,0043 \text{ см}^{-1}.$$

Эти  $g$ -факторы могут быть объяснены, если в уравнениях (8.3) положить  $k = 0,837$ .

#### $5d^5$ -ионы, $Ir^{4+}$

Вслед за открытием структуры, обусловленной лигандами [30], Гриффитс и Оуэн провели интенсивное изучение октаэдрических комплексов типа  $[IrCl_6]^{2-}$ ,  $[IrBr_6]^{2-}$ , содержащих ион  $5d^5$ ,  $Ir^{4+}$ . Некоторые типичные результаты приведены в табл. 8.6 для комплекса, который не является строго октаэдрическим в кристалле  $Na_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ . Они также оказались во многом аналогичными результатам, которые обсуждались выше для ионов с конфигурациями  $3d^5$  и  $4d^5$ . Значения  $g$ -факторов для ряда солей (в предположении, что  $g_{\perp}$  является средним значе-





Фиг. 8.2. График зависимости  $g_{\parallel}$  от  $g_{\perp}$  для ряда соединений иридия, обладающих конфигурацией  $3d^5, (d\epsilon)^5$ .

Кривые соответствуют уравнениям (8.3) с  $g_{\perp} = \frac{1}{2}(g_x + g_y)$  (т. е.  $\theta=0$ ). Наружная кривая представлена для случая  $k=1$  и является той же, что и кривая на фиг. 7.23 для значений  $\theta$ , изменяющихся от  $\pi/2$  до  $\pi$ . Внутренняя кривая соответствует случаю  $k=0,83$  [31].

ием величины  $g_x$  и  $g_y$ ) могут быть объяснены с помощью эллипса, показанного на фиг. 8.2 и аналогичного эллипсу на фиг. 7.23, но с меньшим значением множителя  $k = 0,83$ .

Случай кубической симметрии представляет особый интерес. Если в уравнениях (8.3) положить  $\theta=0$ ,  $\sin \alpha = (1/3)^{1/2}$ ,  $\cos \alpha = (2/3)^{1/2}$ , то получим

$$g_x = g_y = g_z = g = -\frac{1}{3} g_s - \frac{4}{3} k. \quad (8.5)$$

Тот же результат следует из табл. 7.10, если положить  $\cos 2\delta = 1/3$  и считать  $g_{\perp}$  для дублета  $A$  отрицательным. Этот дублет, как следует из фиг. 7.22, вследствие изменения знака спин-орбитальной связи для конфигурации  $(d\epsilon)^5$  всегда является нижним. Здесь мы снова выделяем спиновый вклад, записывая  $g_s$  вместо 2. Если  $k = 1$ , то получим  $g = -2$ , где отрицательный знак опять указывает на тот факт, что имеется большой орбитальный вклад и что это значение не является чисто спиновым значением. Если  $k < 1$ , то можно объяснить экспериментальное значение  $|g| = 1,786$  для иона  $Ir^{4+}$  в поле строго октаэдрической симметрии кристалла  $(NH_4)_2PtCl_6$ , снова полагая  $k = 0,84$ , и соответствующая точка тоже содержится на фиг. 8.2.

В случае строго октаэдрической симметрии константа  $A$  магнитной сверхтонкой структуры также изотропна и из формул Блини и О'Брайен [122] она определяется выражением

$$A = 2g_n \beta \beta_n \langle r^{-3} \rangle \left( -\frac{8}{7} + \frac{1}{3} \kappa \right). \quad (8.6)$$

Спин-дипольное взаимодействие в этом случае равно нулю, и первый член в (8.6) представляет собой орбитальный вклад, а

второе слагаемое возникает от поляризации остова и других эффектов, которые могут вносить вклад в оператор вида  $A_s(\mathbf{S} \cdot \mathbf{I})$ . Обозначая параметр  $\chi = -^{3/2} \langle r^{-3} \rangle$  [уравнение (7.66)] и используя для двух нечетных изотопов иридия 191 и 193 [для каждого из которых  $I = ^{3/2}$  и магнитные моменты которых отличаются менее чем на 10% (табл. 8.2)] среднее значение  $g_n = 0,10$ , так что параметр сверхтонкой структуры табл. 8.6 является средним параметром для неразрешенной структуры, мы находим

$$\left| \chi + \frac{36}{7} \langle r^{-3} \rangle \right| = 37 \text{ ат. ед.} \quad (8.7)$$

Поскольку и параметр  $\chi$ , и величина  $\langle r^{-3} \rangle$  для ионов  $5d$ -группы по-видимому, довольно велики, для объяснения сравнительных размеров двух вкладов трудно найти приемлемую гипотезу, на основе которой можно было бы получить дальнейшую информацию.

Гриффитс и Оуэн сделали попытку проанализировать сложную сверхтонкую структуру (см. фиг. 1.16), обусловленную лигандами как хлора, так и брома [31]. У центрального иона  $t_2$ -орбитали могут связываться только с  $p_\pi$ -функциями лигандов, так что уравнения (7.10) сводятся к

$$A_{\parallel}^L = 2A_d + (A_p)_{\parallel}, \quad A_{\perp}^L = -A_d + (A_p)_{\perp}. \quad (8.8)$$

В случае кубической симметрии параметр лигандной сверхтонкой структуры  $A_p$  является изотропным и его значение определяется выражением

$$A_p = -2g_n^L \beta_n \langle r_L^{-3} \rangle \frac{16}{15} f_t, \quad (8.9)$$

где из уравнений (7.7) и (7.11) следует, что  $f_t = ^{1/4} \lambda_i^2 N_i^{-1} = ^{1/2} (1 - k)$  есть мера величины  $\pi$ -связи (в случае октаэдрической симметрии эта величина представляет собой вероятность нахождения магнитного электрона на одном из лигандов, если предполагается, что область, где  $p$ -орбиталь лиганда перекрывается с  $d$ -орбиталью центрального иона, мала). Константа изотропной лигандной сверхтонкой структуры  $|A^L| = 26(1)$  МГц, измеренная Гриффитсом и Оуэном [31] для иона  $\text{Ir}^{4+}$  в кристалле  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ , свидетельствует о том, что константой  $A_d$  можно пренебречь, и тогда величина  $f_t$  становится равной 0,066, что находится в приемлемом согласии с значением 0,080, полученным из измеренных  $g$ -факторов. Для лигандов брома константа  $A^L$  почти в 5 раз больше, чем для хлора, в согласии с тем, что значение величины  $\langle r^{-3} \rangle$  для  $4p$ -орбиталей иона брома больше и, кроме того, при переходе от хлора к бромю увеличивается магнитный момент ядра лиганда.

Теория комплексов  $(\text{I}g \text{X}_6)^{2-}$  была развита Торнли [29], который нашел, что учет примесей возбужденных состояний суще-

ственно меняет проведенный выше анализ экспериментальных результатов, приводя к большей, чем ранее предполагалось, степени ковалентности.

### § 9. $d^6$ в сильном октаэдрическом поле; $(de)^6, (t_2)^6, S=0$

Для ионов с такой конфигурацией  $(de)$ -оболочка оказывается заполненной, и в случае, когда напряженность октаэдрического поля лигандов настолько велика, что может преодолеть эффекты электростатического отталкивания электронов (см. фиг. 7.14), основным уровнем оказываются орбитальный и спиновый синглеты. При таких условиях в основном состоянии наблюдается лишь незначительная не зависящая от температуры восприимчивость, и по этой причине  $(de)^6$ -ионы были использованы в качестве разбавителей других парамагнитных ионов в октаэдрических комплексах с сильным полем лигандов.

### § 10. $d^7$ в сильном октаэдрическом поле; $(de)^6(d\gamma), (t_2)^6e, S=1/2$

Если число электронов таково, что сверх заполненной  $(de)$ -оболочки имеется еще один электрон, то он должен быть помещен на  $(d\gamma)$ - или  $e$ -оболочку, образуя состояние со спином

ТАБЛИЦА 8.7

#### Экспериментальные результаты для ионов с конфигурациями $d^7$ , $(de)^6(d\gamma)$ или $(t_2)^6e$ в сильном октаэдрическом поле

В двух случаях все три значения  $g$ -факторов не равны друг другу и дается среднее значение для  $g_{\perp}$ . Значения  $\bar{g}$  соответствуют изотропным спектрам, наблюдаемым при высоких температурах в случаях кубической или тригональной симметрии. Параметры, приведенные здесь для иона  $Ni^{3+}$  в MgO и CaO, в цитируемых ссылках были приписаны иону  $Ni^{2+}$ ,  $3d^8$ , но в действительности в соответствии с работой [32] описывают ион  $Ni^{3+}$ .

Ион	Основа	$ g_{\parallel} $	$ g_{\perp} $	$ \bar{g} $	Литература
$3d^7, Ni^{3+}$	MgO			2,1693 (5)	[33]
	CaO			2,282 (2)	[34]
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,045 (5)		2,146 (2)	[35]
		(порошок)			
$4d^7, Pd^{3+}$	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			2,163 (1)	[35]
$4d^7, Rh^{2+}$	ZnWO <sub>4</sub>	2,375 (2)	2,12		[36]
			(среднее)		
$5d^7, Pt^{3+}$	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,011 (6)	2,328 (4)	2,220 (1)	[28]
	Иттрий-алюминиевый гранат	1,962	2,39		[37]
			1,950 (5)	2,459 (3)	
			(среднее)		

$S = 1/2$ . Так как матричные элементы спин-орбитальной связи в пределах  $e$ -мультиплета равны нулю, конфигурации  $(d\varepsilon)^6(d\gamma)$  или  $(t_2)^6e$  с одним электроном в  $e$ -оболочке и конфигурации  $(d\varepsilon)^6(d\gamma)^3$  или  $(t_2)^6e^3$  с одной дыркой в  $e$ -оболочке имеют аналогичные основные состояния и экспериментально трудно различимы. Значения  $g$ -факторов близки к чисто спиновым и получаются большими по величине только благодаря наличию матричных элементов спин-орбитальной связи с возбужденными  $(d\varepsilon)^5(d\gamma)^2$ -состояниями. Как можно увидеть из экспериментальных результатов, представленных в табл. 8.7, в случаях кубической или тригональной симметрии должен ожидаться эффект Яна — Теллера, приводящий по мере понижения температуры к замене изотропного спектра анизотропным.

### § 11. $d^8$ в сильном октаэдрическом поле;

$$(d\varepsilon)^6(d\gamma)^2, (t_2)^6e^2, S = 1$$

Как можно видеть из фиг. 7.16, основным уровнем этого иона в слабом и сильном октаэдрическом поле служит один и тот же орбитальный синглет с  $S = 1$ , формулы для которого приведены в табл. 7.19. Значение  $g$ -фактора является почти изотропным даже в тригональном окружении такого кристалла, как  $Al_2O_3$ , но сильное расщепление в октаэдрическом поле  $\Delta$  уменьшает отклонение  $g$ -фактора от чисто спинового значения, а также величину расщепления триплета. Этот факт иллюстрируется сравнением приведенных в табл. 7.20 результатов для ионов  $Cu^{3+}$  и  $Ni^{2+}$  в кристалле  $Al_2O_3$ .

### § 12. $d^9$ в сильном октаэдрическом поле;

$$(d\varepsilon)^6(d\gamma)^3, (t_2)^6e^3, S = 1/2$$

Свойства этого иона в основном состоянии аналогичны свойствам его при обычной напряженности октаэдрического поля, так что обсуждение, проведенное в § 16 гл. 7, сохраняет свою силу и здесь.

Параметры спинового гамильтониана для ионов  $Ag^{2+}$  и  $Rh^0$  (оба с конфигурацией  $4d^9$ ) даны в табл. 8.8. Они относятся к положениям атома в местах с кубической симметрией с искажениями, обусловленными статическим эффектом Яна — Теллера при низких температурах; в каждом из этих случаев при высоких температурах наблюдался спектр с изотропным  $g$ -фактором, обусловленный динамическим эффектом Яна — Теллера. Очень сходные результаты получены для иона  $Ag^{2+}$  в кристаллах  $LiCl$  и  $NaCl$  [39].

ТАБЛИЦА 8.8

Параметры спектра парамагнитного резонанса для двух ионов с конфигурацией  $4d^9$

Значения констант  $A_{\parallel}$ ,  $A_{\perp}$  являются средними значениями для неразрешенной сверхтонкой структуры двух изотопов  $^{107}\text{Ag}$  и  $^{109}\text{Ag}$  (оба с  $I = 1/2$ , см. табл. 8.1); параметры сверхтонкой структуры для атома  $\text{Rh}^0$  ( $^{103}\text{Rh}$ ,  $I = 1/2$ ) не были приведены.

Ион	Основна	Температура, К	$ g_{\parallel} $	$ g_{\perp} $	$ A_{\parallel} $	$ A_{\perp} $	Литература
					(в единицах $10^{-4}$ см $^{-1}$ )		
$4d^9 \text{Ag}^{2+}$	KCl	77	2,193 (1)	2,035 (1)	40,9 (5)	30,3 (5)	[41]
		300	2,09 (1)	(изотропный)			
$\text{Rh}^0$	AgCl	110	2,015 (2)	2,417 (2)			[42]
		160—350	2,436 (5)	2,207 (5)			
		200—430	2,287 (5)	(изотропный)			

ТАБЛИЦА 8.9

Параметры спектра парамагнитного резонанса для некоторых  $4d^1$ - и  $5d^1$ -ионов в восьмикратном и четырехкратном окружении

Ядерные спины для обоих изотопов Mo равны  $5/2$ , а для  $^{139}\text{La}$   $I = 7/2$ .

Ион	Основна	Температура, К	$ g_{\parallel} $	$ g_{\perp} $	$ A_{\parallel} $	$ A_{\perp} $	Изотоп	Литература
					(в единицах $10^{-4}$ см $^{-1}$ )			
$4d^1, \text{Y}^{2+}$	$\text{CaF}_2$	4,2	2,00	1,958				[43]
		20	1,971	(изотропный)				
		20	1,948	1,987				
$4d^1, \text{Mo}^{5+}$	$\text{CaWO}_4$	4,2	1,987	1,887				[44]
					8,39	41,18		(Изотоп 95)
$5d^1, \text{La}^{2+}$	$\text{CaF}_2$	4	2,00 (1)	1,904 (2)				[40]
		20	1,937 (2)	(изотропный)				
					8,64	42,52		(Изотоп 94)
					62,6 (10)		(Изотоп 139)	
					52 (1)		(изотропный)	

### 13. $d^1$ в кубическом (восьмикратном) окружении

Хайес и Твиделл [40] наблюдали спектр иона  $\text{La}^{2+}$ ,  $5d^1$ , замещающего ионы  $\text{Ca}^{2+}$  в кристалле  $\text{CaF}_2$ . Поскольку знак кубического поля в восьмикратном окружении противоположен знаку поля в шестикратном окружении, единственный  $d$ -электрон находится в одном из  $d_{\gamma}$ - или  $e$ -состояний, которое является основным состоянием, и поведение иона  $\text{La}^{2+}$  оказывается аналогичным поведению иона с конфигурацией  $d^9$  в октаэдрическом поле, с той лишь разницей, что параметр спин-орбитальной связи теперь положителен, так что значения  $g$ -факторов оказываются меньше чисто спинового значения. При 4 К наблюдается анизотропный спектр, характерный для статического эффекта Яна — Теллера, с искажением вдоль оси четвертого порядка куба; при 20 К он заменяется изотропным спектром, характерным для динамического эффекта Яна — Теллера, и параметры этого спектра равны средним значениям низкотемпературного спектра. Параметры спектров парамагнитного резонанса приведены в табл. 8.9 вместе с параметрами для иона  $\text{Y}^{2+}$ ,  $4d^1$  в кристалле  $\text{CaF}_2$ . В последнем случае результаты очень сходны с результатами для иона  $\text{La}^{2+}$ , где значение  $g_{\parallel} = 2,00$  в анизотропном спектре указывает на то, что орбиталь  $|3z^2 - r^2\rangle$  обладает наименьшей энергией. Однако для иона  $\text{Y}^{2+}$  также может быть обнаружен спектр с  $g_{\parallel} < g_{\perp}$ , который должен быть обусловлен состоянием  $|x^2 - y^2\rangle$  (см. табл. 7.22 для случаев «а» и «б»); это обстоятельство свидетельствует о том, что ион стабилизируется тетрагональным искажением, создаваемым компенсирующим ионом, который располагается в междоузлии.

Азарбайджани и Мерло [44] наблюдали тетрагональные спектры иона  $4d^1\text{Mo}^{5+}$  в кристалле  $\text{CaWO}_4$ , обусловленные в основном ионом  $\text{Mo}^{5+}$ , замещающим ион  $\text{W}^{6+}$  в искаженном тетраэдре  $\text{WO}_4$ ; значения  $g$ -факторов опять свидетельствуют о том, что один  $d$ -электрон находится на  $|3z^2 - r^2\rangle$ -орбитали.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Freeman A. J., Watson R. E., Magnetism, vol. IIA, Eds. G. T. Rado and N. Suhl, New York, 1965, p. 167.
2. Blume M., Freeman A. J., Watson R. E., Phys. Rev., **134**, A320 (1964).
3. Dunn T. M., Trans. Faraday Soc., **57**, 1441 (1961).
4. Van Vleck J. H., Journ. Chem. Phys., **3**, 807 (1935).
5. Kotani M., Journ. Phys. Soc. Japan, **4**, 293 (1949).
6. Kamimura H., Journ. Phys. Soc. Japan, **11**, 1171 (1956).
7. Bleaney B., O'Brien M. C. M., Proc. Phys. Soc., **B69**, 1216 (1956).
8. Kotani M., Progr. Theor. Phys., Osaka, Suppl. No. 14, 1 (1960).
9. Tanabe Y., Progr. Theor. Phys., Osaka, Suppl. No. 14, 17 (1960).
10. Sugano S., Progr. Theor. Phys., Osaka, Suppl. No. 14, 66 (1960).

11. Kamimura H., Koide S., Sekiyama H., Sugano S., Journ. Phys. Soc. Japan, **15**, 1264 (1960).
12. Owen J., Thornley J. H. M., Rep. Progr. Phys., **29**, 675 (1966).
13. Jorgensen C. K., Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, Oxford, 1962.
14. Naiman C. S., Journ. Chem. Phys., **35**, 323 (1961).
15. Watson R. E., Freeman A. J., Hyperfine Interactions, New York 1967, p. 53. (См. перевод: Р. Ватсон, А. Фримен в книге «Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах», изд-во «Мир», 1970.)
16. Owen J., Ward I. M., Phys. Rev., **102**, 591 (1956).
17. Kyi Ru-Tao, Phys. Rev., **128**, 151 (1962).
18. Chang Te-Tse, Phys. Rev., **136**, A1413 (1964).
19. Low W., Phys. Lett., **24A**, 46 (1967).
20. Baker J. M., Bleaney B., Bowers K. D., Proc. Phys. Soc., **B69**, 1205 (1956).
21. Low W., Llewellyn P. M., Phys. Rev., **110**, 842 (1958).
22. Rahn R. O., Dorain P. B., Journ. Chem. Phys., **41**, 3249 (1964).
23. Dorain P. B., Wheeler R. C., Journ. Chem. Phys., **45**, 1172 (1966).
24. Cooke A. H., Duffus H. J., Proc. Phys. Soc., **68**, 32 (1955).
25. Greenslade D. J., Stevens K. W. H., Proc. Phys. Soc., **91**, 627 (1967).
26. Griffiths J. H. E., Owen J., Ward I. M., Proc. Roy. Soc., **A219**, 526 (1953).
27. Griffiths J. H. E., O'Brien M. C. M., Owen J., Ward I. M., см. в обзоре Bowers K. D., Owen J., Rep. Progr. Phys., **18**, 304 (1955).
28. Geschwind S., Remeika J. P., Journ. Appl. Phys., Suppl., **33**, 370 (1962).
29. Thornley J. H. M., Journ. Phys. C (Proc. Phys. Soc.), **1**, 1024 (1968).
30. Owen J., Stevens K. W. H., Nature (London), **171**, 836 (1953).
31. Griffiths J. H. E., Owen J., Proc. Roy. Soc., **A226**, 96 (1954).
32. Höchli U. T., Müller K. A., Wysling P., Phys. Lett., **15**, 5 (1965).
33. Orton J. W., Auzins P., Griffiths J. H. E., Wertz J. E., Proc. Phys. Soc., **78**, 554 (1961).
34. Low W., Suss J. T., Phys. Lett., **7**, 310 (1963).
35. Lacroix R., Höchli U., Müller K. A., Helv. Phys. Acta, **37**, 627 (1964).
36. Whiffin P. A. C., Orton J. W., Br. Journ. Appl. Phys., **16**, 567 (1965).
37. Hodges J. A., Serway R. A., Marshall S. A., Phys. Rev., **151**, 196 (1966).
38. Šimánek E., Šroudek Z., Zlánský K., Kaczér J., Novák L., Solid State Phys., **14**, 333 (1966).
39. Siirro J., Phys. Chem. Solids, **28**, 417 (1967).
40. Hayes W., Twidell J. W., Proc. Phys. Soc., **82**, 330 (1963).
41. Delbecq C. J., Hayes W., O'Brien M. C. P., Yuster P. H., Proc. Roy. Soc., **A271**, 243 (1963).
42. Wilkens J., de Graag D. P., Helle J. N., Phys. Lett., **19**, 178 (1965).
43. O'Connor J. R., Chen J. H., Appl. Phys. Lett., **5**, 100 (1964).
44. Azarbajejani G. H., Merlo A. L., Phys. Rev., **137**, A489 (1965).

# ГЛАВА

## 9

### СПИН-СПИНОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

#### § 1. Введение

В предыдущих главах мы обсуждали главным образом взаимодействия парамагнитных ионов с внешними магнитными полями, рассматривая их индивидуально и игнорируя взаимодействие между ними. Теперь перейдем к обсуждению природы этих взаимодействий и их влияния на спектр парамагнитного резонанса.

Поскольку речь идет о магнитных диполях, наиболее простым и очевидным взаимодействием между ними является магнитное диполь-дипольное взаимодействие. Если нам известны положение каждого иона в кристаллической решетке и его магнитные свойства, то магнитное диполь-дипольное взаимодействие для любой пары ионов можно вычислить совершенно точно. К сожалению, этих сведений обычно недостаточно для расчета взаимодействий других типов, которые могут иметь сравнимое или большее значение.

Поскольку рассматриваемые магнитные моменты связаны с электрически заряженными частицами, между ними существует также электростатическое взаимодействие. Известно, что квантовомеханическое рассмотрение этого взаимодействия приводит к членам двух типов, один из которых совпадает по форме с кулоновским взаимодействием классической физики, и его мы будем называть для краткости «кулоновским». Наиболее известным примером такого взаимодействия является «электрическое квадруполь-квадрупольное». Такие взаимодействия интересуют нас лишь постольку, поскольку их энергия зависит от ориентации магнитных диполей. Последнее является следствием того, что магнитный момент частично обусловлен орбитальным движением электронов атома, поскольку лишь состояния, соответ-



ствующие разным ориентациям орбитального магнитного момента, имеют различные распределения электрического заряда. Спиновые состояния включаются лишь потому, что они сильно связаны с орбитальными состояниями вследствие спин-орбитального взаимодействия. Расчет «кулоновских» взаимодействий усложняется тем, что неизвестна величина эффектов экранирования (или антиэкранирования), вызванных ионами, лежащими между парамагнитными центрами, и отсутствием хороших радиальных волновых функций электронов. Аналогичные соображения относятся к другому типу мультипольного взаимодействия, когда связь ионов осуществляется через «поле фотонов», а не через «поле фотонов».

Подобные проблемы возникают в связи с более известным «обменным взаимодействием», которое непосредственно зависит от спина. В большинстве интересующих нас случаев это взаимодействие обусловлено частичным переносом электрона к соседним (лигандным) ионам, и величина его изменяется в широких пределах. Если энергия обменного взаимодействия больше или сравнима с микроволновым квантом, вызывающим магнитные резонансные переходы, то спектр может принимать совершенно неожиданный вид. Если она мала по сравнению с микроволновым квантом, то обменное взаимодействие влияет в основном на форму и ширину резонансной линии. Последнее верно, вообще говоря, и для упомянутых выше магнитного и кулоновского взаимодействий, энергия которых редко превосходит  $10^{-1}$  см $^{-1}$ .

В § 2—4 мы более детально обсудим вид этих взаимодействий. В последующих параграфах рассматриваются лишь взаимодействия вида

$$\mathcal{H} = \mathbf{S}_i \cdot \mathcal{F} \cdot \mathbf{S}_j = \sum_{p, q} \mathcal{F}_{pq} S_{ip} S_{jq}, \quad (9.1)$$

где  $p, q = x, y, z$ , а  $\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j$  — эффективные спины ионов  $i$  и  $j$ . Очевидно, величины  $\mathcal{F}_{pq}$  могут быть различными для разных пар ионов и поэтому должны иметь индексы  $(ij)$ , которые мы здесь для простоты опустили. Величина  $\mathcal{F}$  учитывает все вклады в спин-спиновые взаимодействия, имеющие вид (9.1), независимо от их происхождения.

## § 2. Магнитное диполь-дипольное взаимодействие

В обычных парамагнитных кристаллах магнитный ион окружен другими магнитными ионами, расположенными на расстояниях как минимум порядка 0,3—0,8 нм. Между ними существует заметное взаимодействие, поскольку поле, создаваемое со-

седом, имеет порядок  $\beta r^{-3}$  и может составлять  $10^2$  Э и более. Это взаимодействие известно под названием диполь-дипольного взаимодействия, так как в первом приближении оно совпадает с взаимодействием между двумя локализованными магнитами. Из классической теории известно, что энергия двух точечных магнитных диполей  $\mathbf{m}_i$  и  $\mathbf{m}_j$ , находящихся на расстоянии  $r$ , есть

$$W = r^{-3} \{ \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j - 3r^{-2} (\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}) (\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}) \}. \quad (9.2a)$$

Для пары изотропных электронных диполей можно написать

$$\mathbf{m}_i = -g_i \beta \mathbf{S}_i, \quad \mathbf{m}_j = -g_j \beta \mathbf{S}_j,$$

так что (9.2a) приобретает операторную форму

$$\mathcal{H} = g_i g_j \beta^2 r^{-3} \{ \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - 3r^{-2} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{r}) (\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{r}) \}. \quad (9.2)$$

Если направляющими косинусами  $\mathbf{r}$  будут  $l, m, n$ , то можно записать

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = g_i g_j \beta^2 r^{-3} \{ & S_{ix} S_{jx} (1 - 3l^2) + S_{iy} S_{jy} (1 - 3m^2) + S_{iz} S_{jz} (1 - 3n^2) - \\ & - (S_{ix} S_{jy} + S_{iy} S_{jx}) 3lm - (S_{iy} S_{jz} + S_{iz} S_{jy}) 3mn - \\ & - (S_{iz} S_{jx} + S_{ix} S_{jz}) 3nl \}. \end{aligned} \quad (9.3)$$

Здесь мы имеем случай симметричного тензорного взаимодействия. При получении (9.3) предполагалось, что диполи изотропны, однако электронные диполи в твердом теле часто анизотропны. В этом случае нам нужно найти выражение для энергии взаимодействия одного анизотропного магнита с полем другого (анизотропного) магнита. Для  $x$ -компоненты поля  $H_x$  эта энергия равна

$$-m_x H_x = \beta H_x (g_{xx} S_x + g_{xy} S_y + g_{xz} S_z)$$

и можно показать, что соотношение (9.2a) корректно при условии, что для компоненты дипольного момента, например  $m_x$ , напишем

$$m_x = -\beta (g_{xx} S_x + g_{xy} S_y + g_{xz} S_z). \quad (9.4)$$

Получающуюся в результате формулу можно представить в виде

$$\mathcal{H} = \beta^2 r^{-3} S_{ip} S_{jq} \left\{ g_{tps} g_{jqt} - \frac{3st}{r^2} g_{tps} g_{jqt} \right\}, \quad (9.5)$$

где каждый из индексов  $p, q, s, t$  принимает значения  $x, y, z$ , и выполняется обычное правило суммирования по повторяющимся индексам. Это, вообще говоря, не симметричный тензор, хотя он может быть симметричным в некоторых случаях. Приведем два примера.

а. Оба иона идентичны и главные оси их  $g$ -тензоров параллельны. Тензор симметричен при условии, что коэффициент при

$S_{ip}S_{jq}$  такой же, как и при  $S_{iq}S_{jp}$ ; поскольку  $S_i, S_j$  коммутируют, перестановка  $(i, j)$  эквивалентна перестановке  $(p, q)$ , и при условии, что все компоненты  $g_i = g_j$ , такая перестановка не влияет на коэффициенты каждого члена. Этот результат можно также получить непосредственно, если в качестве осей  $x, y, z$  выбрать главные оси. В этом случае все компоненты  $\mathbf{m}$  имеют простую форму  $m_x = -\beta g_x S_x$  и т. д. и (9.2a) дает выражение

$$\mathcal{H} = \beta^2 r_{ij}^{-3} \left\{ \begin{aligned} &(1-3l^2)g_{ix}g_{jx}S_{ix}S_{jx} + (1-3m^2)g_{iy}g_{jy}S_{iy}S_{jy} + \\ &+ (1-3n^2)g_{iz}g_{jz}S_{iz}S_{jz} - \\ &- 3lm(g_{ix}g_{jy}S_{ix}S_{jy} + g_{iy}g_{jx}S_{iy}S_{jx}) - \\ &- 3mn(g_{iy}g_{jz}S_{iy}S_{jz} + g_{iz}g_{jy}S_{iz}S_{jy}) - \\ &- 3nl(g_{iz}g_{jx}S_{iz}S_{jx} + g_{ix}g_{jz}S_{ix}S_{jz}) \end{aligned} \right\}, \quad (9.5a)$$

которое, очевидно, симметрично при условии  $g_{ix} = g_{jx}$  и т. д.

б. У обоих ионов параллельны главные оси их  $g$ -тензоров, и линия, соединяющая ионы, лежит вдоль одной из этих общих главных осей. Выбирая последнюю в качестве оси  $z$ , мы имеем  $l = m = 0, n = 1$ ; тогда (9.5a) принимает вид

$$\mathcal{H} = \beta^2 r_{ij}^{-3} \{g_{ix}g_{jx}S_{ix}S_{jx} + g_{iy}g_{jy}S_{iy}S_{jy} - 2g_{iz}g_{jz}S_{iz}S_{jz}\}, \quad (9.5б)$$

и нет необходимости в том, чтобы  $g$ -факторы обоих ионов были одинаковыми.

Легко проверить, что выражение (9.3) является тензором, след которого равен нулю, чего нельзя, вообще говоря, сказать о (9.5), (9.5a) и (9.5б).

До сих пор мы рассматривали взаимодействие между точечными диполями. Но в магнитном ионе дипольный момент распределен, и в магнитном комплексе он также может быть «размазан» по лигандам. Если это распределение сферически симметрично, как в случае спинового магнетизма ионов в  $S$ -состоянии с наполовину заполненной оболочкой, то из простой магнитостатической теории следует, что магнитный потенциал, создаваемый во внешних точках, такой же, как и от точечного диполя, расположенного в центре распределения. Если распределение не обладает сферической симметрией, то магнитный потенциал можно разложить в ряд, где основной член соответствует потенциалу эквивалентного точечного диполя. Если распределение магнитного момента имеет центр симметрии, то в разложении потенциала члены с нечетными степенями  $r$  исчезают, и следующий за дипольным наиболее важный член в энергии магнитного взаимодействия между двумя ионами будет изменяться как  $r^{-5}$ . При малых межйонных расстояниях, когда этот член может стать значительным, энергия магнитного взаимодействия

в общем случае оказывается пренебрежимо малой по сравнению с обменным взаимодействием.

До сих пор мы предполагали, что магнитный момент иона задается формулой  $\mathbf{m} = -\beta(\mathbf{g} \cdot \mathbf{S})$ , причем одна из его компонент приведена в выражении (9.4). Это предположение справедливо тогда, когда в энергии зеемановского взаимодействия иона с магнитным полем наибольшим является член первого порядка. В более общем случае зеемановское взаимодействие можно выразить в виде ряда типа (для  $S = 1/2$ )

$$W_{\pm} = \pm \frac{1}{2} g\beta H - \alpha_1 H^2 \pm \alpha_2 H^3 + \text{и т. д.}$$

Для наблюдения резонансного перехода  $|+\rangle \leftrightarrow |-\rangle$  нужен квант

$$h\nu = g\beta H + 2\alpha_2 H^3 + O(H^5),$$

и зеемановские члены третьего и более высоких нечетных порядков появляются в виде малых поправок к  $g$ -фактору. Эффективный магнитный момент в поле  $H$  есть

$$-\frac{dW}{dH} = \mp \frac{1}{2} g\beta + 2\alpha_1 H \mp 3\alpha_2 H^2 + \text{и т. д.}$$

В экспериментах с сильными магнитными полями второй член в этом выражении может стать значительным, что приводит к изменениям противоположного знака у наблюдаемых магнитных моментов в состояниях  $|+\rangle$  и  $|-\rangle$ . Например, дублет  $G_3$  в кубическом поле (таким является основной уровень  $Dy^{2+}$  в  $CaF_2$ ) не магнитен ( $g = 0$ ) при  $H = 0$ , но вследствие близко лежащих возбужденных уровней возникает довольно сложное зеемановское расщепление, показанное на фиг. 5.6. Ясно, что магнитное дипольное взаимодействие такого иона с другим ионом оказывается более сложным, чем (9.3), и, вообще говоря, может быть, в присутствии внешнего магнитного поля следует допустить зависимость магнитного момента иона от поля, как и наличие разных эффективных моментов в обращенных ориентациях. Конечно, подобные эффекты возникают и вследствие обычного магнитного взаимодействия двух ионов, но магнитное поле иона, действующее на соседний ион, составляет около  $10^2$  Э, а внешнее магнитное поле может достигать  $10^4$ — $10^5$  Э.

### § 3. Обменное взаимодействие

Теория обменного взаимодействия в диэлектриках подробно рассмотрена Андерсоном [1], и мы не будем здесь детально останавливаться на этом сложном вопросе. Наиболее общее пред-

положение заключается в том, что взаимодействие в основном имеет форму

$$\mathcal{H}_{\text{обм}} = \mathcal{F}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j), \quad (9.6)$$

где  $\mathbf{S}_i$  и  $\mathbf{S}_j$  — истинные, а не эффективные спины. При  $S > 1/2$  это выражение может дать только ведущий член разложения, в котором появляются слагаемые и более высокого порядка [2], такие, как  $(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2$ ; влияние этого члена кратко рассмотрено в конце § 10 настоящей главы.

В большинстве парамагнитных кристаллов обменное взаимодействие не является взаимодействием, обусловленным непосредственным перекрыванием электронных волновых функций, которое рассмотрели Гейзенберг и Дирак, а обязано суперобмену. Теория Андерсона [3] была развита Мориа [4], который учел спин-орбитальное взаимодействие. Оказалось, что обменная энергия не образует простой скалярной формы выражения (9.6) («изотропный обмен»), а становится «анизотропной». Мориа показал, что наряду со скалярным членом могут иметь место и другие члены типа

$$\mathbf{D} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (9.7)$$

и

$$\mathbf{S}_i \cdot \mathcal{F}_{ij} \cdot \mathbf{S}_j, \quad (9.8)$$

причем второй член является симметричным тензором, тогда как первый есть антисимметричный тензор с компонентами

$$D_{xy}(S_{iy}S_{jz} - S_{iz}S_{jy}).$$

Очевидно, что запись (9.1) может включать обе формы, (9.6) и (9.7), если принять для  $\mathcal{F}_{ij}$  форму тензора, не требуя, однако, чтобы он был симметричным и имел нулевой след.

Член (9.7) был предложен Дзялошинским [5] на основе свойств симметрии. Он обращается в нуль при некоторых условиях симметрии для пар ионов, внедренных в решетку. Мориа показал, что этот член имеет порядок  $(\Delta g/g)$  от энергии изотропного суперобмена, тогда как величина взаимодействия (9.8) имеет порядок  $(\Delta g/g)^2$  от изотропного обмена при условии, что основным уровнем является орбитальный синглет и спин-орбитальное взаимодействие мало по сравнению с расщеплением орбитальных уровней кристаллическим полем. Последнее условие означает, что отклонение  $\Delta g$   $g$ -фактора от чисто спинового значения довольно мало. Однако во многих солях орбитальный момент далеко не подавлен, и в этих случаях анизотропное обменное взаимодействие, выраженное через эффективные спины, легко может стать столь же важным, что и изотропный обмен, или даже более существенным. Это нетрудно увидеть из следующих двух примеров.

*Пример 1: соли редкоземельных элементов*

Мы предполагаем изотропное взаимодействие типа (9.6) между истинными спинами. Если можно пренебречь примесью состояний с различными  $\mathbf{J}$ , так что следует рассматривать только матричные элементы внутри пространства волновых функций с одним значением  $\mathbf{J}$ , то спин  $\mathbf{S}$  можно спроецировать на  $\mathbf{J}$ . Из равенств  $\mathbf{L} + \mathbf{S} = \mathbf{J}$  и  $\mathbf{L} + 2\mathbf{S} = g_J \mathbf{J}$  вытекает, что эта проекция равна  $(g_J - 1)\mathbf{J}$ , и для пары одинаковых ионов взаимодействие можно записать в виде

$$\mathcal{H}_{\text{обм}} = (g_J - 1)^2 \mathcal{F}_{ij}(\mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_j). \quad (9.9)$$

Предположим, что состояния основного уровня в кристаллическом поле описываются эффективным спином  $\mathbf{S}$  и анизотропным  $g$ -фактором, главные значения которого  $g_x, g_y, g_z$ . Тогда в силу эквивалентности матричных элементов имеем

$$g_x \tilde{S}_x \equiv g_J J_x \text{ и т. д.}$$

и обменное взаимодействие между парой одинаковых ионов, находящихся в состояниях нижнего дублета, выражается через эффективные спины следующим образом:

$$\mathcal{H}_{\text{обм}} = \mathcal{F}_x \tilde{S}_{ix} \tilde{S}_{jx} + \mathcal{F}_y \tilde{S}_{iy} \tilde{S}_{jy} + \mathcal{F}_z \tilde{S}_{iz} \tilde{S}_{jz}, \quad (9.10)$$

где

$$\mathcal{F}_x = \left( \frac{g_x}{g_J} \right)^2 (g_J - 1)^2 \mathcal{F}_{ij} \text{ и т. д.} \quad (9.11)$$

Это выражение для энергии взаимодействия по форме совпадает с (9.1). Оно имеет те же главные оси, что и  $g$ -тензор, и может быть сильно анизотропным; например, в случае аксиальной симметрии, как в этилсульфатах, может оказаться  $g_x = g_y = 0$ , а  $g_z^2$  порядка 100.

*Пример 2: соли кобальта*

Аналогичные соотношения можно получить для солей группы железа, когда орбитальный момент не полностью «заморожен». Возьмем в качестве примера ион кобальта  $\text{Co}^{2+}$ ,  $3d^7$  в октаэдрическом кристаллическом поле, когда орбитальное вырождение уровня с  $L = 3$  частично снимается, а нижним оказывается орбитальный триплет  $\Gamma_4$ . Этот триплет ведет себя аналогично уровню с эффективным орбитальным моментом  $\mathcal{I} = 1$  [§ 14 гл. 71 и § 3 гл. 19 (т. 2)] и эффективным орбитальным  $g$ -фактором  $\tilde{g}_l$ , который для наших целей мы можем выбрать равным  $-3/2$ . Кроме того, имеется четырехкратное спиновое вырождение, поскольку  $S = 3/2$ .

Под действием спин-орбитального взаимодействия орбитальный триплет ( $\mathcal{I} = 1$ ) с  $S = 3/2$  расщепляется на дублет, квартет

и секстет с эффективными угловыми моментами  $\tilde{J}$ , равными  $1/2$ ,  $3/2$  и  $5/2$  соответственно. Дублет является нижним, и его зеемановское расщепление описывается  $g$ -фактором, который определяется по формуле, эквивалентной формуле Ланде,

$$g = \frac{1}{2}(\tilde{g}_l + g_s) + \frac{(\tilde{g}_l - g_s)(\tilde{l}(\tilde{l} + 1) - S(S + 1))}{2\tilde{J}(\tilde{J} + 1)}. \quad (9.12)$$

Чтобы найти эффективное обменное взаимодействие пары ионов, находящихся в состояниях этого дублета, спроецируем истинный спин  $\mathbf{S}$  на  $\tilde{\mathbf{J}}$ , используя соотношения

$$\tilde{g}_l \tilde{\mathbf{l}} + g_s \mathbf{S} \equiv g \tilde{\mathbf{J}}, \quad \tilde{\mathbf{l}} + \mathbf{S} \equiv \tilde{\mathbf{J}}. \quad (9.13)$$

При этом получаем, что

$$\mathbf{S} \equiv \frac{g - \tilde{g}_l}{g_s - \tilde{g}_l} \tilde{\mathbf{J}}. \quad (9.14)$$

Подставляя значения  $\tilde{g}_l = -3/2$ ,  $g_s = 2$ , находим  $g = 13/3$  и  $\mathbf{S} \equiv 5/3 \tilde{\mathbf{J}}$ . Последний множитель появляется дважды при рассмотрении обменного взаимодействия двух ионов, и возвращаясь к описанию с помощью эффективного спина  $\tilde{\mathbf{S}}$  вместо  $\tilde{\mathbf{J}}$ , мы обнаруживаем, что имеется эквивалентность

$$\mathcal{F}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) \equiv \left(\frac{5}{3}\right)^2 \mathcal{F}(\tilde{\mathbf{S}}_i \cdot \tilde{\mathbf{S}}_j). \quad (9.15)$$

Таким образом, эффективное обменное взаимодействие в случае основного дублета является изотропным, как и следовало ожидать из сделанного нами вначале предположения о кубической симметрии и изотропном обменном взаимодействии между истинными спинами. Последнее допущение, однако, не всегда справедливо (см. ниже).

Простая связь множителя с  $g$ -фактором не сохраняется в случае низкой симметрии. При наличии малого искажения аксиальной симметрии можно записать состояния нижнего крамерсова дублета в виде

$$a \left| \mp \tilde{\mathbf{l}}, \pm \frac{3}{2} \right\rangle + b \left| \tilde{0}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle + c \left| \pm \tilde{\mathbf{l}}, \mp \frac{1}{2} \right\rangle, \quad (9.16)$$

где каждое состояние  $|\tilde{l}_z, S_z\rangle$  принадлежит триплету  $\Gamma_4$  с эффективным орбитальным угловым моментом  $\tilde{l} = 1$  и с  $S = 3/2$ . Зеемановское взаимодействие для дублета можно рассмотреть, используя либо обычный оператор  $\mathbf{L} + g_s \mathbf{S}$ , либо его эквивалентную для триплета  $\Gamma_4$  форму  $\tilde{g}_l \tilde{\mathbf{l}} + g_s \mathbf{S}$ , где, как и ранее,  $\tilde{g}_l = -3/2$ , а  $g_s = 2$ . Тогда дублет, выраженный через эффек-

тивный спин  $\tilde{S} = 1/2$ , имеет следующие главные значения анизотропного  $g$ -фактора:

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= 9a^2 + 2b^2 - 5c^2, \\ g_{\perp} &= 4\sqrt{3}ac + 4b^2 - 3\sqrt{2}bc. \end{aligned} \quad (9.17)$$

Чтобы выразить обменное взаимодействие  $\mathcal{J}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)$  в эквивалентной форме через эффективные спины  $\tilde{\mathbf{S}}$ , нужны матричные элементы оператора  $\mathbf{S}$ . С помощью (9.16) легко получить

$$\begin{aligned} \mathcal{J}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) &\equiv \mathcal{J} \{ (3a^2 + b^2 - c^3)^2 \tilde{S}_{iz} \tilde{S}_{jz} + \\ &+ (2\sqrt{3}ac + 2b^2)^2 (\tilde{S}_{ix} \tilde{S}_{jx} + \tilde{S}_{iy} \tilde{S}_{jy}) \}. \end{aligned} \quad (9.18)$$

Отсюда ясно, что коэффициенты не просто связаны с  $g$ -факторами в отличие от формулы (9.11) для редкоземельной соли. Случай кубической симметрии является, конечно, исключением; коэффициенты тогда равны  $a = 1/\sqrt{2}$ ,  $b = -1/\sqrt{3}$ ,  $c = 1/\sqrt{6}$  и легко убедиться, что при этом (9.18) сводится к (9.15).

Эти два примера иллюстрируют тот факт, что обменное взаимодействие, которое является изотропным, будучи выражено через истинные электронные спины, может стать в высшей степени анизотропным, если выражается через эффективные спины, когда орбитальный момент не полностью заморожен. Не всегда можно полагать, что обменное взаимодействие является изотропным, даже когда оно выражено через истинные спины; это легко можно увидеть, рассматривая прямой обмен, обусловленный перекрыванием орбитальных волновых функций двух ионов. Анизотропия возникает в том случае, когда спин и орбита сильно взаимодействуют, так что одна из компонент спина может быть связана с орбитальной волновой функцией, которая частично простирается в направлении к соседнему иону, тогда как другие спиновые компоненты могут быть связаны с орбитальными волновыми функциями, имеющими минимальную вытянутость в этом частном направлении. Очевидно, что перекрывание и, следовательно, сам обменный интеграл могут в этой ситуации заметно изменяться в зависимости от ориентации истинного спина, и обменное взаимодействие будет анизотропным, хотя и выраженным через истинные спины, как в выражении (9.8).

Аналогичные замечания относятся и к непрямому обмену. Теоретически [6] и экспериментально [7] было показано, что даже для магнитных комплексов, имеющих октаэдрическую симметрию, обменное взаимодействие не обязательно изотропно, выражено ли оно через истинные или через эффективные спины, в случае когда орбитальный момент дает значительный



вклад. Единственное ограничение, основанное на свойствах симметрии, состоит в том, что обменное взаимодействие должно иметь форму, совместимую с полной симметрией, которая для ансамбля из двух комплексов всегда ниже кубической.

#### § 4. Мультипольные взаимодействия

Наряду с магнитным дипольным и обменным взаимодействиями между парой ионов может существовать также «кулоновское» взаимодействие. Пусть имеются два иона,  $i$  и  $j$ , разделенные расстоянием  $R$ , как показано на фиг. 9.1. Каждый электрон иона  $i$  подвергается действию электрического поля, создаваемого электронным и ядерным зарядами иона  $j$ . Электростатическая энергия двух электронов, одного в точке с координатами  $x_i, y_i, z_i$  относительно центра иона  $i$ , другого в точке  $x_j, y_j, z_j$  относительно центра иона  $j$ , равна

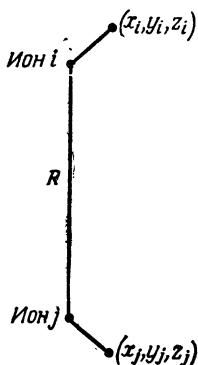
$$\frac{e^2}{\epsilon \{ (x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (R + z_i - z_j)^2 \}^{1/2}}, \quad (9.19)$$

если для простоты линию, соединяющую центры двух ионов, выбрать лежащей вдоль оси  $z$  системы координат. В этом выражении  $\epsilon$  есть «диэлектрическая постоянная», которая учитывает эффекты экранирования, обусловленные наведенными зарядами на промежуточных ионах; она может быть меньше единицы, что соответствует эффекту антиэкранирования. Если «среда» анизотропна, то «диэлектрическая постоянная» также может быть анизотропной, но этим усложнением мы будем пренебрегать.

Если  $R \gg x_i, x_j$  и т. д., то (9.19) можно разложить в ряд по обратным степеням  $R$ . Нас интересуют, конечно, только те члены, вклад которых зависит от магнитного состояния каждого иона. Если распределение заряда на каждом ионе не обладает центром инверсии, то могут существовать электрический дипольный момент и электрическое дипольное взаимодействие. В качестве примера возьмем пару ионов, основной уровень которых есть некрамерсов дублет, например  $\text{Pr}^{3+}$  в  $\text{LaCl}_3$ . Взаимодействие ближайших соседей, лежащих на оси симметрии, можно представить в виде

$$\mathcal{F}_\perp (S_{ix}S_{jx} + S_{iy}S_{jy}) + \mathcal{F}_\parallel S_{iz}S_{jz},$$

где первый член обусловлен электрическим диполь-дипольным взаимодействием, а последний — магнитным дипольным или обменным взаимодействием.



Фиг. 9.1. Системы координат, используемых при расчете электростатического взаимодействия между парой ионов  $i$  и  $j$ , центры которых находятся на расстоянии  $R$ .

Системы координат  $(x_i, y_i, z_i)$  и  $(x_j, y_j, z_j)$  имеют параллельные оси, но их начала расположены в центрах соответствующих ионов; ось  $z$  выбрана параллельной линии, соединяющей два центра.

Следующий член разложения (9.19) есть квадруполь-квадрупольное взаимодействие

$$\frac{3e^2}{8\epsilon R^5} [4(3z_i^2 - r_i^2)(3z_j^2 - r_j^2) - 16z_i z_j \{(x_i + iy_i)(x_j - iy_j) + (x_i - iy_i)(x_j + iy_j)\} + (x_i + iy_i)^2(x_j - iy_j)^2 + (x_i - iy_i)^2(x_j + iy_j)^2]. \quad (9.20)$$

Здесь энергия взаимодействия представлена в такой форме, что для получения эквивалентного квантовомеханического выражения нужно заменить пространственные координаты на операторы углового момента. В случае двух редкоземельных ионов, когда для наших целей достаточно ограничиться рассмотрением основного уровня  $J$  для каждого иона, эквивалентный гамильтониан имеет форму

$$\mathcal{H} = A \{4O_{2i}^0 O_{2j}^0 - 16(O_{2i}^{+1} O_{2j}^{-1} + O_{2i}^{-1} O_{2j}^{+1}) + (O_{2i}^{+2} O_{2j}^{-2} + O_{2i}^{-2} O_{2j}^{+2})\}, \quad (9.21)$$

где

$$O_2^0 = 3J_z^2 - J(J+1), \quad O_2^{\pm 1} = \frac{1}{2}(J_z J_{\pm} + J_{\pm} J_z), \quad O_2^{\pm 2} = J_{\pm}^2. \quad (9.22)$$

Коэффициент  $A$  равен

$$A = \frac{3e^2 \langle r_i^2 \rangle \langle r_j^2 \rangle \langle J_i \parallel \alpha \parallel J_i \rangle \langle J_j \parallel \alpha \parallel J_j \rangle}{8\epsilon R^5}, \quad (9.23)$$

где  $\langle r^2 \rangle$  — средний квадрат радиуса  $4f$ -электрона для каждого иона,  $\langle J \parallel \alpha \parallel J \rangle$  — численный коэффициент Эллиотта и Стивенса, приведенный в табл. 20 (т. 2).

Написанные выше члены и члены более высоких порядков, возникающие за счет либо обменного, либо других мультиполь-

ных взаимодействий, представлены в форме спиновых операторов [8].

Члены в (9.20), (9.21) не изменяют знака при инверсии в пространстве или при обращении времени и тем самым существенно отличаются от взаимодействий, рассмотренных в § 2 и 3 настоящей главы. Они не вызывают эффекта первого порядка у ионов с крамерсовыми дублетами, а также в случае некрамерсовых дублетов, когда оба состояния имеют одинаковое распределение электрического заряда. Напротив, эффект первого порядка может появиться в случае некрамерсова дублета  $\Gamma_3$ , два состояния которого имеют электрические квадрупольные моменты противоположных знаков. Эффекты первого порядка могут возникнуть также у ионов с сильно вырожденными уровнями, такими, как триплеты  $\Gamma_4$ ,  $\Gamma_5$  или квартет  $\Gamma_8$  у ионов с кубической симметрией. Возможные примеры можно найти среди нитридов лантана и аналогичных соединений со структурой  $\text{NaCl}$ ; в  $\text{UO}_2$ ,  $\text{NpO}_2$  и сходных соединениях  $5f$ -группы со структурой  $\text{CaF}_2$ ; среди ионов  $3d$ -группы с незамороженным орбитальным угловым моментом, например  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{MgO}$ . В некоторых случаях почти вырожденного спектра, как, например, в этилсульфате церия с двумя близко лежащими дублетами, энергия квадруполь-квадрупольного взаимодействия может быть порядка расстояния между дублетами, что приведет к эффекту первого порядка [9].

Эффекты второго порядка могут возникнуть у ионов, нижними уровнями которых являются дублеты, но которые имеют довольно низко лежащие возбужденные уровни при условии, что (9.21) имеет матричные элементы между состояниями основного и возбужденного уровней. Возникающее при этом взаимодействие по форме подобно анизотропному обмену, вследствие чего трудно однозначно разделить оба взаимодействия [10]. На первый взгляд кажется возможным точно вычислить величину коэффициента  $A$  в выражении (9.21), но это трудно сделать как из-за отсутствия надежных данных о  $\langle r^2 \rangle$  для  $4f$ -ионов, так и вследствие эффектов экранирования (или антиэкранирования), обязанных промежуточным ионам.

Все спин-спиновые взаимодействия, рассмотренные до сих пор, появлялись вследствие электромагнитного взаимодействия между ионами. Сугихара [11] высказал предположение о возможности другого типа спин-спиновых взаимодействий, который возникает через «поле фононов», соответствующее их виртуальному излучению и поглощению. Когда связь между магнитными ионами и волнами решетки, или полем фононов, является квадрупольной по форме, «взаимодействие через виртуальные фононы» может походить на квадруполь-квадрупольное взаимодействие, и Макмагон и Силсби [12] показали, что для

пары ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{MgO}$  гамильтониан взаимодействия имеет ту же форму, что и выражение (9.21). Дальнейшее теоретическое рассмотрение взаимодействия через виртуальные фононы проведено Орбахом и Татики [13]<sup>1)</sup>.

Хотя выше мы рассматривали главным образом квадруполь-квадрупольное взаимодействие, в случае ионов (например,  $4f$ -,  $5f$ -групп) с большим неподавленным орбитальным моментом могут иметь место взаимодействия, затрагивающие другие мультипольные моменты (включая моменты нечетного порядка). Эти взаимодействия могут возникать как из «кулоновского» (см., например, [14]), так и из «обменного» взаимодействия [15, 16]. Экспериментальная проблема проведения различия между взаимодействиями, имеющими одинаковую форму в эффективном спиновом гамильтониане, но возникающими из разных источников (включая эффекты от виртуальных фононов), проиллюстрирована в работах [8, 17—19].

## § 5. Взаимодействие между парой одинаковых спинов

Общая задача магнитного резонанса в системе многих взаимодействующих частиц чрезвычайно сложна, она будет подробно обсуждаться в § 7—11. Здесь вначале мы рассмотрим намного более простую задачу о двух взаимодействующих ионах, которая отчасти помогает подойти к более общей проблеме. Кроме того, наблюдение спектров пар является прямым методом исследования природы спин-спинового взаимодействия и едва ли не единственным методом, с помощью которого можно получить о них количественную информацию. В этом параграфе мы рассмотрим изолированную пару одинаковых ионов, с эффективными спинами  $S_i = S_j = 1/2$  и с  $g$ -тензорами, главные значения и главные оси которых совпадают. Упростим далее задачу, предположив, что спин-спиновое взаимодействие имеет простую форму (9.10), главные оси которой совпадают с главными осями  $g$ -тензоров. Если система подвергается действию внешнего поля  $\mathbf{H}$ , направленного вдоль одной из главных осей (которую мы выберем за ось  $z$ ), соответствующий гамильтониан для пары ионов имеет вид

$$\mathcal{H} = g_z \beta H_z (S_{iz} + S_{jz}) + \mathcal{J}_x S_{ix} S_{jx} + \mathcal{J}_y S_{iy} S_{jy} + \mathcal{J}_z S_{iz} S_{jz}. \quad (9.24)$$

<sup>1)</sup> Общий вид оператора спин-спинового взаимодействия через поле фононов был установлен в следующих работах: Л. К. Аминов, Б. И. Кочелаев, ЖЭТФ, 42, 1303 (1962); Б. И. Кочелаев, статья в сб. «Парамагнитный резонанс», Изд-во Казанского университета, 1964. — Прим. ред.

Этому гамильтониану отвечает такая матрица энергии:

$$\begin{array}{l} |++\rangle \\ |+-\rangle \\ |-+\rangle \\ |--\rangle \end{array} \left[ \begin{array}{cccc} +G_z + \frac{1}{4} \mathcal{F}_z & 0 & 0 & \frac{1}{4} (\mathcal{F}_x - \mathcal{F}_y) \\ 0 & -\frac{1}{4} \mathcal{F}_z & \frac{1}{4} (\mathcal{F}_x + \mathcal{F}_y) & 0 \\ 0 & \frac{1}{4} (\mathcal{F}_x + \mathcal{F}_y) & -\frac{1}{4} \mathcal{F}_z & 0 \\ \frac{1}{4} (\mathcal{F}_x - \mathcal{F}_y) & 0 & 0 & -G_z + \frac{1}{4} \mathcal{F}_z \end{array} \right], \quad (9.25)$$

где  $G_z = g_z \beta H_z$ , а состояния выбраны так, что, например,  $|+-\rangle$  означает, что ион  $i$  находится в состоянии с  $S_{iz} = +1/2$ , а ион  $j$  с  $S_{jz} = -1/2$  и т. д. Состояния и уровни энергии приведены в табл. 9.1.

ТАБЛИЦА 9.1

**Нормированные состояния и уровни энергии пары одинаковых взаимодействующих ионов со спиновым гамильтонианом (9.24)**

Нормировочные коэффициенты определяются уравнением  $\operatorname{tg} 2\alpha = (\mathcal{F}_x - \mathcal{F}_y) / 4G_z$ .

<i>Симметричные состояния</i>	<i>Уровни энергии</i>
$\cos \alpha  ++\rangle + \sin \alpha  --\rangle$	$+\frac{1}{4} \mathcal{F}_z + \left\{ G_z^2 + \frac{1}{16} (\mathcal{F}_x - \mathcal{F}_y)^2 \right\}^{1/2}$
$\frac{1}{\sqrt{2}}  +-\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}  -+\rangle$	$-\frac{1}{4} \mathcal{F}_z + \frac{1}{4} (\mathcal{F}_x + \mathcal{F}_y)$
$\sin \alpha  ++\rangle - \cos \alpha  --\rangle$	$+\frac{1}{4} \mathcal{F}_z - \left\{ G_z^2 + \frac{1}{16} (\mathcal{F}_x - \mathcal{F}_y)^2 \right\}^{1/2}$
<i>Антисимметричное состояние</i>	<i>Уровень энергии</i>
$\frac{1}{\sqrt{2}}  +-\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}  -+\rangle$	$-\frac{1}{4} (\mathcal{F}_x + \mathcal{F}_y + \mathcal{F}_z)$

Из таблицы видно, что из четырех состояний двух ионов три состояния симметричны и одно антисимметрично; удобно рассматривать их как «триплетное» и «синглетное» состояния соответственно, хотя уровни триплета не являются вырожденными в нулевом магнитном поле, пока обменное взаимодействие не изотропно. Магнитные резонансные переходы разрешены только между состояниями, принадлежащими триpletу, и не разрешены переходы между синглетом и триpletом, поскольку гамильтониан возмущения симметричен относительно перестановки двух ионов, т. е.

$$\mathcal{H} = \beta \{ \mathbf{H}_1 \cdot \mathbf{g} \cdot (\mathbf{S}_i + \mathbf{S}_j) \}, \quad (9.26)$$

где  $\mathbf{H}_1$  — амплитуда осциллирующего магнитного поля, используемого для наблюдения резонансных переходов.

Разделение на симметричные и антисимметричные состояния предполагает, что систему можно рассматривать как имеющую два спектроскопических состояния: одно — триплетное с полным эффективным спином  $T = 1$ , другое — синглетное с полным спином  $T = 0$ . Корректность этого утверждения формально можно показать следующим образом.

Пусть  $T_x, T_y, T_z$  — компоненты полного эффективного спина системы вдоль каждой из трех главных осей, так что  $(S_{ix} + S_{jx}) = T_x$  и т. д. Тогда каждый член в обменном взаимодействии можно преобразовать следующим образом:

$$\mathcal{F}_x S_{ix} S_{jx} = \frac{1}{2} \mathcal{F}_x \{(S_{ix} + S_{jx})^2 - S_{ix}^2 - S_{jx}^2\} = \frac{1}{2} \mathcal{F}_x T_x^2 - \frac{1}{4} \mathcal{F}_x, \quad (9.27)$$

где мы воспользовались тем обстоятельством, что значения  $S_{ix}^2, S_{jx}^2$  и т. д. равны  $1/4$ ; аналогичные выражения справедливы для компонент  $y$  и  $z$ . Следовательно, гамильтониан можно записать в виде

$$\mathcal{H} = g_2 \beta H_z T_z + \frac{1}{2} (\mathcal{F}_x T_x^2 + \mathcal{F}_y T_y^2 + \mathcal{F}_z T_z^2) - \frac{1}{4} (\mathcal{F}_x + \mathcal{F}_y + \mathcal{F}_z). \quad (9.28)$$

Если мы теперь напишем

$$\mathcal{F}_x = \mathcal{F}'_x + \mathcal{F} \text{ и т. д., где } \mathcal{F} = \frac{1}{3} (\mathcal{F}_x + \mathcal{F}_y + \mathcal{F}_z), \quad (9.29)$$

то  $\mathcal{F}$  можно рассматривать как «изотропную» часть взаимодействия, а  $\mathcal{F}'$  — как анизотропную часть, для которой след равен нулю:

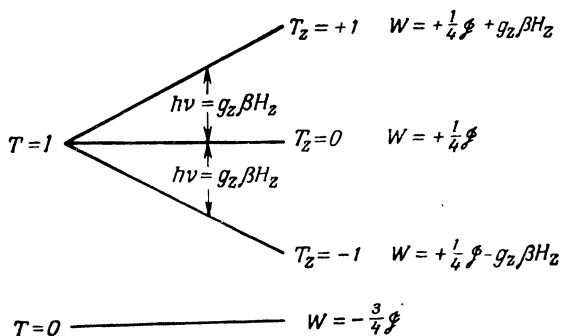
$$\mathcal{F}'_x + \mathcal{F}'_y + \mathcal{F}'_z = 0. \quad (9.30)$$

Тогда, поскольку  $T_x^2 + T_y^2 + T_z^2 = T(T+1)$ , гамильтониан принимает вид

$$\mathcal{H} = g_2 \beta H_z T_z + \frac{1}{2} (\mathcal{F}'_x T_x^2 + \mathcal{F}'_y T_y^2 + \mathcal{F}'_z T_z^2) + \frac{1}{2} \mathcal{F} \left\{ T(T+1) - \frac{3}{2} \right\}. \quad (9.31)$$

Для  $T$  разрешены значения  $T = 0$  — синглетный уровень с энергией  $-3\mathcal{F}/4$ , и  $T = 1$  — триплет, поведение которого совпадает с поведением спинового триплета, причем средняя энергия трех уровней равна  $+\mathcal{F}/4$ .

В случае изотропного обмена  $\mathcal{F}'_x = \mathcal{F}'_y = \mathcal{F}'_z = 0$  и второй член в (9.31) обращается в нуль. Все три уровня триплета имеют одинаковую энергию  $+\mathcal{F}/4$  в нулевом магнитном поле и при наложении поля являются эквидистантными с расстоя-



Фиг. 9.2. Уровни энергии и разрешенные переходы пары ионов со спинами  $S = 1/2$ , связанных изотропным обменным взаимодействием

$$\mathcal{H} = g_z \beta H_z (S_{iz} + S_{jz}) + \mathcal{F} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j).$$

нием  $g_z \beta H_z$  (фиг. 9.2). Возможные переходы между состояниями триплета определяются гамильтонианом взаимодействия с переменным полем

$$\mathcal{H} = \beta (\mathbf{H}_1 \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{T}), \quad (9.32)$$

полученным из (9.26) заменой  $\mathbf{T} = \mathbf{S}_i + \mathbf{S}_j$ . Как обычно, разрешены переходы типа  $\Delta T_z = \pm 1$ ; они имеют место при условии

$$h\nu = g_z \beta H_z. \quad (9.33)$$

Поскольку это условие не зависит от величины  $\mathcal{F}$ , изотропный обмен не влияет на спектр вплоть до температур, при которых  $kT \sim \mathcal{F}$ , когда интенсивность перестанет изменяться обратно пропорционально абсолютной температуре из-за расщепления на триплет и синглет. Если  $\mathcal{F} > 0$  и  $\mathcal{F} \gg g_z \beta H_z$ , энергии триплетных состояний лежат выше и их заселенности будут стремиться к нулю при достаточно низких температурах  $kT \ll \mathcal{F}$ , так что интенсивность спектра будет падать и в конце концов при достаточно низкой температуре он исчезает. Если  $\mathcal{F} < 0$ , то синглетное состояние имеет более высокую энергию, и оно станет незаселенным при достаточно низких температурах; при  $g_z \beta H_z \ll kT \ll \mathcal{F}$ , когда синглет будет полностью не заселен, интенсивность линии спектра при  $h\nu = g_z \beta H_z$  будет в  $4/3$  раза больше по сравнению с интенсивностью в отсутствие обменного взаимодействия. Таким образом, измерения интенсивности в области, где  $kT \sim \mathcal{F}$ , можно использовать для оценки величины  $\mathcal{F}$ .

Когда обменное взаимодействие содержит анизотропную компоненту, второй член в (9.31) не обращается в нуль и дает начальное расщепление триплета в нулевом поле, аналогичное расщеплению «тонкой структуры», рассмотренному в § 5 гл. 3.

Это расщепление обусловлено только анизотропной частью обмена и получается таким же, как и вытекающее из (3.25), если положить

$$D_x = \frac{\mathcal{F}'_x}{2} \quad \text{и т. д.} \quad (9.34)$$

Если  $g_z \beta H_z \gg \mathcal{F}'$ , то разрешены переходы только внутри триплета, для которых  $\Delta T_z = \pm 1$  и которые происходят (в первом приближении) при

$$h\nu = g_z \beta H_z \pm \frac{3}{4} \mathcal{F}'_z. \quad (9.35)$$

Следовательно, величину  $\mathcal{F}'_z$  можно найти из интервала между двумя резонансными линиями, отвечающими этим условиям; аналогичным образом значения  $\mathcal{F}'_x$  и  $\mathcal{F}'_y$  можно извлечь из измерений при внешнем магнитном поле вдоль осей  $x$ ,  $y$ . Если величина  $g_z \beta H_z$  сравнима с  $\mathcal{F}$ , то спектр усложняется, как показано в § 5 гл. 3, но значения  $\mathcal{F}'_x$ ,  $\mathcal{F}'_y$ ,  $\mathcal{F}'_z$  можно найти, если согласовать спектр с гамильтонианом (9.31). Величину изотропной части взаимодействия  $\mathcal{F}$  можно определить только из измерений интенсивности как функции температуры в интервале  $kT \sim \mathcal{F}$ , о котором говорилось выше. Таким образом, изотропная и анизотропная части спин-спинового взаимодействия приводят к существенно различным эффектам в спектре пары идентичных ионов.

#### *Спектр ацетата меди*

Спектр этого типа обнаружили в моногидрате ацетата меди,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Блини и Бауерс [20, 21], Абе и Шимада [22, 23]. Можно было ожидать, что у иона меди,  $3d^9$ ,  ${}^2D$  нижним уровнем является дублет, но наблюдаемый спектр описывался эффективным спином 1. Блини и Бауерс предположили, что ионы меди в этой соли образуют изолированные пары, позднее это подтвердили Ван Никерк и Шенинг [24], определяя структуру с помощью рентгеновских лучей; они показали, что расстояние медь — медь в паре составляет только 0,264 нм.

Параметры спектра триплета ацетата меди и спектра

Вещество	Эффективный спин	Температура, К	$g_x$	$g_y$	$g_z$
$\text{Cu}_2\text{Ac}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$T = 1$	90	2,08 (3)	2,08 (3)	2,42 (3)
	$T = 1$	300	2,053 (5)	2,093 (5)	2,344 (10)
$\text{ZnCuAc}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$S = 1/2$	77	2,052 (7)	2,082 (7)	2,344 (5)



Константы спектра триплета в ацетате меди и спектра дублета в ацетате меди с внедренным цинком приведены в табл. 9.2. Константы «тонкой структуры»  $D$ ,  $E$  являются обычными параметрами спектра спина 1 [уравнение (3.26)] и связаны с анизотропной частью рассмотренного выше обменного взаимодействия соотношениями

$$D = \frac{3\mathcal{F}'_z}{4}, \quad E = \frac{1}{4}(\mathcal{F}'_x - \mathcal{F}'_y). \quad (9.36)$$

Интенсивность спектра триплета проходит через максимум и быстро спадает до нуля при температурах ниже 90 К. На основе этих изменений интенсивности для расщепления синглет — триплет, равного  $\mathcal{F}$ , была получена величина  $(260 \pm \pm 50)$  см<sup>-1</sup>. Более точное значение  $(310 \pm 15)$  см<sup>-1</sup> найдено из измерений восприимчивости (фиг. 9.3). Таким образом, анизотропная часть обменного взаимодействия (измеряемая параметрами  $D$ ,  $E$ ) очень мала по сравнению с изотропной частью.

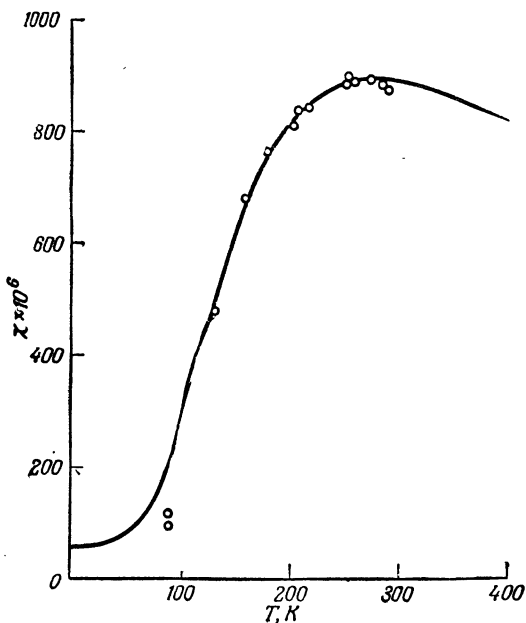
Значения  $g$ -фактора у Абе и Шимада (несколько более точные, чем у Блини и Бауерса) в случае триплетного состояния очень близки к значениям для изолированных ионов меди в парах медь — цинк, полученным Кокошка, Алленом и Гордоном [25] для ацетата меди с внедренным цинком. Этот факт согласуется с теоретическим рассмотрением [21], в котором предполагается, что на ионы меди действует обычное кристаллическое поле и обменное взаимодействие  $\mathcal{F}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)$ , изотропное для истинных спинов. Если принять, что на ионы действуют одинаковые тетрагональные кристаллические поля, то обменное взаимодействие между эффективными спинами становится анизотропным при учете спин-орбитальной связи. Его величину можно выразить через  $g$ -факторы:

$$D_{\text{обм}} = \frac{3\mathcal{F}'_z}{4} = \frac{1}{8} \mathcal{F} \left\{ \frac{1}{4} (g_z - 2)^2 - (g_{\perp} - 2)^2 \right\}. \quad (9.37)$$

ТАБЛИЦА 9.2

дублета в ацетате меди с внедренным цинком

$ D $ , см <sup>-1</sup>	$E$ , см <sup>-1</sup>	$A_x$ , см <sup>-1</sup>	$A_y$ , см <sup>-1</sup>	$A_z$ , см <sup>-1</sup>	Литература
0,34 (3)	0,010 (5)	< 0,001	< 0,001	0,008	[21]
0,345 (5)	0,005 (3)				[23]
—	—	< 0,0018	< 0,0023	0,0147 (6)	[25]



Фиг. 9.3. Восприимчивость моногидрата ацетата меди (в г·моль меди). Сплошной линией изображена функция

$$\chi = \frac{4C}{T(3 + \exp(\mathcal{F}/kT))} + \alpha,$$

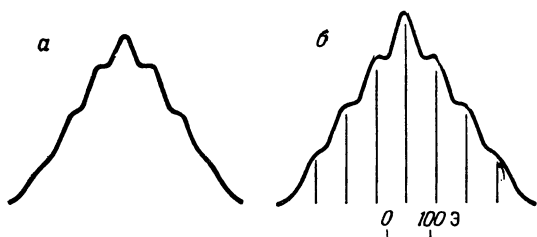
где  $C$  — константа Кюри, а  $\alpha$  — восприимчивость, не зависящая от температуры. Экспериментальные точки взяты из работы [26].

Если принять  $\mathcal{F} = 310 \text{ см}^{-1}$ ,  $g_z = 2,344$ ,  $g_{\perp} = 2,073$  (среднее значение  $g_x$ ,  $g_y$ ), то получим  $D_{\text{обм}} = +0,95 \text{ см}^{-1}$ , а в предположении тетрагональной симметрии  $E = 0$ .

Дополнительный вклад в  $D$  возникает за счет магнитного диполь-дипольного взаимодействия между двумя ионами меди, и для модели точечных диполей он равен

$$D_{\text{дип}} = - \frac{(2g_z^2 + g_{\perp}^2)\beta^2}{2r^3}. \quad (9.38)$$

Подставляя в эту формулу межионное расстояние  $r = 0,264 \text{ нм}$  и измеренные значения  $g_z$ ,  $g_{\perp}$ , получаем  $D_{\text{дип}} = -0,19 \text{ см}^{-1}$ , следовательно, суммарная рассчитанная величина равна  $D_{\text{дип}} + D_{\text{обм}} = +0,76 \text{ см}^{-1}$ . Эта величина более чем вдвое превышает измеренное значение. Расхождение, вероятнее всего, вызвано использованием значения  $\mathcal{F} = 310 \text{ см}^{-1}$  в выражении (9.37). Это величина, найденная из интервала триплет — синглет, характеризует обменное взаимодействие между двумя



Фиг. 9.4. Сверхтонкая структура связанной пары ионов- $\text{Cu}^{2+}$  в ацетате меди,  $\text{Cu}_2\text{Ac}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

*a* — осциллограмма, показывающая сверхтонкую структуру для случая, когда магнитное поле параллельно оси  $z$ ; *b* — рассчитанная сверхтонкая структура. Предполагается, что кривая имеет гауссову форму и полуширину на половине интенсивности 35 Э [21].

ионами меди, которые находятся в основном орбитальном состоянии, возникающем в тетрагональном кристаллическом поле. Легко показать [21], что расщепление триплета зависит от обменного взаимодействия между ионами меди, один из которых находится в основном, а другой в возбужденном орбитальном состоянии; в нашем случае имеются две возбужденные орбитали, которые имеют матричные элементы с основной орбитой через спин-орбитальную связь. Если допустить, что обменное взаимодействие, вовлекающее разные возбужденные орбитали, имеет различную величину, то получим следующую формулу:

$$D_{\text{обм}} = \frac{1}{8} \left\{ \frac{1}{4} \mathcal{F}_1 (g_z - 2)^2 - \mathcal{F}_2 (g_{\perp} - 2)^2 \right\}. \quad (9.39)$$

Поскольку нет никаких оснований для оценок величин  $\mathcal{F}_1$ ,  $\mathcal{F}_2$ , разумное сравнение с экспериментом (в котором не был определен знак  $D$ ) невозможно.

Когда внешнее магнитное поле направлено вдоль оси  $z$ , наблюдается частично разрешенная сверхтонкая структура (фиг. 9.4). Линия электронного перехода расщепляется на компоненты, смещенные относительно центра на величину  $\frac{1}{2}A(m_i + m_j)$ , где  $A$  — параметр сверхтонкого взаимодействия для изолированного иона меди, а  $m_i$ ,  $m_j$  — ядерные магнитные квантовые числа двух ионов, образующих пару. Так как  $I_i = I_j = \frac{3}{2}$ , то сумма  $m_i + m_j$  может иметь все целые значения от  $+3$  до  $-3$ , причем промежуточные значения можно получить несколькими способами; в результате возникает совокупность из 7 равноотстоящих линий с относительными интенсивностями  $1:2:3:4:3:2:1$ . Наблюдаемая форма кривой сравнивается с теоретической на фиг. 9.4. Величины  $A_x$ ,  $A_y$ ,  $A_z$  приведенные в первом столбце табл. 9.2 для спектра триплета, характеризуют интервал между последовательными линиями и составляют почти половину значения соответствующих величин

третьего столбца, который относится к изолированному иону. Множитель  $1/2$  появляется потому, что мы имеем дело с двумя одинаковыми ионами, для которых сверхтонкое взаимодействие намного меньше сильного обменного взаимодействия, так что мы должны проецировать вектор спина каждого иона на направление полного спина  $\mathbf{T}$ . Множитель равен  $1/2$ , если оба иона имеют одинаковые значения  $S$ . Это можно непосредственно понять из векторной модели, в которой  $\mathbf{S}_i$ ,  $\mathbf{S}_j$  прецессируют вокруг направления полного спина  $\mathbf{T}$ .

### § 6. Взаимодействие между двумя неодинаковыми ионами

В предыдущем параграфе при обсуждении уровней энергии и спектра пары взаимодействующих ионов с эффективными спинами  $S=1/2$  мы ограничились случаем одинаковых ионов. Рассмотрим теперь пару неодинаковых ионов также со спинами  $S=1/2$ . Для простоты примем, что главные оси двух  $g$ -тензоров совпадают, а главные значения различны. Сначала допустим, что спин-спиновое взаимодействие анизотропно и описывается выражением, аналогичным (9.24). Если внешнее магнитное поле  $H_z$  приложено вдоль направления  $z$  (главной оси обоих  $g$ -тензоров и тензора взаимодействий), гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = \beta H_z (g_{iz} S_{iz} + g_{jz} S_{jz}) + \mathcal{F}_x S_{ix} S_{jx} + \mathcal{F}_y S_{iy} S_{jy} + \mathcal{F}_z S_{iz} S_{jz}. \quad (9.40)$$

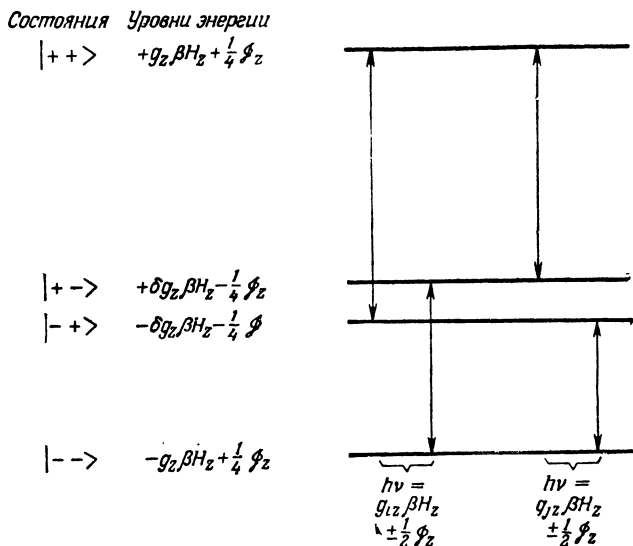
Матрица энергии аналогична приведенной в (9.25), и если принять, что

$$g_z = \frac{1}{2} (g_{iz} + g_{jz}), \quad \delta g_z = \frac{1}{2} (g_{iz} - g_{jz}),$$

то получим

$$\begin{array}{l} | + + \rangle \\ | + - \rangle \\ | - + \rangle \\ | - - \rangle \end{array} \left| \begin{array}{cccc} +g_z \beta H_z + \frac{1}{4} \mathcal{F}_z & 0 & 0 & \frac{1}{4} (\mathcal{F}_x - \mathcal{F}_y) \\ 0 & +\delta g_z \beta H_z - \frac{1}{4} \mathcal{F}_z & \frac{1}{4} (\mathcal{F}_x + \mathcal{F}_y) & 0 \\ 0 & \frac{1}{4} (\mathcal{F}_x + \mathcal{F}_y) & -\delta g_z \beta H_z - \frac{1}{4} \mathcal{F}_z & 0 \\ \frac{1}{4} (\mathcal{F}_x - \mathcal{F}_y) & 0 & 0 & -g_z \beta H_z + \frac{1}{4} \mathcal{F}_z \end{array} \right|, \quad (9.41)$$

где обозначение состояний  $| + - \rangle$  и т. д. такое же, как и в (9.25). Важное различие между выражениями (9.41) и (9.25) заключается в том, что диагональные матричные элементы для состояний  $| + - \rangle$  и  $| - + \rangle$  теперь неодинаковы, и этот факт оказывается наиболее существенным тогда, когда разность зее-



Фиг. 9.5. Приближенные состояния и уровни энергии пары неодинаковых ионов, для которых разность в зеемановской энергии  $(g_{1z} - g_{2z})\beta H_z = 2\delta g_z\beta H_z$  велика по сравнению с энергией спин-спинового взаимодействия  $\frac{1}{4}(\mathcal{F}_x + \mathcal{F}_y)$ .

Разрешены переходы (в первом приближении), при которых  $z$ -компонента одного из спинов изменяет знак вследствие совместного действия внешнего поля и постоянной компоненты  $\mathcal{F}_z$  взаимодействия с другим спином.

мановских энергий  $\delta g_z\beta H_z$  велика по сравнению с взаимодействием между двумя ионами, которое фигурирует в недиагональных матричных элементах между этими двумя состояниями. Для простоты рассмотрим сначала случай, когда это неравенство удовлетворяется, так что можно использовать первый порядок теории возмущений и пренебречь недиагональными членами. Состояния и уровни энергии в этом приближении показаны на фиг. 9.5; разрешены только те переходы, при которых  $z$ -компонента спина одного из ионов изменяет знак; они происходят на частотах, соответствующих

$$h\nu = g_{1z}\beta H_z \pm \frac{1}{2} \mathcal{F}_z, \quad h\nu = g_{2z}\beta H_z \pm \frac{1}{2} \mathcal{F}_z. \quad (9.42)$$

Этот спектр состоит из двух дублетов, их центры находятся в точках, в которых наблюдались бы переходы иона  $i$  и иона  $j$  в отсутствие взаимодействий. Расстояние между компонентами в каждом дублете просто равно  $\mathcal{F}_z$ , и важное различие между этим правилом интервалов и условием (9.35) заключается в том, что интервал в случае одинаковых ионов зависит только

от анизотропной части  $\mathcal{F}'$  обменного взаимодействия, а в случае неодинаковых ионов [соотношение (9.42)] он равен компоненте  $\mathcal{F}_z$  полного взаимодействия. Очевидно, что аналогичные измерения в магнитном поле, направленном вдоль осей  $x$ ,  $y$ , дадут величины  $\mathcal{F}_x$ ,  $\mathcal{F}_y$ .

Теперь снимем ограничение, которое состояло в том, что спин-спиновое взаимодействие мало по сравнению с разностью зеемановских энергий, и рассмотрим общий случай. Уменьшим число параметров задачи, считая взаимодействие простым изотропным, так что  $\mathcal{F}_x = \mathcal{F}_y = \mathcal{F}_z = \mathcal{F}$ . Благодаря этому мы можем выразить уровни энергии через один параметр  $x = \frac{1}{4} \mathcal{F} / (\delta g_z \beta H_z)$  и изучить спектр как функцию параметра  $x$ , который может изменяться от нуля (отсутствие взаимодействий) до очень больших значений (сильное взаимодействие). Состояние и уровни энергии приведены в табл. 9.3.

ТАБЛИЦА 9.3

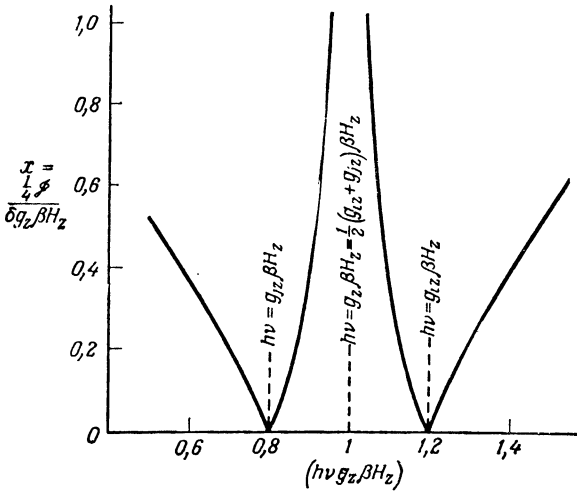
Состояния и уровни энергии пары неодинаковых (разные  $g$ -факторы) ионов со спином  $S = 1/2$  в случае изотропного обменного взаимодействия

$$\operatorname{tg} 2\alpha = 2x = \frac{1}{2} \mathcal{F} / (\delta g_z \beta H_z)$$

Состояния	Уровни энергии
a) $ ++\rangle$	$+g_z \beta H_z + (\delta g_z \beta H_z) x$
b) $\cos \alpha  +-\rangle + \sin \alpha  --\rangle$	$(\delta g_z \beta H_z) \{-x + (1 + 4x^2)^{1/2}\}$
c) $\sin \alpha  +-\rangle - \cos \alpha  --\rangle$	$(\delta g_z \beta H_z) \{-x - (1 + 4x^2)^{1/2}\}$
d) $ --\rangle$	$-g_z \beta H_z + (\delta g_z \beta H_z) x$

Когда  $x=0$  (нет взаимодействий), разрешены переходы  $a \leftrightarrow c$ ,  $b \leftrightarrow d$  (оба они наблюдаются при  $h\nu = g_{iz} \beta H_z$ ), а также переходы  $a \leftrightarrow b$ ,  $c \leftrightarrow d$ , которые происходят при  $h\nu = g_{jz} \beta H_z$ ; это, конечно, случай двух изолированных ионов с различными значениями  $g_z$ . При малых  $x$  разрешенные переходы образуют два дублета, причем интервал между компонентами в каждом дублете в первом приближении равен  $\mathcal{F}$ . Эта ситуация уже рассмотрена ранее в данном параграфе, где было показано в более общем виде, что если взаимодействие анизотропно, расстояние между линиями дублета равно  $\mathcal{F}_z$  (в нашем случае  $\mathcal{F}$ ), если внешнее поле приложено вдоль оси  $z$ .

С возрастанием  $x$  интенсивности двух переходов  $a \leftrightarrow c$ ,  $c \leftrightarrow d$ , которые имеют разные частоты (фиг. 9.6), постепенно



Фиг. 9.6. Спектр пары неодинаковых ионов, связанных изотропным обменным взаимодействием, описываемый гамильтонианом ( $S_i = S_j = 1/2$ )

$$\mathcal{H} = \beta H_z (g_{iz} S_{iz} + g_{jz} S_{jz}) + \mathcal{J} (S_i \cdot S_j).$$

Состояния и уровни энергии приведены в табл. 9.3 и выражены через параметр  $x = \frac{1}{4} \mathcal{J} / (\delta g_z \beta H_z)$ . При  $x=0$  (нет взаимодействий) переходы происходят при  $h\nu = g_{iz} \beta H_z$ ,  $h\nu = g_{jz} \beta H_z$  и соответствуют изолированным ионам. С возрастанием  $x$  крайние переходы расходятся (и становятся постепенно слабее), внутренние переходы сходятся к средней частоте  $h\nu = g_z \beta H_z = \frac{1}{2} (g_{iz} + g_{jz}) \beta H_z$  (и становятся сильнее). Диаграмма построена для  $\delta g_z / g_z = 0,2$ .

убывают, в то время как интенсивности переходов  $a \leftrightarrow b$ ,  $b \leftrightarrow d$ , частоты которых сходятся к точке

$$h\nu = g_z \beta H_z = \frac{1}{2} (g_{iz} + g_{jz}) \beta H_z,$$

значительно увеличиваются. При очень больших  $x$  только эти два последних перехода имеют заметную интенсивность и частоты их близки к частоте, которая является средней между частотами изолированных ионов. Когда  $x$  стремится к бесконечности, величина  $\alpha$  приближается к  $\pi/4$ , и уровни энергии можно разбить на триплет  $a, b, d$ , состояния которого симметричны, и синглет  $c$  с антисимметричным состоянием. Все это напоминает случай, рассмотренный в § 4 данной главы. Там переходы были разрешены только внутри триплетта, а здесь переходы между триплетом и синглетом также разрешены при малых  $x$ , но становятся все более запрещенными при  $x \rightarrow \infty$ .

Существенное различие между матрицами энергии (9.25) и (9.41) заключается в том, что в первой матрице диагональные элементы для состояний  $|+\_-\rangle$  и  $|-\_+\rangle$  одинаковы, а во вто-

рой они различны. В первом случае недиагональные элементы вызывают расщепление в первом порядке, а во втором дают эффект первого порядка при условии, что они того же порядка, что и разность между диагональными элементами. Эти ситуацию физически можно интерпретировать следующим образом. Идентичные ионы прецессируют во внешнем магнитном поле с одинаковыми скоростями. При наличии спин-спинового взаимодействия каждый ион испытывает дополнительное воздействие поля, создаваемого другим ионом, которое имеет две компоненты — постоянную и осциллирующую. (В частном случае магнитного дипольного взаимодействия этим полем является как раз локальное магнитное поле от другого иона.) В случае идентичных ионов осциллирующая компонента имеет необходимую частоту для того, чтобы вызвать переворачивание спина; таким образом, возникает дополнительное взаимодействие за счет резонансного эффекта, при котором ион «*i*» переходит из положения «вверх» в положение «вниз», тогда как ион «*j*», наоборот, из положения «вниз» — в положение «вверх». При этом происходит обмен квантом энергии между ионами, но не изменяется полная зеемановская энергия пары во внешнем поле.

Неодинаковые ионы прецессируют во внешнем магнитном поле с различными угловыми скоростями, и резонансные эффекты отсутствуют, если взаимодействие между ними мало по сравнению с разностью скоростей прецессии. Если, напротив, взаимодействие велико и имеет место обратное неравенство, то частота переворачивания спинов из-за «флип-флоп»-процессов по порядку составляет  $\frac{1}{4}(\mathcal{F}_x + \mathcal{F}_y)/h$ , т. е. больше разности частот прецессии во внешнем поле. Поэтому поле действует только как среднее от полей двух ионов, и линия спектра наблюдается на частоте  $\frac{1}{2}(g_{iz} + g_{jz})\beta H_z = g_z\beta H_z$ , а не на частотах отдельных ионов  $g_{iz}\beta H_z$ ,  $g_{jz}\beta H_z$  или вблизи них.

На фиг. 9.6 показано, как меняется положение линий, когда отношение величин спин-спинового взаимодействия и  $\delta g_z\beta H_z$  изменяются от одного экстремального значения к другому. В действительности величина спин-спинового взаимодействия для данной системы фиксирована, но мы можем получить вариацию  $x = \frac{1}{4}\mathcal{F}/(\delta g_z\beta H_z)$ , если производить измерения в различных магнитных полях, т. е. при различных частотах. Об эффекте такого рода для двух типов ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в сульфате меди,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , сообщили Бегьюли и Гриффитс [27] и Прайс [28]; это было первым прямым наблюдением эффектов обмена в парамагнитном резонансе. При низких частотах ( $\sim 10^{10}$  Гц) наблюдалась только одна резонансная линия, но при высоких частотах ( $4 \cdot 10^{10}$ — $6 \cdot 10^{10}$  Гц) были разрешены две линии [29, 30]. У обоих ионов  $\text{Cu}^{2+}$   $g$ -тензоры одинаковы, но



главные оси ориентированы различно, так что это явление можно изучать также в зависимости от  $\delta g$ , если менять ориентацию магнитного поля относительно кристаллических осей.

Хотя выше мы рассмотрели случай пары ионов, которые различались главными значениями своих  $g$ -факторов, различие между «одинаковыми» и «неодинаковыми» ионами может иметь более общий характер. Два иона могут различаться сверхтонкой структурой, так как их ядра являются изотопами одного и того же элемента (см., например, [31]). Если эффективные спины ионов  $S > 1/2$ , то они могут обладать «тонкой структурой» с различно ориентированными главными осями, как, например, в хромовых квасцах. Весьма существенно, имеют ли два состояния в матрице энергии пары ионов одинаковую энергию в отсутствие спин-спинового взаимодействия или же их энергии различаются на величину, большую по сравнению со спин-спиновым взаимодействием. В последнем случае нам следует учитывать только диагональные компоненты взаимодействия; в первом случае могут играть важную роль и недиагональные компоненты. В простых примерах, рассмотренных в этом и предыдущем параграфах, каждая линия спектра в результате взаимодействия превращалась в дублет, причем для неодинаковых ионов со слабым взаимодействием интервал между компонентами дублета (в магнитном поле вдоль оси  $z$ ) равен  $\mathcal{F}_z$ , а для одинаковых ионов соответствующее расстояние равно

$$\mathcal{F}_z - \frac{1}{2}(\mathcal{F}_x + \mathcal{F}_y) = \mathcal{F}'_z - \frac{1}{2}(\mathcal{F}'_x + \mathcal{F}'_y) = \frac{3}{2}\mathcal{F}'_z, \quad (9.43)$$

где мы использовали условие  $\mathcal{F}'_x + \mathcal{F}'_y + \mathcal{F}'_z = 0$ , справедливое в случае анизотропного взаимодействия. Мы вновь встретимся с этими двумя величинами в последующих параграфах, касающихся уширения линий.

В заключение следует отметить, что если тензор взаимодействий содержит недиагональные члены типа  $S_{ix}S_{jz}$  и т. д. (они, вообще говоря, присутствуют при магнитном дипольном взаимодействии), то переходы между состояниями «триплета» и «синглета» не запрещены независимо от того, состоит ли пара из одинаковых или неодинаковых ионов.

### § 7. Уширение линий за счет спин-спиновых взаимодействий

В предыдущих параграфах мы рассматривали изолированную пару магнитных ионов, но в парамагнитной соли каждый ион окружен некоторым числом других ионов, находящихся на

разных расстояниях от него. Взаимодействие каждой пары зависит от расстояния между ионами и от углов, которые образуют радиус-векторы, соединяющие их центры, с кристаллическими осями; при косвенном обмене оно может зависеть также от расположения диамагнитных ионов, находящихся между ними. Это взаимодействие приводит к тому, что резонансная линия смещается из положения, соответствующего отдельному иону, на величину, зависящую от силы взаимодействия, а ее интенсивность при данном смещении зависит от числа пар с заданной величиной взаимодействия. Если рассматривать последовательно пары ионов в кристалле со все увеличивающимися расстояниями, то мы вправе ожидать, что их взаимодействие будет уменьшаться по величине, а число таких пар увеличиваться. Следовательно, линии, смещенные на малую величину, будут иметь большую интенсивность, тогда как линии, смещенные на большое расстояние, будут иметь меньшую интенсивность. При малом числе ионов кривая поглощения может обнаруживать некоторую структуру, но в кристалле обычных размеров число взаимодействующих ионов так велико, что следует ожидать появления широкой кривой поглощения без структуры. Исключение составляет случай, когда взаимодействие одного иона с двумя или тремя ближайшими соседями намного больше его взаимодействия с другими соседями. Одним из таких примеров служит ацетат меди (§ 5 настоящей главы), в котором пара ионов сильно связана обменным взаимодействием; менее яркий пример представляет этилсульфат неодима (фиг. 9.9), где взаимодействие (в основном магнитной дипольной природы) с двумя ближайшими соседями преобладает в достаточной мере для того, чтобы достигалось разрешение структуры кривой поглощения, тогда как более удаленные соседи дают только уширение линии.

Полный гамильтониан для группы взаимодействующих ионов состоит а) из набора одночастичных спиновых гамильтонианов  $\mathcal{H}_i$ , просуммированных по всем ионам; б) из набора гамильтонианов взаимодействий каждой пары ионов  $\mathcal{H}_{ij}$ , просуммированных по всем парам. Формально это можно записать в виде

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_i + \sum_{j > i} \mathcal{H}_{ij}, \quad (9.44)$$

где неравенство  $j > i$  под знаком суммы означает, что каждая пара должна входить лишь один раз. Точная диагонализация такого гамильтониана, которая позволила бы получить все собственные значения и, следовательно, детали ширины и формы кривой поглощения, очевидно, невозможна. Другой подход, впервые предложенный Валлером [32], основан на методе «мо-

ментов». В этом случае рассматривают  $n$ -й момент линии поглощения

$$\langle (\Delta\nu)^n \rangle = \frac{\int (\nu - \nu_0)^n f(\nu) d\nu}{\int f(\nu) d\nu} = \int (\nu - \nu_0)^n f(\nu) d\nu, \quad (9.45)$$

где  $f(\nu)$  — значение «фактора формы» на частоте  $\nu$  (§ 3 гл. 2), который нормирован так, что  $\int f(\nu) d\nu = 1$ , если интеграл берется по всем частотам,  $\nu_0$  — частота, на которой наблюдалась бы линия в отсутствие всяких взаимодействий. Если кривая поглощения (точнее, фактор формы) симметрична относительно этой частоты  $\nu_0$ , то очевидно, что все нечетные моменты (включая первый,  $n=1$ ) будут равны нулю, так что необходимо учитывать лишь четные моменты. В принципе эти моменты дают косвенную информацию о форме линии, которая тем точнее, чем большее число моментов известно. Эти моменты можно вычислить и без точной диагонализации полной матрицы, соответствующей выражению (9.44), однако вычисления моментов высших порядков слишком трудоемки. Практически легко находится только второй момент  $\langle \Delta\nu^2 \rangle$ , а четвертый момент  $\langle \Delta\nu^4 \rangle$  вычислен лишь в нескольких специальных случаях. Это не составляет серьезного затруднения при сравнении с экспериментом, так как моменты высших порядков определяются по измеренной кривой поглощения очень неточно, ибо основной вклад дают далекие крылья, где поглощение мало и его трудно измерить. Теоретические же расчеты можно проводить только тогда, когда известна зависимость взаимодействия от расстояния; это условие выполняется в кристаллах с известной структурой, если мы имеем дело только с магнитными дипольными взаимодействиями, однако оно редко выполняется, если возможно обменное и другие виды взаимодействия.

Подробно вопрос о дипольном уширении (с учетом эффектов изотропного обмена) рассматривается в работе Ван Флека [33]. Мы кратко изложим его, используя терминологию, принятую в этой главе. Начнем с обсуждения системы идентичных спинов без тонкой и сверхтонкой структуры, помещенных во внешнее магнитное поле, направление которого мы выберем за ось  $z$  декартовой системы координат. В этом случае гамильтониан (9.44) будет иметь вид

$$\mathcal{H} = g\beta H \sum_i S_{iz} + \sum_{i>j} (S_i \cdot \mathcal{J}_{ij} \cdot S_j), \quad (9.46)$$

где второе слагаемое учитывает все взаимодействия, которые линейны по спиновым переменным и которые могут быть запи-

саны в тензорной форме. Его можно представить в виде (для удобства опускаем индексы  $i, j$  у  $\mathcal{F}$ )

$$\begin{aligned}
 (\mathbf{S}_i \cdot \mathcal{F} \cdot \mathbf{S}_j) = & \mathcal{F} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) + \mathcal{F}'_{xx} S_{ix} S_{jx} + \mathcal{F}'_{yy} S_{iy} S_{jy} + \mathcal{F}'_{zz} S_{iz} S_{jz} + \\
 & + \mathcal{F}'_{xy} S_{ix} S_{jy} + \mathcal{F}'_{yx} S_{iy} S_{jx} + \\
 & + \mathcal{F}'_{yz} S_{iy} S_{jz} + \mathcal{F}'_{zy} S_{iz} S_{jy} + \\
 & + \mathcal{F}'_{zx} S_{iz} S_{jx} + \mathcal{F}'_{xz} S_{ix} S_{jz}. \quad (9.47)
 \end{aligned}$$

Здесь первое слагаемое описывает изотропное обменное взаимодействие, тогда как остальные — «анизотропный» обмен, причем

$$\mathcal{F}'_{xx} + \mathcal{F}'_{yy} + \mathcal{F}'_{zz} = 0. \quad (9.48)$$

Это разделение аналогично проведенному в § 5 настоящей главы, хотя там было принято, что взаимодействие можно свести к простой форме выражения (9.24). Здесь ось  $z$  выбрана вдоль направления внешнего магнитного поля, причем необязательно, чтобы это направление было главной осью тензора взаимодействий или чтобы этот тензор был симметричным. Соотношение (9.48) справедливо для любой системы координат и обращает в нуль след анизотропного тензора; коэффициент  $\mathcal{F}$  в изотропном обменном взаимодействии  $\mathcal{F}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)$  не зависит от выбора осей.

Из гамильтониана (9.47) мы выберем теперь те слагаемые, которые сохраняют постоянной полную  $z$ -компоненту спина ( $S_{iz} + S_{jz}$ ). Для любой заданной пары имеем

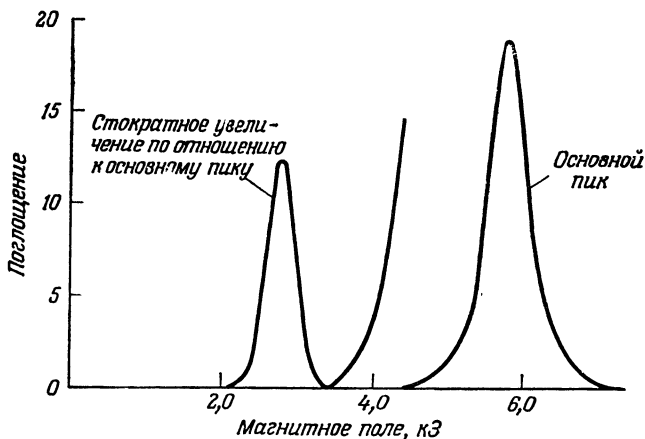
$$\begin{aligned}
 \mathcal{F}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) + \mathcal{F}'_{zz} S_{iz} S_{jz} + \frac{1}{2}(\mathcal{F}'_{xx} + \mathcal{F}'_{yy})(S_{ix} S_{jx} + S_{iy} S_{jy}) = \\
 = \left( \mathcal{F} - \frac{1}{2} \mathcal{F}'_{zz} \right) (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) + \frac{3\mathcal{F}'_{zz}}{2} S_{iz} S_{jz}, \quad (9.49)
 \end{aligned}$$

где мы воспользовались равенством (9.48). Причину, по которой мы выбираем эти члены, легко понять, если рассмотреть матрицу энергии пары одинаковых ионов. Гамильтониан, включающий зеемановскую энергию и «усеченный» гамильтониан (9.49), имеет вид

$$\mathcal{H} = g\beta H (S_{iz} + S_{jz}) + \left( \mathcal{F} - \frac{1}{2} \mathcal{F}'_{zz} \right) (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) + \frac{3\mathcal{F}'_{zz}}{2} S_{iz} S_{jz}, \quad (9.50)$$

и если за базисные состояния (§ 5 настоящей главы) принять состояния

$$|++\rangle, \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle \pm |-+\rangle), \quad |--\rangle,$$



Фиг. 9.7. Спектр концентрированного кобальт-аммониевого сульфата при 20 К и  $\tilde{\nu} = 0,84 \text{ см}^{-1}$ ; магнитное поле направлено вдоль оси  $K_2$ .

Линия, наблюдаемая при половинном значении поля, показана в масштабе, в 100 раз превышающем масштаб основной линии (ее высота составляет 0,6% высоты основной линии). Форма линии показывает, что имеется значительное обменное сужение [34].

то матрица энергии будет диагональной. Разрешены все переходы, для которых  $\Delta M = \pm 1$ , где  $M = S_{iz} + S_{jz}$  есть полная  $z$ -компонента спина, и происходят они на частоте вблизи  $\nu = g\beta H/h$  при условии, что  $\mathcal{F}'_{zz} \ll g\beta H$ . Все опущенные части гамильтониана взаимодействий — это недиагональные члены; перемешивая основные состояния, они разрешают переходы типа  $\Delta M = 0, \pm 2$ , наблюдающиеся вблизи  $h\nu = 0$ ,  $h\nu = 2g\beta H$ . При рассмотрении большого числа взаимодействующих одинаковых ионов, для которых усеченный гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = g\beta H \sum_i S_{iz} + \sum_{i>j} \left\{ \left( \mathcal{F} - \frac{1}{2} \mathcal{F}'_{zz} \right) (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) + \frac{3\mathcal{F}'_{zz}}{2} S_{iz} S_{jz} \right\}, \quad (9.51)$$

проекция спина на ось  $z$   $M = \sum_i S_{iz}$  является интегралом движения, и поэтому разрешены переходы типа  $\Delta M = \pm 1$ ; происходят они вблизи  $h\nu = g\beta H$ . Часть взаимодействия, опущенная в усеченном гамильтониане (9.51), имеет матричные элементы с  $\Delta M = \pm 1, \pm 2$  и делает переходы  $\Delta M = 0, \pm 2, \pm 3$  слабо разрешенными (переходы с большими значениями  $\Delta M$  тоже имеют место, но их интенсивность быстро уменьшается с увеличением  $\Delta M$ ). Дополнительная линия вблизи  $h\nu = 0$  соответствует нерезонансному поглощению, обусловленному спин-спиновой релаксацией, которое наблюдается на частотах порядка  $\mathcal{F}'/h$ ; линия при  $h\nu = 2g\beta H$  наблюдалась экспериментально (фиг. 9.7) Блини

и Ингремом [34] в соли кобальта, где эффективный спин иона  $\text{Co}^{2+}$   $S = 1/2$ , и такая линия не может соответствовать одноионному переходу.

Теперь перейдем к вычислению второго момента линии поглощения с центром на частоте  $\nu_0$ , для которой фактор формы на частоте  $\nu$  имеет величину  $f(\nu)$ . Так как можно написать

$$\nu = \nu_0 + (\nu - \nu_0),$$

то

$$\nu^2 = \nu_0^2 + 2\nu_0(\nu - \nu_0) + (\nu - \nu_0)^2$$

и

$$\int \nu^2 f(\nu) d\nu = \int \nu_0^2 f(\nu) d\nu + \int 2\nu_0(\nu - \nu_0) f(\nu) d\nu + \int (\nu - \nu_0)^2 f(\nu) d\nu.$$

Если форма линии симметрична относительно  $\nu_0$ , то второй член справа обращается в нуль, и поскольку  $\nu_0$  является константой, а  $\int f(\nu) d\nu = 1$ , мы имеем

$$\langle \nu^2 \rangle = \nu_0^2 + \langle \Delta \nu^2 \rangle. \quad (9.52)$$

Условия, при которых предположение о симметричной форме линии относительно  $\nu_0$  имеет силу, будут рассмотрены ниже (§ 11).

Соотношение (9.52) позволяет найти  $\langle \Delta \nu^2 \rangle$ , определив по квантовомеханической формуле величину  $\langle \nu^2 \rangle$ . Предположим, что переходы вызываются осциллирующим магнитным полем, поляризованным вдоль оси  $x$ . Тогда в отсутствие анизотропии  $g$ -фактора вероятности переходов определяются матричными элементами оператора  $S_x = \sum_i S_{ix}$ . Пусть  $(S_x)_{nn'}$  — матричный элемент перехода между двумя состояниями системы с гамильтонианом (9.51), обозначенными через  $n$  и  $n'$ , а частота перехода равна  $\nu_{nn'} = (\mathcal{H}_n - \mathcal{H}_{n'})/h$ . Тогда средний квадрат частоты поглощения (в который каждая частота входит с весом, равным квадрату соответствующей амплитуды), есть

$$\langle \nu^2 \rangle = \frac{\sum_{n, n'} \{ \nu_{nn'}^2 | (S_x)_{nn'} |^2 \}}{\sum_{n, n'} | (S_x)_{nn'} |^2}. \quad (9.53)$$

Числитель и знаменатель (9.53) можно выразить через диагональные суммы, и тогда мы получим

$$h^2 \langle \nu^2 \rangle = - \frac{\text{Sp} [\mathcal{H} S_x - S_x \mathcal{H}]^2}{\text{Sp} [S_x]^2}, \quad (9.54)$$

Такая запись дает то преимущество, что след инвариантен и может быть вычислен без диагонализации гамильтониана (9.51)

и определения собственных значений. Вычислив следы [33], получим

$$h^2 \langle \Delta v^2 \rangle = \frac{1}{3} S(S+1) \sum_{f>i} \left( \frac{3\mathcal{F}'_{zz}}{2} \right)_{ij}^2. \quad (9.55)$$

Любопытно, что полученный результат зависит только от анизотропной части взаимодействия и не зависит от изотропного члена ( $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ ). Это согласуется с результатом, полученным в § 5 для спектра пары одинаковых ионов, который представлял собой одну линию на частоте  $\nu = g\beta H/h$ , если имелось лишь изотропное взаимодействие. В противном случае спектр содержит несколько линий, разделенных интервалами, которые зависят от величины анизотропной части взаимодействия. Для системы многих взаимодействующих ионов мы можем представить себе, что уширенная линия состоит из множества таких расщепленных спектров пар, хотя это, конечно, упрощенная картина, так как мы должны помнить, что каждый ион образует пару с каждым другим ионом.

Во многих парамагнитных кристаллах может иметься более одного набора парамагнитных ионов, например две системы электронных спинов с различными  $g$ -факторами или одна система электронных и одна система ядерных спинов. Поэтому мы должны выполнить расчеты, аналогичные проведенным выше, но в которых наряду с взаимодействиями между одинаковыми спинами, принадлежащими одному набору  $S$ , нужно учесть взаимодействия между спином  $S$  одного набора и спином  $S'$  другого набора. Примем, что спины этих систем имеют разные  $g$ -факторы  $g$  и  $g'$  и дают две различные резонансные линии при  $h\nu = g\beta H$  и  $h\nu = g'\beta H$ , интервал между которыми велик по сравнению с их ширинами; это означает, что спин-спиновое взаимодействие между спинами различных сортов мало по сравнению с разностью  $(g - g')\beta H$  их зеемановских энергий (§ 6 настоящей главы). Допустим мы хотим найти второй момент одной из линий (линии от первого набора спинов). В случае взаимодействий с другими спинами этого же набора мы поступим точно так же, как и выше, но при взаимодействии между неодинаковыми спинами мы в нашем усеченном гамильтониане оставим для каждой пары только член вида

$$\mathcal{F}_{zz} S_{iz} S'_{iz}. \quad (9.56)$$

Сравнение с (9.49) показывает, что мы исключили члены типа  $S_{i+} S'_{j-}$ ,  $S_{i-} S'_{j+}$ , которые соответствовали бы взаимным переверачиваниям спинов из обоих наборов ионов; эти переходы связаны с дополнительной линией поглощения на частоте  $\nu = (2g - g')\beta H/h$ , которая при данных условиях отстоит от ос-

новой линии на  $g\beta H/h$ . В этом случае формула для второго момента принимает вид

$$h^2 \langle \Delta v^2 \rangle = \frac{1}{3} S(S+1) \sum_{i>j} \left( \frac{3\mathcal{F}'_{zz}}{2} \right)_{ij}^2 + \frac{1}{3} S'(S'+1) \sum_{i',j'} (\mathcal{F}_{zz}^2)_{i'j'}, \quad (9.57)$$

где первое суммирование проводится только по парам, образованным ионом  $i$  со всеми одинаковыми ионами из первого набора, а второе — только по всем парам, образованным ионом  $i$  с неодинаковыми ионами, принадлежащими второму набору. Важное различие между двумя суммированиями заключается в том, что во вторую сумму входит величина  $\mathcal{F}_{zz}$ , а не только член  $\mathcal{F}'_{zz}$ , принадлежащий анизотропной части взаимодействия. Это означает, что изотропное обменное взаимодействие дает вклад во второй момент в случае неодинаковых ионов, но не дает вклада в случае одинаковых ионов в соответствии с результатами, уже полученными для отдельной пары взаимодействующих ионов в § 5 и 6 данной главы. Другое различие проявляется в множителе  $3/2$ , обусловленном резонансным эффектом, который усиливает взаимодействие между одинаковыми ионами. Этот множитель отсутствует у члена  $\mathcal{F}_{zz}$  для неодинаковых спинов.

### § 8. Форма линии, обусловленная дипольным спин-спиновым взаимодействием

Как было отмечено в предыдущем параграфе, ширину линии и ее моменты можно вычислить, если известны константы взаимодействия для всех пар спинов в кристалле. Вообще говоря, эти расчеты можно провести лишь тогда, когда связь между спинами полностью обусловлена наличием магнитного дипольного взаимодействия между ними, что случается довольно редко, если магнитный момент является электронным, а не ядерным. По этой причине последующее обсуждение будет в основном скорее качественным, чем количественным.

Если взаимодействие дипольное и  $g$ -факторы двух спинов изотропны, их взаимодействие определяется выражением (9.3). Оно является частным случаем более общего взаимодействия тензорного типа (9.46), и поскольку (9.3) имеет след, равный нулю, «изотропная» часть взаимодействия в силу определений (9.47) и (9.48) обращается в нуль, т. е.  $\mathcal{F} = 0$ , и различие между величинами  $\mathcal{F}_{xx}$  и  $\mathcal{F}'_{xx}$  и т. п. исчезает [это не так, если  $g$ -факторы анизотропны, поскольку сумма  $\mathcal{F}_{xx} + \mathcal{F}_{yy} + \mathcal{F}_{zz} = 0$  для выражения (9.3), а не для (9.5а) или (9.5б)]. Если имеются два набора спинов,  $S$  и  $S'$ , с изотропными  $g$ -факторами  $g$  и  $g'$ ,



то для подсчета второго момента по формуле (9.57) нужны следующие величины:

$$(\mathcal{F}'_{zz})_{ij} = g^2 \beta^2 r_{ij}^{-3} (1 - 3n_{ij}^2) \text{ для одинаковых пар} \quad (9.58a)$$

и

$$(\mathcal{F}_{zz})_{ij'} = gg' \beta^2 r_{ij'}^{-3} (1 - 3n_{ij'}^2) \text{ для неодинаковых пар.} \quad (9.58b)$$

Здесь  $r_{ij}$  — расстояние между центрами спинов  $i, j$ , а  $n_{ij} = \cos \theta_{ij}$ , где  $\theta_{ij}$  — угол, образованный линией, соединяющей центры, с направлением внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$  (т. е. с осью  $z$ ). Величина  $\mathcal{F}_{zz}$  определяет взаимодействие между  $z$ -компонентой спина  $S_i$  и  $z$ -компонентой локального поля в его центре, создаваемого  $z$ -компонентой спина  $S'_j$ . Если взаимными переворачиваниями спинов  $S'$  из-за «флип-флоп»-процессов можно пренебречь, то эта компонента является интегралом движения и дает вклад именно в статическую составляющую локального поля, так что уширение линии, вызванное взаимодействием с неодинаковыми спинами, по существу аналогично уширению, которое порождали бы неоднородности внешнего магнитного поля. Если нет других типов уширения, то говорят, что линия «неоднородно уширена». В предельном случае цуг волн, излученных и поглощенных спином, имеет бесконечную длину и частоту, слегка отличную от частоты у других спинов, находящихся в других локальных полях (§ 6 гл. 2).

Когда взаимодействующие спины идентичны, имеется дополнительное резонансное взаимодействие, обусловленное прецессирующими компонентами спинов, вследствие которого в (9.57) появляется величина  $(3\mathcal{F}'_{zz}/2)$  вместо  $\mathcal{F}_{zz}$ . Поскольку в данном случае  $\mathcal{F}'_{zz}$  и  $\mathcal{F}_{zz}$  не различаются, второй момент для системы одинаковых спинов именно в  $9/4$  раза больше момента, полученного просто при учете статической компоненты взаимодействия. (Очевидно, множитель  $9/4$  корректен, если  $g$ -фактор изотропен, в противном случае  $\mathcal{F}'_{zz} \neq \mathcal{F}_{zz}$ .) Это резонансное взаимодействие между идентичными спинами укорачивает время жизни индивидуального спинового состояния за счет взаимных переворачиваний спина. В упрощенной модели, обсужденной в гл. 2, среднее время жизни спинового состояния описывается параметром  $\tau_2$ , временем спин-спиновой, или поперечной, релаксации. В этом случае говорят, что линия «однородно уширена»; спины излучают и поглощают цуги волн конечной длины, средняя продолжительность которых во времени равна  $\tau_2$ , а распределение вероятностей имеет форму  $\exp(-t/\tau_2)$ . Форма линии определяется кривой Лоренца

$$f(\nu) = \frac{2\tau_2}{1 + 4\pi^2(\nu - \nu_0)^2 \tau_2^2} = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\nu}{(\Delta\nu)^2 + (\nu - \nu_0)^2}, \quad (9.59)$$

где  $\Delta\nu = 1/(2\pi\tau_2)$ . Для линий такой формы интенсивность падает до половины максимального значения, когда частота от-

клоняется на  $\pm \Delta\nu$  от центральной частоты  $\nu_0$ . Если вычислить второй момент такой линии по формулам (9.45), то он окажется бесконечным; поскольку из (9.55) известно, что второй момент конечен, то из этого следует, что форма линии не может быть лоренцевой, и поглощение на крыльях должно спадать быстрее, чем предсказывает уравнение (9.59). С другой стороны, так как второй момент, определяемый кривой (9.59), бесконечен, нет способа сопоставить параметр ширины линии  $\Delta\nu$  в (9.59) со вторым моментом, вычисленным по формулам (9.57) и (9.58).

На практике часто полезно иметь простую аналитическую запись формы линии, даже если она верна лишь приближенно. Одним из возможных предположений является гауссова функция ошибок:

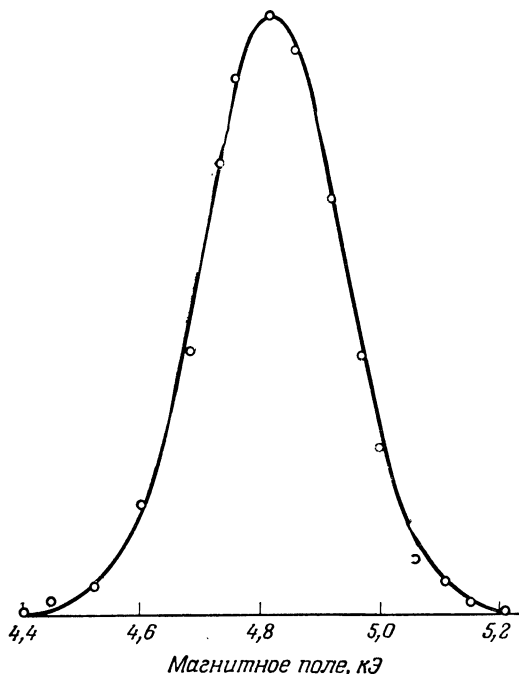
$$f(\nu) = \frac{1}{(2\pi \langle \Delta\nu^2 \rangle)^{1/2}} \exp \left\{ -\frac{(\nu - \nu_0)^2}{2 \langle \Delta\nu^2 \rangle} \right\}, \quad (9.60)$$

которая нормирована и не содержит произвольных параметров, поскольку дает второй момент, в точности равный  $\langle \Delta\nu^2 \rangle$ . Более высокие моменты также можно легко вычислить. Например, для кривой (9.60) четвертый момент равен  $\langle \Delta\nu^4 \rangle = 3(\langle \Delta\nu^2 \rangle)^2$  или

$$\langle \Delta\nu^4 \rangle^{1/4} = 1,32 \langle \Delta\nu^2 \rangle^{1/2}. \quad (9.61)$$

Подробный расчет величины  $\langle \Delta\nu^4 \rangle$  для простой кубической решетки спинов проделал Ван Флек [33, 35]. Метод моментов обеспечивает контроль обоснованности гауссова приближения. Ван Флек нашел, что если  $S = 1/2$  и внешнее поле направлено вдоль оси  $\langle 001 \rangle$ , то множитель, входящий в соотношение (9.61), равен 1,25 вместо 1,32. Если же поле направлено вдоль оси  $\langle 111 \rangle$ , или  $S > 1/2$ , то значение этого множителя может быть даже ближе к значению 1,32.

Экспериментально наблюдаемая форма линии приведена на фиг. 9.8; экспериментальные точки хорошо согласуются с гауссовой кривой, второй момент которой был вычислен методом диагональных сумм (с одним упрощающим предположением — см. подпись к фиг. 9.8). В этом веществе (как и во всех квасцах) магнитные ионы образуют гранецентрированную кубическую решетку, и каждый ион окружен двенадцатью ближайшими соседями, расположенными на одинаковых расстояниях от него. Хотя это вещество имеет кубическую симметрию, ширина линии не изотропна за счет угловых множителей в выражениях (9.58а), (9.58б). Наиболее резкое изменение ширины линии имеет место в тех случаях, когда дипольный вклад от всех ближайших соседей обращается в нуль, что возможно при некоторых ориентациях внешнего поля. Если  $g$ -фактор изотропен, то нужно, чтобы выполнялось условие  $1 - 3 \cos^2 \theta_{ij} = 0$  или



Ф и г. 9.8. Переход  $-3/2 \leftrightarrow -1/2$  в хромо-цезневых квасцах,  
 $\text{CsCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Спиновый гамильтониан отдельного иона имеет вид

$$\mathcal{H} = g\beta(\mathbf{H} \cdot \mathbf{S}) + D \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\}$$

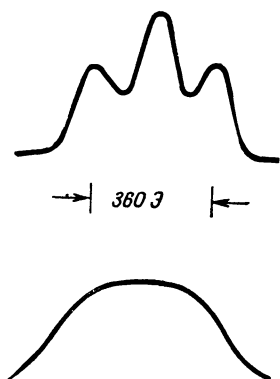
при  $S=3/2$ . Имеются четыре иона в единичной ячейке, и поле  $\mathbf{H}$  направлено вдоль оси  $z$  (оси  $\langle 111 \rangle$ ) одного из ионов. Сплошной линией изображена гауссова кривая со средним квадратом ширины 118 Э. При расчете вклада дипольного взаимодействия предполагалось, что ионы с различно ориентированными осями должны рассматриваться как неодинаковые. Это дает хорошее согласие с экспериментальными точками [36].

$\theta_{ij} = 54^\circ 44'$ , где  $\theta_{ij}$  — угол между внешним полем и линией, соединяющей ближайших соседей. Это условие выполняется в двух случаях при кубической симметрии:

а) магнитные ионы образуют простую кубическую решетку, так что шесть ближайших соседей лежат попарно вдоль осей  $[001]$ ,  $[010]$  и  $[100]$ , а поле  $\mathbf{H}$  направлено вдоль оси  $\langle 111 \rangle$ ;

б) решетка типа  $\text{CaF}_2$ , тогда ближайшие магнитные ионы лежат вдоль оси  $\langle 111 \rangle$ , а  $\mathbf{H}$  — вдоль оси  $\langle 001 \rangle$ .

Эти условия — изотропный  $g$ -фактор и чисто дипольное взаимодействие — легче могут быть достигнуты в системе ядерных диполей, чем электронных. Частным случаем «б» является  $\text{CaF}_2$ , у которого в узле Ca находится изолированный ион, обладающий электронным магнетизмом; тогда взаимодействие с 8 бли-



Фиг. 9.9. Осциллограмма спектра этилсульфата неодима.

Наверху — триплетная структура, наблюдаемая в магнитном поле, параллельном кристаллической (гексагональной) оси; внизу — спектр в магнитном поле, перпендикулярном кристаллической оси [37].

жайшими соседями — ядерными моментами  $F^-$  — в первом приближении обращается в нуль, если поле  $\mathbf{H}$  направлено вдоль оси  $\langle 001 \rangle$  и взаимодействие является чисто дипольным.

Предположение о гауссовой форме кривой будет хорошим приближением, вероятнее всего, при большом числе ближайших соседей, расположенных на равных расстояниях. Если же число ближайших соседей довольно мало, гауссово приближение может быть неверным. Примечательным примером является этилсульфат неодима, в котором ион  $Nd^{3+}$  имеет два равноудаленных (0,7 нм вдоль оси  $c$ ) ближайших соседа, которые дают частично разрешенную структуру (фиг. 9.9), когда магнитное поле направлено вдоль оси  $c$ . В первом приближении эта линия представляет собой триплет с распределением интенсивности 1:2:1 в соответствии с возможными ориентациями соседних спинов — оба «вверх»; один «вверх», другой «вниз» (что можно осуществить двумя способами); оба «вниз». Шесть следующих ближайших соседей удалены на 0,88 нм в таких направлениях, что, когда внешнее поле направлено вдоль оси  $c$ , они создают довольно слабое дипольное поле. Так как для всех ионов ось  $c$  является осью симметрии, то из (9.5а) легко получить, что, когда поле  $\mathbf{H}$  направлено вдоль этой оси,

$$\mathcal{F}_{zz} = g_{iz}g_{jz}(1 - 3n_{ij}^2)\beta^2 r_{ij}^{-3} \quad (9.62)$$

и

$$\mathcal{F}'_{zz} = \frac{1}{3}(2g_{iz}g_{jz} + g_{i\perp}g_{j\perp})(1 - 3n_{ij}^2)\beta^2 r_{ij}^{-3}. \quad (9.63)$$

Таким образом, дипольный вклад первого порядка от соседних ионов обращается в нуль, если направления таковы, что  $1 - 3n_{ij}^2 = 0$ , независимо от того, идентичны ли ионы и изотропны ли их  $g$ -тензоры, но при условии, что они обладают аксиальной симметрией ( $g_x = g_y = g_{\perp}$ ). В этилсульфатах соседи, сле-

дующие за ближайшими, расположены так, что выполняется условие  $1 - 3n_{ij}^2 = 0$ .

Полученная угловая зависимость имеет место в случае, когда поле  $\mathbf{H}$  совпадает по направлению с магической осью<sup>1)</sup>, а соседние ионы не лежат на этой оси. Обратная ситуация, когда пара ионов расположена на оси  $c$  (например, ближайшие соседи в этилсульфате) и поле  $\mathbf{H}$  направлено под углом к этой оси, не дает такой же угловой зависимости, за исключением случая, когда  $g$ -фактор изотропен. Для такой пары ионов, если  $\mathbf{H}$  направлено под углом  $\theta$  к оси  $z$ , которая является как осью симметрии, так и линией, соединяющей ионы, имеем

$$\mathcal{H}_i = \beta H (S_{iz}g_{i\parallel} \cos \theta + S_{ix}g_{i\perp} \sin \theta), \quad (9.64)$$

$$\mathcal{H}_j = \beta H (S_{jz}g_{j\parallel} \cos \theta + S_{jx}g_{j\perp} \sin \theta), \quad (9.65)$$

причем вследствие аксиальной симметрии можно считать, что  $\mathbf{H}$  лежит в  $xz$ -плоскости. Если бы взаимодействие было чисто дипольным, то его гамильтониан совпадал бы с выражением (9.56); но мы можем принять более общее выражение

$$\mathcal{H}_{ss} = \mathcal{F}_{\perp} (S_{ix}S_{jx} + S_{iy}S_{jy}) + \mathcal{F}_{\parallel} S_{iz}S_{jz}, \quad (9.66)$$

которое учитывает другие возможные вклады, аксиально симметричные по форме. Если зеемановское взаимодействие намного больше спин-спинового, то его можно диагонализировать первым; для этого достаточно повернуть оси вокруг оси  $y$  (§ 2 гл. 3) на углы  $\phi_i$  и  $\phi_j$  для спинов  $S_i$  и  $S_j$  соответственно, где  $\operatorname{tg} \phi_i = (g_{i\perp}/g_{i\parallel}) \operatorname{tg} \theta$  и  $\operatorname{tg} \phi_j = (g_{j\perp}/g_{j\parallel}) \operatorname{tg} \theta$ . Тогда гамильтониан взаимодействия принимает вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'_{ss} = & (\mathcal{F}_{\perp} \cos \phi_i \cos \phi_j + \mathcal{F}_{\parallel} \sin \phi_i \sin \phi_j) S'_{ix} S'_{jx} + \mathcal{F}_{\perp} S'_{iy} S'_{jy} + \\ & + (\mathcal{F}_{\perp} \sin \phi_i \sin \phi_j + \mathcal{F}_{\parallel} \cos \phi_i \cos \phi_j) S'_{iz} S'_{jz} + \dots, \end{aligned} \quad (9.67)$$

причем мы сохранили только члены вида

$$\mathcal{H}''_{ss} = \mathcal{F}_x S'_{ix} S'_{jx} + \mathcal{F}_y S'_{iy} S'_{jy} + \mathcal{F}_z S'_{iz} S'_{jz}. \quad (9.67a)$$

Если ионы неодинаковы, то для вычисления второго момента необходим лишь коэффициент

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_z = & \mathcal{F}_{\perp} \sin \phi_i \sin \phi_j + \mathcal{F}_{\parallel} \cos \phi_i \cos \phi_j = \\ = & \frac{g_{i\perp} g_{j\perp}}{g_i g_j} \mathcal{F}_{\perp} \sin^2 \theta + \frac{g_{i\parallel} g_{j\parallel}}{g_i g_j} \mathcal{F}_{\parallel} \cos^2 \theta; \end{aligned} \quad (9.68)$$

<sup>1)</sup> Направление магической оси определяется углом  $\theta_0$ , который удовлетворяет условию  $3 \cos^2 \theta_0 = 1$ . — Прим. ред.

при этом, как обычно,

$$\begin{aligned} g_i^2 &= g_{i\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{i\parallel}^2 \cos^2 \theta, \\ g_j^2 &= g_{j\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{j\parallel}^2 \cos^2 \theta. \end{aligned} \quad (9.69)$$

Если ионы одинаковы, то их  $g$ -факторы совпадают, и  $\phi_i = \phi_j = \phi$ . Тогда для коэффициентов выражения (9.67а) имеем следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_x &= \mathcal{F} + \mathcal{F}'_x = \mathcal{F}_\perp \cos^2 \phi + \mathcal{F}_\parallel \sin^2 \phi, \\ \mathcal{F}_y &= \mathcal{F} + \mathcal{F}'_y = \mathcal{F}_\perp, \\ \mathcal{F}_z &= \mathcal{F} + \mathcal{F}'_z = \mathcal{F}_\perp \sin^2 \phi + \mathcal{F}_\parallel \cos^2 \phi; \end{aligned} \quad (9.70)$$

при этом мы, как обычно, разделили взаимодействие на часть со следом  $\mathcal{F}'_x + \mathcal{F}'_y + \mathcal{F}'_z = 0$  и на «изотропную» часть, коэффициент которой равен

$$\mathcal{F} = \frac{1}{3} (\mathcal{F}_x + \mathcal{F}_y + \mathcal{F}_z) = \frac{1}{3} (\mathcal{F}_\parallel + 2\mathcal{F}_\perp). \quad (9.71)$$

При вычислении второго момента [уравнение (9.57)] нам нужна величина

$$\begin{aligned} \frac{3}{2} \mathcal{F}'_z &= \frac{1}{2} (\mathcal{F}_\parallel - \mathcal{F}_\perp) (3 \cos^2 \phi - 1) = \\ &= \frac{1}{2} (\mathcal{F}_\parallel - \mathcal{F}_\perp) \left( 3 \frac{g_\parallel^2}{g^2} \cos^2 \theta - 1 \right). \end{aligned} \quad (9.72)$$

Если взаимодействие носит чисто дипольный характер, то из (9.5б) следует, что

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_\parallel + 2\mathcal{F}_\perp &= -2 (g_\parallel^2 - g_\perp^2) \beta^2 r_{ij}^{-3}, \\ \mathcal{F}_\parallel - \mathcal{F}_\perp &= -(2g_\parallel^2 + g_\perp^2) \beta^2 r_{ij}^{-3}, \end{aligned} \quad (9.73)$$

откуда видно, что тензор взаимодействий (9.67а) имеет след, равный нулю ( $\mathcal{F} = 0$ ), если только  $g$ -фактор изотропен.

По-видимому, неожиданная особенность (9.72) заключается в том, что, какими бы ни были  $\mathcal{F}_\parallel$  и  $\mathcal{F}_\perp$ , угловая зависимость  $\mathcal{F}'_z$ , даваемая последней скобкой в (9.72), проходит через максимум, равный  $+2$ , когда поле  $\mathbf{H}$  параллельно оси симметрии ( $\theta = 0$ ), до минимума  $-1$ , когда  $\mathbf{H}$  перпендикулярно ( $\theta = \pi/2$ ). Анизотропия  $g$ -фактора влияет на угловую зависимость только при промежуточных значениях  $\theta$ , в частности  $\mathcal{F}'_z$  проходит через нуль при  $\text{tg}^2 \theta = (2g_\parallel^2 / g_\perp^2)$ . В случае этилсульфата неодима, рассмотренного ранее в этом параграфе, интервал между компонентами триплета пропорционален  $\mathcal{F}'_z$ , и спектр только тогда хорошо разрешен (фиг. 9.9), когда  $\mathcal{F}'_z$  имеет максимальное значение, т. е.  $\mathbf{H}$  лежит вдоль оси симметрии.

### § 9. Влияние обменного взаимодействия на форму линии

В предыдущем параграфе мы рассмотрели ширину и форму линии для случая, когда спин-спиновое взаимодействие имеет полностью дипольную природу. В системах электронных диполей это редко случается, и во многих парамагнитных веществах обменное взаимодействие может быть важнее дипольного.

Сначала опять рассмотрим простой случай — систему идентичных ионов (с изотропными  $g$ -факторами и без «тонких» или сверхтонких расщеплений), связанных друг с другом дипольным и изотропным обменным взаимодействиями. Как мы уже видели [§ 7, формула (9.55)], второй момент не меняется из-за наличия изотропного обмена. Однако, как показал Ван Флек [33], формула для четвертого момента содержит энергию изотропного обмена, причем четвертый момент больше, чем он мог бы быть в отсутствие такого обменного взаимодействия. Этой информации, очевидно, недостаточно, чтобы определить форму линии, но, как легко видеть, поведение двух моментов указывает на то, что линия должна быть сужена в центре и вытянута на крыльях, чтобы увеличить четвертый момент, оставляя в то же время второй момент неизменным. Это и есть явление «обменного сужения», впервые предсказанное Гортером и Ван Флеком [38]. Физически его можно считать родственным эффекту сужения линий магнитного резонанса в жидкостях благодаря движению. Чтобы локальное поле, испытываемое данным ионом, изменило частоту его прецессии и, следовательно, уширило резонанс ансамбля ионов, оно должно сохраняться за время, большое по сравнению с продолжительностью «цуга волн», поглощаемых ионом. Если локальное поле быстро флуктуирует в течение этого времени, то его влияние усредняется. Когда обменная энергия велика, ориентация соседних спинов изменяется со скоростью порядка  $|\mathcal{J}/\hbar|$  вследствие переворачиваний спина благодаря «флип-флоп»-процессам, так что локальное дипольное поле флуктуирует с такой же скоростью и потому усредняется. Для эффективности необходимо выполнение условия

$$\left| \frac{\mathcal{J}}{\hbar} \right| \gg (\langle \Delta v^2 \rangle)^{1/2},$$

где  $\langle \Delta v^2 \rangle$  — второй момент, обусловленный дипольным взаимодействием.

Проблему формы обменносуженных линий детально рассмотрели Андерсон и Вейсс [39]; они использовали математическую модель, в которой предполагается, что дипольное взаимодействие создает гауссово распределение внутренних полей и, кроме того, эти поля беспорядочным образом меняются во времени.

Если выполняется написанное выше неравенство, то эта теория предсказывает такую форму линии, что крылья ее спадают экспоненциально, как у гауссовой кривой, а центральная часть имеет лоренцеву форму с полушириной

$$\langle \Delta\nu \rangle_{1/2} \approx \frac{\langle \Delta\nu^2 \rangle}{\mathcal{F}/h}. \quad (9.74)$$

Здесь  $\langle \Delta\nu^2 \rangle$  — второй момент, обусловленный дипольным взаимодействием,  $\mathcal{F}/h$  — обменная энергия в единицах частоты. Однако, когда эта частота превосходит резонансную частоту, следует использовать для вычисления  $\langle \Delta\nu^2 \rangle$  не усеченный гамильтониан (9.55), а все члены  $\mathcal{F}'$  в (9.47). Для системы идентичных спинов с изотропными  $g$ -факторами это дает значение  $\langle \Delta\nu^2 \rangle$ , которое в 10/3 раз превышает полученное из (9.55) и (9.58а) (см., например, Абрагам [40]). Увеличение ширины линии с понижением резонансной частоты и ее уменьшение с увеличением частоты наблюдалось в  $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (см., например, [41]) и в  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [42].

Формула (9.74) справедлива, а обменное сужение заметно только при условии, что  $\mathcal{F}/h \gg \langle \Delta\nu^2 \rangle^{1/2}$ . Здесь  $\mathcal{F}$  должно быть величиной изотропного обменного взаимодействия, выраженного через *эффективные спины*. Мы видели (§ 3), что когда имеется значительная магнитная анизотропия, обменное взаимодействие, выраженное через эффективные спины, может быть сильно анизотропным, даже если исходное обменное взаимодействие, будучи записано через *истинные спины*, является изотропным. В этом случае соответствующее значение  $\langle \Delta\nu^2 \rangle$  получается из формулы (9.55) при учете всех вкладов в анизотропную часть спин-спинового взаимодействия; очевидно, что когда  $\mathcal{F}'$  того же порядка, что и  $\mathcal{F}$ , не будет заметного сужения, а если  $\mathcal{F}'$  обязано в основном обмену, то произойдет скорее уширение, чем сужение линии. Таким образом, сужение резонансных линий благодаря обменному взаимодействию, вероятнее всего, будет заметным тогда, когда дипольные моменты почти полностью обусловлены электронным спином, как в наполовину заполненных оболочках, например  $3d^5$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  в слабом кристаллическом поле.

Явление обменного сужения связано с тем обстоятельством, что изотропное обменное взаимодействие не дает вклада во второй момент, когда речь идет о системе идентичных ионов. Но когда ионы не идентичны, изотропный обмен дает вклад во второй момент. Не говоря уже об очевидном случае ионов разных сортов, ионы одного и того же вида могут быть по существу неодинаковыми при некоторых условиях, таких, как:

а) оси их  $g$ -тензоров различно ориентированы, например, в  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (§ 6 этой главы);



б) ионы обладают сверхтонкой структурой, например, в этилсульфате неодима [31];

в) они обладают «тонкой структурой», например, в солях никеля [43, 44].

Основной критерий заключается в следующем: ионы считаются неодинаковыми, если они дают разрешенные резонансные линии; в этом случае при расчетах второго момента мы выбираем за центральную точку положение неуширенной линии. Когда величина обменного взаимодействия становится сравнимой с интервалом между линиями, ситуация усложняется, а при дальнейшем возрастании обменного взаимодействия линии сливаются. Тогда наступает обменное сужение, полуширина определяется формулой (9.74) при условии, что мы включим в  $\langle \Delta\nu^2 \rangle$  вклад от взаимодействий, вызывающих расщепление линии.

Общий вопрос о методах расчета моментов при наличии тонкой структуры обсуждался Прайсом и Стивенсом [45], Камбе и Усуи [46], Макмилланом и Опеховским [47, 48]. Последние авторы рассмотрели, в частности, изменение моментов, которое происходит при низких температурах, когда нельзя пренебречь отклонением от хаотического распределения ориентаций в спин-системе; это мы кратко обсудим в § 11.

## §10. Магнитное разбавление и спектр пар

В большинстве солей, которые являются парамагнитными вплоть до весьма низких температур, расстояния между ближайшими парамагнитными ионами составляют 0,5—0,8 нм, и ширина линий, обязанная магнитным дипольным взаимодействиям между ионами, по порядку величины равна  $10^2$ — $10^3$  Э. Этого достаточно, чтобы скрыть многие детали резонансной линии, как, например, сверхтонкую структуру. В более концентрированных солях линии могут быть сужены обменным взаимодействием, но в то же время малые расщепления, обусловленные тонкими или сверхтонкими взаимодействиями, будут усреднены. Поскольку спин-спиновое взаимодействие быстро спадает с ростом межионного расстояния, значительное уменьшения ширины линии можно достичь, если использовать «магнитно разбавленные» соли, в которых основная часть парамагнитных ионов замещена подходящими диамагнитными ионами изоморфного кристалла. В гидратированных солях, где гидратная вода является непосредственным соседом парамагнитного иона, остаточная ширина порядка 10 Э достигается при относительной концентрации парамагнитных ионов в интервале 0,1—1%. Это остаточная ширина обязана ядерным магнитным мо-

ментам протонов, которые обычно находятся на расстоянии немного больше 0,2 нм; комплекс  $M(6H_2O)$ , характерный для группы железа, содержит 12 таких протонов, тогда как группа в этилсульфатах лантанидов содержит 18. Эта остаточная ширина может быть уменьшена до 1/3 своего значения путем дейтеризации, поскольку дейтрон имеет меньший ядерный момент.

Значительно более узкие линии с шириной меньше 1 Э при благоприятных обстоятельствах удается получить, если использовать окислы, например  $MgO$ ,  $ThO_2$ , в которых единственные изотопы с ядерными моментами ( $^{25}Mg$ ,  $^{17}O$ ) имеют малое природное распространение. Очевидно, получения таких узких линий можно добиться только при достаточно низкой концентрации парамагнитных ионов. Парадоксально, что совсем «узкие» линии можно также наблюдать в таких веществах, как фториды ( $ZnF_2$ ,  $CaF_2$ ), у которых ионы  $^{19}F$ , обладающие большими ядерными моментами, являются непосредственными соседями парамагнитного иона; это происходит тогда, когда перенос электрона между парамагнитным ионом и ближайшими ионами  $F^-$  осуществляется в достаточной мере, чтобы наблюдалась разрешенная сверхтонкая структура от фтора. В этом случае ширина индивидуальных линий обусловлена только взаимодействием с более удаленными магнитными моментами.

Если замещение парамагнитного иона диамагнитным является беспорядочным процессом, то вероятность того, что парамагнитный ион займет данный узел, равна просто парциальной концентрации  $c$ ; суммы, необходимые для расчета второго момента  $\langle \Delta v^2 \rangle$ , например входящие в (9.57), пропорциональны  $c$ , так как для данного парамагнитного иона вероятность того, что любой заданный соседний узел будет занят другим парамагнитным ионом, просто пропорциональна  $c$ . На первый взгляд из этого следует, что ширина линии будет падать с разбавлением только как  $c^{1/2}$ , но практически ширина линии спадает быстрее. Причина заключается в том, что разбавление не уменьшает величины взаимодействия для любой пары ионов, а уменьшает только вероятность того, что такая пара появится. Таким образом, пара близких ионов с предполагаемым большим спин-спиновым взаимодействием будет давать вклад в линии, находящиеся на крыльях основной линии, и по мере уменьшения ширины линии они появляются как спутеллиты основной линии. В суммы, фигурирующие при вычислении второго (и более высоких) моментов, наиболее удаленные спутеллиты дают значительный вклад; такие вклады делают второй момент пропорциональным концентрации, но ошибка при использовании корня квадратного из второго момента  $\langle \Delta v^2 \rangle^{1/2}$  в качестве меры ширины линии заключается в том, что при этом некорректно принимается, будто форма линии остается неизменной. При

достаточно низких концентрациях основной вклад во все моменты идет от сумм по парам ионов и, таким образом, он пропорционален  $c$ ; отсюда следует, что форма линии должна изменяться [49]. Доводы авторов, использующих метод моментов, согласуются с анализом, проведенным Андерсоном [50]; они предсказывают, что при концентрациях ниже 0,1 центр линии имеет лоренцеву форму с полушириной, приблизительно пропорциональной концентрации.

При относительных концентрациях порядка  $c=10^{-2}-10^{-1}$  спутанные линии достаточно интенсивны и хорошо разрешены, так что их спектр можно с хорошей точностью наблюдать и описать спиновым гамильтонианом. Центральная часть спектра скрыта основной линией от «изолированных» ионов, которые при низких концентрациях относительно больше распространены, чем «пары» ионов, и необходим довольно трудный и кропотливый анализ, чтобы установить, с каким типом пары связан данный набор спутанитов. Когда эффективный спин ионов  $S=1/2$ , уровни энергии пары образуют синглет и триплет, как показано в § 5 и 6. Если ионы идентичны, «изотропная» часть взаимодействия определяет интервал между синглетом и триплетом, величину которого можно установить из измерений интенсивности как функции температуры, тогда как «анизотропную» часть можно найти из расщепления триплета путем измерения интервала между спутанитами как функции ориентации внешнего магнитного поля. Примером подробного анализа такого рода является работа по  $K_2(Gr, Pt)Cl_6$  и родственными соединениям, выполненная Гриффитсом и др. [7]. Здесь ионы  $Gr^{4+}$ ,  $5d^5$  подвергаются действию сильного поля лигандов (гл. 8) октаэдрической симметрии, имеют эффективный спин  $S=1/2$  и изотропный  $g$ -фактор, равный 1,79; ионы  $Pt^{4+}$ ,  $5d^6$  с заполненной  $d_e$ -оболочкой действуют как разбавитель. Принято, что спин-спиновое взаимодействие имеет вид

$$\mathcal{H}_{SS} = \mathcal{F}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) + \mathcal{F}'_x S_{ix} S_{jx} + \mathcal{F}'_y S_{iy} S_{jy} + \mathcal{F}'_z S_{iz} S_{jz}, \quad (9.75)$$

причем для анизотропного члена можно записать также

$$D_e \{2S_{iz} S_{jz} - S_{ix} S_{jx} - S_{iy} S_{jy}\} + E_e (S_{ix} S_{jx} - S_{iy} S_{jy}) = \quad (9.76)$$

$$= D_e \{3S_{iz} S_{jz} - (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)\} + E_e (S_{ix} S_{jx} - S_{iy} S_{jy}), \quad (9.77)$$

где (поскольку  $\mathcal{F}'_x + \mathcal{F}'_y + \mathcal{F}'_z = 0$ )

$$D_e = \frac{1}{2} \mathcal{F}'_z, \quad E_e = \frac{1}{2} (\mathcal{F}'_x - \mathcal{F}'_y). \quad (9.78)$$

Кристаллическая структура является гранцентрированной кубической, так что каждый ион  $Gr^{4+}$  имеет 12 ближайших сосе-

дей ( $nn$ ) и 6 соседей, следующих за ближайшими ( $nnm$ ). Параметры взаимодействия приведены в табл. 9.4.

По своему характеру взаимодействия являются антиферромагнитными  $\mathcal{J} > 0$ , т. е. триплет лежит выше синглета. Было проведено сравнение с магнитным поведением неразбавленных солей, которые становились антиферромагнетиками при температурах ниже 3,05 и 2,15 К соответственно. Эти температуры переходов почти в 10 раз меньше постоянных Кюри — Вейсса, что связано с малой величиной изотропного взаимодействия с соседями, следующими за ближайшими, которая была косвенно найдена из спектра трех связанных ионов [51]. Величину обменного взаимодействия и его зависимость от межионного расстояния обсуждали на основе простой модели Гриффитса и др. [7] и более детально Джадд [6]. Проблема магнитного порядка в коллективном состоянии рассмотрена в упомянутых статьях и обсуждалась на основе теории спиновых волн Лайнсом [53].

ТАБЛИЦА 9.4

Параметры взаимодействия между ионами  $\text{Ir}^{4+}$  в двух солях

Из табл. 1 (см. также табл. 8) работы Нарриса и Оуэна [51].

		$\text{K}_3(\text{Ir}, \text{Pt})\text{Cl}_6$	$(\text{NH}_4)_2(\text{Ir}, \text{Pt})\text{Cl}_6$
Ближайшие соседи	$\mathcal{J}$ ( $\text{см}^{-1}$ )	$+8,0 \pm 0,8$	$+5,2 \pm 0,8$
	$\mathcal{J}$ (К)	$+11,5 \pm 1$	$+7,5 \pm 1$
	$D_e$ ( $\text{см}^{-1}$ )	$+0,45 \pm 0,01$	$+0,42 \pm 0,01$
	$E_e$ ( $\text{см}^{-1}$ )	$-0,18 \pm 0,01$	$-0,22 \pm 0,01$
Соседи, следующие за ближайшими	$\mathcal{J}$ ( $\text{см}^{-1}$ )	$+0,38 \pm 0,03$	$+0,27 \pm 0,03$

Наблюдение спектров пар значительно усложняется в случае ионов, эффективные спины которых больше  $1/2$ , так как спектр каждого отдельного иона может иметь тонкую и сверхтонкую структуру. Краткий обзор некоторых экспериментов дан Оуэном [54]. Пусть спектр отдельного иона  $i$  описывается гамильтонианом

$$\mathcal{H}_i = g\beta(\mathbf{H} \cdot \mathbf{S}_i) - D_c \left\{ S_{iz}^2 - \frac{1}{3} S_i(S_i + 1) \right\} + E_c(S_{ix}^2 - S_{iy}^2) + A(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{I}_i). \quad (9.79)$$

Идентичный гамильтониан относится к иону  $j$ . Члены тонкой структуры  $D_c$ ,  $E_c$  снабжены индексом  $c$  и возникают в результате учета кристаллического поля в высоких порядках. Два

одинаковых иона связаны взаимодействием, описываемым выражениями (9.75) и (9.77). Мы примем, что у  $D_e$ ,  $E_e$  и у  $D_c$ ,  $E_c$  оси  $x$ ,  $y$ ,  $z$  совпадают; обычно для этого необходимо, чтобы ось  $z$  была не только линией связи ионов, но также главной осью связи с лигандами [в других случаях это предположение равносильно пренебрежению членами типа  $S_{ix}S_{iz}$  и т. п. в (9.79) или членами типа  $S_{ix}S_{jz}$  и т. п. в (9.75)].

Если  $g$  и  $A$  изотропны, а члены с  $\mathcal{F}$  значительно больше всех остальных, то связь спинов  $\mathbf{S}_i$ ,  $\mathbf{S}_j$  приводит к тому, что возникают состояния полного спина  $\mathbf{S}$ , значения которого равны  $(S_i + S_j)$ ,  $(S_i + S_j - 1) \dots 0$ , и при этом спиновый гамильтониан можно записать в виде

$$\mathcal{H} = g\beta(\mathbf{H} \cdot \mathbf{S}) + \frac{1}{2} \mathcal{F} \{S(S+1) - S_i(S_i+1) - S_j(S_j+1)\} + \quad (9.80)$$

$$+ D_S \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} + E_S (S_x^2 - S_y^2) + \quad (9.81)$$

$$+ \frac{1}{2} A \{ \mathbf{S} \cdot (\mathbf{I}_i + \mathbf{I}_j) \}. \quad (9.82)$$

Здесь (9.81) — приведенная величина «тонкой» структуры для состояний полного спина  $S$ . Величины  $D_S$  и  $E_S$  имеют следующий вид:

$$D_S = (3\alpha_S D_e + \beta_S D_c), \quad E_S = (\alpha_S E_e + \beta_S E_c), \quad (9.83)$$

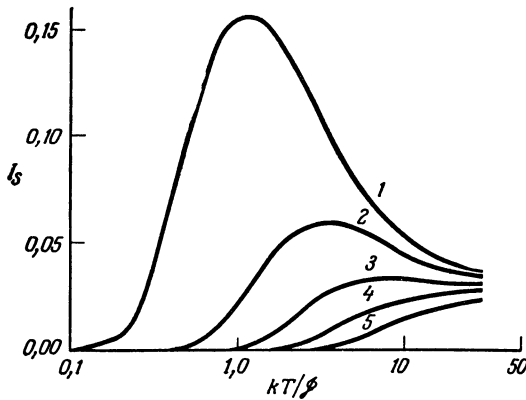
где

$$\alpha_S = \frac{1}{2} \frac{S(S+1) + 4S_i(S_i+1)}{(2S-1)(2S+3)}, \quad (9.84)$$

$$\beta_S = \frac{3S(S+1) - 3 - 4S_i(S_i+1)}{(2S-1)(2S+3)}.$$

Константа сверхтонкой структуры в выражении (9.82) уменьшается вдвое вследствие идентичности ионов (см. конец § 5). Полная ширина сверхтонкой структуры не изменяется, однако компоненты имеют максимум интенсивности в середине и минимум — на краях структуры, как показано на фиг. 9.4.

Основной член (9.80) описывает набор состояний полного спина  $S$ , энергии которых следуют правилу интервалов Ланде. Если  $\mathcal{F} > 0$  (антиферромагнетик), то состояние  $S=0$  является нижним, состояние с  $S=1$  имеет энергию, бо́льшую на величину  $\mathcal{F}$ , а с  $S=2$  — на величину  $2\mathcal{F}$  и т. д. Зеемановское взаимодействие расщепляет каждый уровень с полным спином  $S$  на  $(2S+1)$  подуровней; расстояние между последовательными подуровнями равно  $g\beta H$  и не зависит от  $S$ . Спектр полного спина  $S$  можно идентифицировать а) посредством наблюдения тонкой структуры [вытекающей из (9.81)]  $2S$  переходов, разрешенных правилом отбора  $\Delta S_z = \pm 1$ , которое справедливо, пока  $g\beta H \gg D_S, E_S$ ; б) с помощью температурных изме-



Фиг. 9.10. Относительная интенсивность [определяемая функцией  $I_S$ , (9.85)] переходов пары спинов  $S_i = S_j = 5/2$ , связанных обменным взаимодействием  $\mathcal{J}(S_i \cdot S_j)$ .

Нумерованные кривые относятся к различным совокупностям полного спина  $S=1, 2, 3, 4$  и  $5$  энергия которых больше энергии основного состояния с  $S=0$  на величину  $W_S = 1/2 \mathcal{J} S(S+1)$ ;

интенсивности представлены в зависимости от приведенной температуры  $kT/\mathcal{J}$  [54].

нений интенсивности. Если  $\mathcal{J} > 0$ , то уровень с полным спином  $S$  лежит выше основного уровня с  $S=0$  на величину  $W_S = 1/2 \mathcal{J} S(S+1)$ , и заселенность каждого из его подуровней пропорциональна величине

$$I_S = \frac{\exp(-W_S/kT)}{\sum_S (2S+1) \exp(-W_S/kT)}, \quad (9.85)$$

что (не учитывая температурно независящих множителей) дает температурное изменение интенсивностей переходов внутри заданного множества подуровней полного спина  $S$  по сравнению с относительными интенсивностями переходов у обычного парамагнитного иона без возбужденных состояний. Вид функции  $I_S$  показан на фиг. 9.10 для случая

$$S_i = S_j = \frac{5}{2}$$

и простого изотропного обменного взаимодействия, для которого

$$W_S = \frac{1}{2} \mathcal{J} S(S+1).$$

Как упоминалось в § 3, дополнительные члены могут появиться в обменном взаимодействии, когда  $S_i, S_j > 1/2$ . Если мы

учтем просто биквадратный член, т. е. запишем обменный гамильтониан в виде

$$\mathcal{H}_{\text{обм}} = \mathcal{F} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) + \mathcal{F}^{(2)} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2, \quad (9.86)$$

то расстояние между последовательными уровнями полного спина со значениями  $S$  и  $S - 1$  будет равно

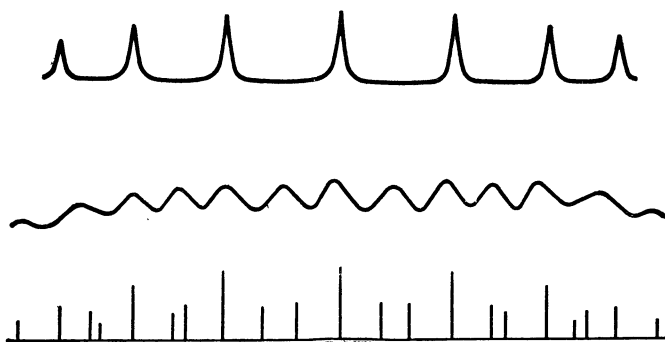
$$W_S - W_{S-1} = \mathcal{F}S + \mathcal{F}^{(2)}S \{S^2 - S_i(S_i + 1) - S_j(S_j + 1)\}, \quad (9.87)$$

и, следовательно, не будет более подчиняться правилу интервалов Ланде. Если удастся экспериментально найти энергии нескольких возбужденных состояний, то можно определить значения  $\mathcal{F}$ , и  $\mathcal{F}^{(2)}$ . Как следует из работы, посвященной парам  $Mn^{2+}$  в  $MgO$ , величина  $\mathcal{F}^{(2)}$  составляет несколько процентов от  $\mathcal{F}$ , причем биквадратный член может быть частично обусловлен искажением решетки, вызванным обменом [55, 56].

## § 11. Эффекты, зависящие от температуры

Возможность температурно зависящих эффектов, обусловленных спин-спиновым взаимодействием, до сих пор не была рассмотрена, не считая вопроса о возбужденных состояниях спектра пар. Гамильтониан спин-спинового взаимодействия не содержит в себе явной зависимости от температуры, и поэтому следует ожидать, что ширина и форма линий, обусловленных спин-спиновым взаимодействием, будут оставаться неизменными. Это утверждение верно в широком интервале температур для большинства веществ, но в данном параграфе мы обсудим два эффекта, опровергающих этот вывод, один из которых наблюдается при высоких температурах, а другой — при низких.

Как подчеркивалось в § 9, влияние спин-спинового взаимодействия на ширину линий проявляется в полной мере тогда, когда локальное поле, вызванное соседними ионами, сохраняется в течение времени, длительного по сравнению с характеристическим временем  $\tau_2$ . Величина, обратная  $\tau_2$ , непосредственно связана с шириной линии, обусловленной спин-спиновым взаимодействием, если только резонансная линия «одномерно уширена». Если же ширина линии обусловлена преимущественно «неоднородным уширением», то лучше рассматривать в качестве  $\tau_2$  среднюю продолжительность цуга волн, испускаемых или поглощаемых спин-системой. Если локальное поле создается другими ионами, время спин-решеточной релаксации которых равно  $\tau_1$ , то оно сохраняется лишь в течение времени порядка  $\tau_1$ , а далее «усредняется до нуля». В этом случае происходит сужение движением, которое можно наблюдать в образцах, содержащих два типа парамагнитных ионов, один



Фиг. 9.11. Спектр  $Gd^{3+}$ ,  $4f^7$ ,  $^8S_{7/2}$ , наблюдавшийся в монокристалле этилсульфата неодима при низкой концентрации.

Наверху — спектр при 90 К, уширение отсутствует вследствие быстрой релаксации ионов  $Nd^{3+}$ . В центре — спектр при 20 К, уширенный дипольным полем ионов  $Nd^{3+}$ . Внизу — триплетная структура каждой линии  $Gd^{3+}$ , вычисленная в предположении дипольного взаимодействия с ближайшей парой ионов  $Nd^{3+}$  (ср. фиг. 9.9). Внешнее магнитное поле параллельно оси  $c$  кристалла, два ближайших иона  $Nd^{3+}$  лежат на этой оси [37].

с очень малым значением  $\tau_1$ , другой — с большим значением  $\tau_2$  (а следовательно, и  $\tau_1$ ), например в этилсульфате неодима с малой примесью ионов гадолиния [37]. При температуре 90 К резонанс от ионов  $Nd^{3+}$  не наблюдался вследствие уширения, обусловленного очень малым значением  $\tau_1$  ( $< 10^{-11}$  с), в то же время резонанс от  $Gd^{3+}$  наблюдался с шириной линии по существу той же самой, что и в случае диамагнитной решетки, как, например, в этилсульфате лантана. При 20 К, когда величина  $\tau_1$  для ионов  $Nd^{3+}$  составляет по крайней мере  $10^{-8}$  с, в спектре  $Gd^{3+}$  наблюдается в полной мере влияние магнитного дипольного поля от Nd. На фиг. 9.11 показана эта разница в разрешении спектра. Найдено, что эффективное время спин-решеточной релаксации для ионов  $Gd^{3+}$  значительно меньше, чем в случае диамагнитной решетки, вследствие связи с быстро флуктуирующими полями, создаваемыми ионами  $Nd^{3+}$ , что обеспечивает путь, по которому энергия может быть быстро передана в решетку. Как и в случае ядерного магнитного резонанса в жидкости, эффект сужения для ионов  $Gd^{3+}$  выражен тем сильнее, чем меньше время спин-решеточной релаксации ионов неодима, тогда как уменьшение величины  $\tau_1$  для ионов Gd должно быть наиболее заметным в том случае, когда  $\tau_1^{-1}$  для ионов Nd того же порядка, что и резонансная частота ионов  $Gd^{3+}$  (т. е. когда фурье-компонента резонансной частоты  $Gd^{3+}$  от флуктуирующего локального поля, создаваемого ионами  $Nd^{3+}$ , имеет максимальную амплитуду).

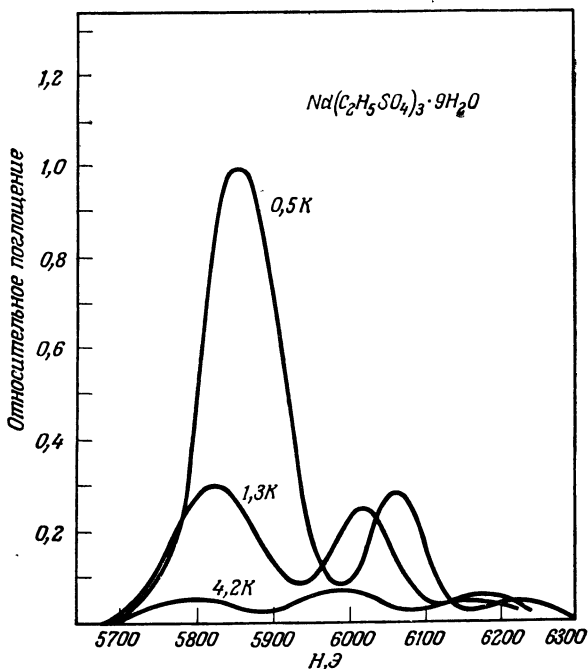
Сужение действительным движением требует намного более коротких времен корреляции в случае электронного магнитного



резонанса, чем при ядерном, и соответственно менее важно (за исключением спинового резонанса на электронах проводимости). В жидкостях оно связано с некоторым необычным влиянием на сверхтонкую структуру (см., например, [57, 58]); в ионных твердых телах оно имеет место только при температурах, при которых становится возможной быстрая ионная диффузия.

Второй (низкотемпературный) эффект, к обсуждению которого мы теперь переходим, не зависит от вмешательства другого явления, например спин-решеточной релаксации, а является просто следствием различия больцмановских заселенностей разных магнитных уровней. При рассмотрении уширения за счет спин-спинового взаимодействия мы до сих пор полагали, что все ориентации соседних диполей равновероятны. Это, конечно, является приближением, которое не приводит к серьезным ошибкам при высоких температурах, когда  $kT \gg g\beta H$ , но при понижении температуры и по мере приближения к области, где  $kT$  того же порядка, что и  $g\beta H$ , заселенность состояний с высокой энергией, зависящих от ориентации спина, становится существенно меньшей, чем у состояний с малой энергией. Если (как мы предполагаем) различие в энергиях связано в основном с зеемановской энергией во внешнем поле, то заселенность меняется при переходе из положения, когда магнитные диполи антипараллельны полю (если гиромангнитное отношение отрицательно, как для свободных электронов, это означает ориентацию спинов, параллельную полю), в позицию параллельных диполей (антипараллельных спинов). Для удобства мы будем ссылаться на это как на переход из положения «вверх» в положение «вниз». Когда  $kT \ll g\beta H$ , спины почти полностью ориентированы «вниз», и статическая намагниченность образца приближается к своему значению при насыщении.

Рассмотрим теперь локальное поле на некотором ионе. Если соседние спины находятся в основном в положении «вверх», то локальное поле, которое они создают на данном ионе, будет, скажем, положительным, тогда как если они направлены в основном «вниз», локальное поле будет отрицательным. Уширение линии возникает вследствие хаотического статистического распределения вероятности положения любого данного соседа «вверх» или «вниз», но если в среднем эти вероятности равны, то центр тяжести линии останется несмещенным относительно положения резонансного пика отдельного иона. Если же вероятности не равны, одно крыло уширенной линии будет иметь большую интенсивность по сравнению с другим (фиг. 9.12), так что центр тяжести будет смещен. Этот эффект тем заметнее, чем больше величина, на которую среднее ожидаемое число спинов «вниз» превышает число «вверх». Величина смещения



Фиг. 9.12. Резонансное поглощение на частоте  $3 \cdot 10^{10}$  Гц в этилсульфате неодима при очень низких температурах (магнитное поле параллельно гексагональной оси).

С понижением температуры пик поглощения растет и смещается постепенно в одну сторону. Спин-спиновое взаимодействие в основном обусловлено дипольным полем от ближайших соседей на гексагональной оси; когда эти диполи выстроены во внешнем поле, создаваемое ими локальное поле добавляется к внешнему полю, так что при очень низких температурах интенсивность концентрируется в линии со стороны слабых полей, если наблюдение происходит при постоянной частоте [59].

определяется средним значением локального поля, которое пропорционально средней намагниченности спин-системы (или систем), ответственной за локальное поле.

Когда температура понижается, так что  $kT$  становится значительно меньше  $g\beta H$ , спины все более и более переходят в состояние «вниз», и локальное поле стремится к своему максимальному значению, соответствующему намагниченности насыщения парамагнитной системы. В то же время смещение центра тяжести резонансной линии также приближается к своему максимальному значению. Это сопровождается уменьшением хаотичности спиновых ориентаций (уменьшением энтропии), так что резонансная линия становится менее широкой и, в идеальном случае, когда все спины полностью выстроятся, ширина будет стремиться к нулю. Однако это предполагает, что локаль-

ное поле (и, следовательно, смещение линии) одинаково во всех частях образца, но вследствие размагничивающих полей это верно только для некоторых форм образца, таких, как сфера или эллипсоид.

Для системы спинов  $S=1/2$  характер температурной зависимости оказывается довольно простым. Если зеемановский гамильтониан для магнитного поля, параллельного оси  $z$ , есть

$$\mathcal{H} = g\beta HS_z,$$

то среднее ожидаемое значение  $S_z$  равно

$$\langle S_z \rangle = -\frac{1}{2} \operatorname{th} \frac{g\beta H}{2kT}. \quad (9.88)$$

Смещение центра тяжести резонансной линии в зависимости от температуры характеризуется первым моментом

$$\langle \Delta\nu \rangle = \langle \nu \rangle - \nu_0, \quad (9.89)$$

где  $\nu_0$  — центральная частота несмещенной линии. При любой данной температуре мы должны бы ожидать смещение  $\langle \Delta\nu \rangle$ , пропорциональное  $\langle S_z \rangle$ . Методом моментов найдено, что фактическое соотношение должно иметь вид

$$h \langle \Delta\nu \rangle = -\frac{1}{2} \operatorname{th} \left( \frac{g\beta H}{2kT} \right) \sum_j \left( \frac{3\mathcal{F}'_{zz}}{2} \right)_{ij}, \quad (9.90)$$

если все спины идентичны, и

$$h \langle \Delta\nu \rangle = -\frac{1}{2} \operatorname{th} \left( \frac{g'\beta H}{2kT} \right) \sum_{j'} (\mathcal{F}_{zz})_{ij'} \quad (9.91)$$

в случае взаимодействия с системой неидентичных спинов  $S'=1/2$ , обозначенных через  $j'$ ,  $g$ -фактор которых в поле вдоль  $z$ -оси есть  $g'$ .

При вычислении второго момента нас интересует его значение относительно центра тяжести  $(\nu_0 + \langle \Delta\nu \rangle)$  смещенной линии, т. е. величина

$$\langle \Delta\nu^2 \rangle_c = \langle \{\nu - (\nu_0 + \langle \Delta\nu \rangle)\}^2 \rangle = \langle \Delta\nu^2 \rangle - (\langle \Delta\nu \rangle)^2, \quad (9.92)$$

скорее, чем значение второго момента  $\langle \Delta\nu^2 \rangle$ , измеренного относительно частоты  $\nu_0$  несмещенной линии. В высокотемпературном приближении, принятом в § 7—10 настоящей главы, величина  $\langle \Delta\nu \rangle$  обращается в нуль, и нет необходимости делать различие между  $\langle \Delta\nu^2 \rangle_c$  и  $\langle \Delta\nu^2 \rangle$ . При низких температурах это не справедливо. Оказывается, что для совокупности идентич-

ных спинов  $S=1/2$  формула для второго момента, измеренного относительно центра смещенной линии, имеет вид

$$h^2 \langle \Delta v^2 \rangle_c = \frac{1}{4} \left\{ 1 - \text{th}^2 \left( \frac{g\beta H}{2kT} \right) \right\} \sum_i \left( \frac{3\mathcal{J}'_{zz}}{2} \right)_{i\bar{i}}^2, \quad (9.93)$$

а в случае спина  $i$ , окруженного набором неидентичных спинов  $i'$  тоже с  $S'=1/2$ , имеем

$$h^2 \langle \Delta v^2 \rangle_c = \frac{1}{4} \left\{ 1 - \text{th}^2 \left( \frac{g'\beta H}{2kT} \right) \right\} \sum_{i'} (\mathcal{J}_{zz})_{i i'}^2. \quad (9.94)$$

Зависящие от температуры множители в фигурных скобках в (9.93) и (9.94) в высокотемпературном пределе переходят в единицу [в согласии с (9.57) при  $S'=S=1/2$ ] и обращаются в нуль при  $T \rightarrow 0$ .

Экспериментальное изучение смещения и формы линии при очень низких температурах было проделано Свейром и Сайделом [59], которые обсуждали также влияние размагничивающих полей и неоднородной прецессии в образце (магнитостатические моды). Классификация на «идентичные» и «неидентичные» спины не является простой, когда резонансные частоты смещены на существенно разные величины вследствие взаимодействия с соседними спинами, как показано на фиг. 9.12. При  $S > 1/2$  может возникнуть дополнительное усложнение из-за расщеплений кристаллическим полем. Свейр и Сайдел [59] провели сравнение теоретического детального обсуждения Макмиллана и Опеховского [47, 48] с экспериментом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Anderson P. W., Adv. Solid State Phys., **14**, 99 (1963).
2. Stevens K. W. H., Rev. Mod. Phys., **25**, 166 (1953).
3. Anderson P. W., Phys. Rev., **115**, 2 (1959).
4. Morija T., Phys. Rev., **120**, 91 (1960).
5. Дзялошинский И., Phys. Chem. Solids, **4**, 241 (1958).
6. Judd B. R., Proc. Roy. Soc., **A250**, 110 (1959).
7. Griffiths J. H. E., Owen J., Park J. G., Partridge M. F., Proc. Roy. Soc., **A250**, 84 (1959).
8. Birgeneau R. J., Hutchings M. T., Baker J. M., Riley J. D., Journ. Appl. Phys., **40**, 1070 (1969).
9. Bleaney B., Proc. Phys. Soc., **77**, 113 (1961).
10. Baker J. M., Phys. Rev., **136**, A1633 (1964).
11. Sugihara K., Journ. Phys. Soc. Japan, **14**, 1231 (1959).
12. McMahon D. H., Silsbee R. H., Phys. Rev., **135**, A91 (1964).
13. Orbach R., Tachiki M., Phys. Rev., **158**, 524 (1967).
14. Wolf W. P., Birgeneau R. J., Phys. Rev., **166**, 376 (1968).
15. Levy P. M., Phys. Rev., **135**, A155 (1964); Phys. Rev. Lett., **20**, 1366 (1968).
16. Elliott R. J., Thorpe M. F., Journ. Appl. Phys., **39**, 802 (1968),

17. *Wickersheim K. A., White R. L.*, Phys. Rev. Lett., **8**, 483 (1962).
18. *Baker J. M., Mau A. E.*, Can. Journ. Phys., **45**, 403 (1967).
19. *Allen S. J.*, Phys. Rev., **166**, 530 (1968).
20. *Bleaney B., Bowers K. D.*, Phil. Mag., **43**, 372 (1952).
21. *Bleaney B., Bowers K. D.*, Proc. Roy. Soc., **A214**, 451 (1952).
22. *Abe H., Shimada J.*, Phys. Rev., **90**, 316 (1953).
23. *Abe H., Shimada J.*, Journ. Phys. Soc. Japan, **12**, 1255 (1957).
24. *van Niekerk J. H., Schoening F. R. L.*, Acta crystalogr., **6**, 227 (1953).
25. *Kokoszka G. F., Allen H. C., Gordon G.*, Journ. Chem. Phys., **42**, 3693 (1965).
26. *Foex G., Karantassis T., Perakis N.*, C. r. hebdom. Séanc. Acad. Sci., Paris, **237**, 982 (1953).
27. *Bagguley D. M. S., Griffiths J. H. E.*, Nature (London), **162**, 538 (1948).
28. *Pryce M. H. L.*, Nature (London), **162**, 539 (1948).
29. *Bagguley D. M. S., Griffiths J. H. E.*, Proc. Roy. Soc., **A201**, 366 (1950).
30. *Ono K., Ohtsuka M.*, Journ. Phys. Soc. Japan, **13**, 206 (1958).
31. *Baker J. M.*, Phys. Rev., **136**, A1341 (1964).
32. *Waller I.*, Zs. Phys., **79**, 370 (1932).
33. *Van Vleck J. H.*, Phys. Rev., **74**, 1168 (1948).
34. *Bleaney B., Ingram D. J. E.*, Proc. Phys. Soc., **A63**, 408 (1950); Proc. Roy. Soc., **A205**, 336; **A208**, 143 (1951).
35. *Van Vleck J. H.*, Nuovo Cim. Suppl., No. 3, **6**, 993 (1957).
36. *Bleaney B.*, Proc. Roy. Soc., **A204**, 203 (1950).
37. *Bleaney B., Elliott R. J., Scovill H. E. D.*, Proc. Phys. Soc., **A64**, 933 (1951).
38. *Gorter C. J., Van Vleck J. H.*, Phys. Rev., **72**, 1128 (1947).
39. *Anderson P. W., Weiss P. R.*, Rev. Mod. Phys., **25**, 269 (1953).
40. *Abragam A.*, The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford, 1961. (См. перевод: А. Абрагам, Ядерный магнетизм, ИЛ, 1963.)
41. *Henderson A. J., Rogers R. N.*, Phys. Rev., **152**, 218 (1966).
42. *Rogers R. N., Carboni F., Richards P. M.*, Phys. Rev. Lett., **19**, 1016 (1967).
43. *Ichiguro E., Kambe K., Usui T.*, Physica, s Grav., **17**, 310 (1951).
44. *Stevens K. W. H.*, Proc. Roy. Soc., **A214**, 237 (1952).
45. *Pryce M. H. L., Stevens K. W. H.*, Proc. Phys. Soc., **A63**, 36 (1950).
46. *Kambe K., Usui T.*, Progr. Theor. Phys., Osaka, **8**, 302 (1952).
47. *McMillan M., Opechowski W.*, Can. Journ. Phys., **38**, 1168 (1960).
48. *McMillan M., Opechowski W.*, Can. Journ. Phys., **39**, 1369 (1961).
49. *Kittel C., Abrahams E.*, Phys. Rev., **90**, 238 (1953).
50. *Anderson P. W.*, Phys. Rev., **82**, 342 (1951).
51. *Harris E. A., Owen J.*, Proc. Roy. Soc., **A289**, 122 (1965).
52. *Cooke A. H., Lazenby R., McKim F. R., Owen J., Wolf W. P.*, Proc. Roy. Soc., **A250**, 97 (1959).
53. *Lines M. E.*, Proc. Roy. Soc. **A271**, 105 (1963).
54. *Owen J.*, Journ. Appl. Phys. Suppl., **32**, 213 S (1961).
55. *Harris E. A., Owen J.*, Phys. Rev. Lett., **11**, 9 (1963).
56. *Rodbell D. S., Jacobs I. S., Owen J., Harris E. A.*, Phys. Rev. Lett., **11**, 10 (1963).
57. *McConnell H. M.*, Journ. Chem. Phys., **25**, 709 (1956).
58. *McGarvey B. R.*, Journ. Phys. Chem., Ithaca, **60**, 71 (1956).
59. *Svare I., Seidel G.*, Phys. Rev., **134**, A172 (1964).

# ГЛАВА

## 10

### СПИН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

В этой главе мы сначала рассмотрим механизмы обмена энергией между парамагнитными ионами (спиновой системой) и тепловыми резервуарами, такими, как поле излучения и колебания решетки (поле фононов) парамагнитного кристалла, а также гелиевым термостатом, в который помещен кристалл. Эти механизмы в настоящее время хорошо изучены, что позволяет дать качественное, а иногда и удовлетворительное количественное объяснение зависимости времени спин-решеточной релаксации от различных параметров и в особенности от температуры. В последнем параграфе рассмотрены некоторые родственные явления, такие, как эффекты узкого фононного горла и фононной лавины, происхождение которых связано со сравнительно малой теплоемкостью при низких температурах фононов, резонансных со спинами.

Спин-фононное взаимодействие оказывает влияние и на параметры статического спинового гамильтониана, приводя к сдвигу  $g$ -фактора и изменению констант тонкого и сверхтонкого расщеплений. Фононы могут индуцировать также «спин-спиновое» взаимодействие между ионами, как об этом уже говорилось в § 4 гл. 9. Подобные эффекты возникают при 0 К за счет нулевых колебаний решетки, и хотя при конечных температурах эти эффекты становятся более существенными, они часто весьма малы, и мы не будем в дальнейшем их рассматривать. Кроме того, мы будем обсуждать в основном лишь сильно разбавленные парамагнитные вещества, избегая тем самым осложнений, которые возникают в более концентрированных образцах за счет влияния спин-спинового взаимодействия на спин-решеточную релаксацию. Тем же вопросам посвящен превосходный

обзор Стивенса [1], который отличается своим подходом к проблеме, а потому может служить хорошим дополнением к настоящей главе.

### § 1. Приближение к тепловому равновесию

Если температура какой-либо системы отличается от температуры окружающей среды, то система не может находиться в тепловом равновесии со средой; если между системой и средой существует тепловой контакт, то их температуры будут выравниваться, приближаясь к некоторому общему значению со скоростью, зависящей от их теплоемкостей, а также от скорости передачи энергии между ними. Если теплоемкость окружающей среды намного больше теплоемкости системы, то температура последней будет приближаться к температуре окружения со скоростью, определяемой лишь теплоемкостью системы и скоростью теплопередачи. Сначала мы предположим, что теплоемкость среды, окружающей систему, бесконечна и что эта среда находится в тепловом равновесии с электромагнитным излучением, спектральная плотность  $\rho_{em}$  которого соответствует температуре  $T_0$ , т. е. температуре среды.

В случае атомной системы энергия передается за счет переходов между атомными энергетическими уровнями, причем эти переходы сопровождаются излучением или поглощением квантов электромагнитного поля. Для простоты рассмотрим сначала систему с двумя уровнями энергии  $a$  и  $b$ , причем  $a$  — нижний уровень, а  $b$  — верхний. Разность энергий уровней равна

$$W_b - W_a = \hbar\omega. \quad (10.1)$$

Простым примером такой системы является система спинов  $S = 1/2$ , находящаяся во внешнем поле, которое вызывает расщепление уровней  $\hbar\omega$ . Заселенности верхнего и нижнего уровней энергии в любой момент времени обозначим соответственно через  $n_a$  и  $n_b$ . Благодаря взаимодействию системы с полем излучения между этими двумя уровнями будут происходить переходы в обоих направлениях, причем количества переходов снизу вверх и сверху вниз будут пропорциональны  $n_a$  и  $n_b$ . Заселенности двух уровней энергии удовлетворяют, очевидно, дифференциальному уравнению

$$-\frac{dn_a}{dt} = \frac{dn_b}{dt} = \omega_{\uparrow} n_a - \omega_{\downarrow} n_b, \quad (10.2)$$

где  $\omega_{\uparrow}$  и  $\omega_{\downarrow}$  — вероятности перехода ионов из нижнего в верхнее состояние и наоборот. Если спиновая система находится в тепловом равновесии с полем излучения при температуре  $T_0$ ,

то производные по времени равны нулю, а заселенности уровней равны своим равновесным значениям  $N_a$  и  $N_b$ . Таким образом,

$$\omega_{\uparrow} N_a - \omega_{\downarrow} N_b = 0, \quad (10.3)$$

откуда

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{\omega_{\downarrow}}{\omega_{\uparrow}}. \quad (10.4)$$

Вероятности переходов выражаются через коэффициенты Эйнштейна  $A$  и  $B$

$$\omega_{\uparrow} = B\rho_{em}, \quad (10.5)$$

$$\omega_{\downarrow} = A + B\rho_{em} = B\rho_{em} \exp \frac{\hbar\omega}{kT_0}, \quad (10.6)$$

где  $\rho_{em}$  — спектральная плотность электромагнитного излучения,  $B$  — коэффициент вынужденного излучения или поглощения,  $A$  — коэффициент спонтанного излучения. Следовательно,

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{A + B\rho_{em}}{B\rho_{em}} = \exp \frac{\hbar\omega}{kT_0}, \quad (10.7)$$

откуда видно, что вероятности переходов различаются именно тем множителем, который обеспечивает больцмановское распределение заселенностей уровней энергии.

Вернемся теперь к случаю, когда спиновая система не находится в равновесии с полем излучения. Путем простых алгебраических преобразований получаем из (10.2)

$$\begin{aligned} \frac{d(n_a - n_b)}{dt} &= -2(\omega_{\uparrow} n_a - \omega_{\downarrow} n_b) = \\ &= (n_a + n_b)(\omega_{\downarrow} - \omega_{\uparrow}) - (\omega_{\downarrow} + \omega_{\uparrow})(n_a - n_b) = \\ &= (\omega_{\downarrow} + \omega_{\uparrow}) \{ (N_a - N_b) - (n_a - n_b) \}, \end{aligned} \quad (10.8)$$

где мы воспользовались тем, что полное число спинов  $N$  постоянно, т. е.

$$n_a + n_b = N_a + N_b = N, \quad (10.9)$$

и соотношением

$$\frac{\omega_{\downarrow} - \omega_{\uparrow}}{\omega_{\downarrow} + \omega_{\uparrow}} = \frac{N_a - N_b}{N_a + N_b},$$

которое следует из (10.4). Решение уравнения (10.8) имеет вид

$$n_a - n_b = (N_a - N_b) + \{ (n_a - n_b)_0 - (N_a - N_b) \} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right), \quad (10.10)$$



где  $(n_a - n_b)_0$  — разность заселенностей при  $t = 0$ , а постоянная  $\tau_1$  определяется соотношением

$$\frac{1}{\tau_1} = \omega_{\uparrow} + \omega_{\downarrow}. \quad (10.11)$$

Подставляя сюда  $\omega_{\uparrow}$  и  $\omega_{\downarrow}$  из (10.5), (10.6), получаем

$$\frac{1}{\tau_1} = A + 2B\rho_{em} = B\rho_{em} \left\{ \exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT_0}\right) + 1 \right\}. \quad (10.12)$$

Если теперь воспользоваться выражением для спектральной плотности электромагнитного излучения (фотонов)

$$\rho_{em} d\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{d\omega}{\exp(\hbar\omega/kT_0) - 1} \quad (10.13)$$

и соотношением между коэффициентами  $A$  и  $B$ , то легко получить

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} B \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT_0} = A \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT_0}. \quad (10.14)$$

Формула (10.11) представляет собой общее выражение для времени релаксации системы с двумя уровнями энергии. Если  $\hbar\omega \ll kT_0$ , то разностью между  $\omega_{\downarrow}$  и  $\omega_{\uparrow}$  можно пренебречь, и мы имеем просто  $1/\tau_1 = 2\omega$ . В этой области температур, как следует из (10.14), величина  $\tau_1^{-1}$  пропорциональна  $T_0$ , поскольку коэффициент  $B$  от температуры не зависит. Очевидно, что это соответствует классическому предельному случаю, когда преобладают процессы вынужденного излучения и поглощения, и вероятности переходов на данной частоте прямо пропорциональны плотности энергии излучения на этой частоте, которая изменяется как  $kT_0$ . В противоположном предельном случае, когда  $\hbar\omega \gg kT_0$ , величина  $\tau_1$  не зависит от температуры и определяется вероятностью спонтанного излучения с верхнего уровня, т. е. значением коэффициента  $A$ , поскольку теперь величина  $\operatorname{cth}(\hbar\omega/2kT_0)$  близка к единице, а в формуле (10.12)  $A \gg B\rho_{em}$ .

В обычной оптической спектроскопии, как правило, выполняется соотношение  $\hbar\omega \gg kT_0$ , хотя оно может нарушаться в случае высокотемпературной плазмы. В области радиочастот обычно  $\hbar\omega \ll kT_0$ . Спектроскопия СВЧ диапазона длин волн при гелиевых температурах соответствует переходной области, так как  $\hbar\omega/kT_0 = 1$  при частоте  $\omega/2\pi = 30$  ГГц, соответствующей длине волны 1 см, при  $T_0 = 1,438$  К. Поэтому при изучении электронного парамагнитного резонанса часто необходимо будет пользоваться самым общим выражением для зависимости времени релаксации от температуры.

Отождествим теперь нашу двухуровневую систему с ансамблем магнитных ионов со спином  $S = 1/2$ , помещенным в поле  $H$ ,

которое вызывает расщепление уровней  $\hbar\omega = g\beta H$ . Намагниченность такой системы, очевидно, равна

$$M = \frac{1}{2} g\beta (n_a - n_b), \quad M_0 = \frac{1}{2} g\beta (N_a - N_b), \quad (10.15)$$

где  $M_0$  — равновесное значение намагниченности при температуре  $T_0$ . Подставляя (10.15) в (10.8) и используя (10.11), получаем уравнение

$$\frac{dM}{dt} = \frac{1}{\tau_1} (M_0 - M), \quad (10.16)$$

которое тождественно уравнению (2.31), если поле  $H$  направлено вдоль оси  $z$ . На этом основании мы можем считать  $\tau_1$  «временем спин-решеточной релаксации», которое было введено в классические уравнения движения для описания пути перехода намагниченности к ее равновесному значению. Заметим, что мы рассмотрели здесь частный случай обмена энергией между ансамблем атомов и ионов с дискретными уровнями энергии и тепловым резервуаром (полем излучения). В общем случае для магнитной системы такой обмен энергии можно описать следующим образом. Если намагниченность системы  $M$  в постоянном поле  $H$  получает приращение  $dM$ , то магнитная энергия системы изменяется на величину  $-HdM$ ; мы считаем, что эта магнитная энергия относится к спиновой системе, обладающей внутренней энергией, которая может изменяться в результате обмена с другим тепловым резервуаром.

Понятие теплового равновесия предполагает равенство температур разных частей тела. В случае системы, состоящей из ионов с двумя уровнями энергии, разделенными интервалом  $\hbar\omega$ , можно ввести так называемую «спиновую температуру»  $T_s$ , записав соотношение

$$\frac{n_a}{n_b} = \exp \frac{\hbar\omega}{kT_s}, \quad (10.17)$$

аналогичное соотношению (10.7). Поскольку намагниченность ансамбля из  $N$  магнитных ионов со спином  $S = 1/2$  равна

$$M = \frac{1}{2} Ng\beta \operatorname{th} \frac{\hbar\omega}{2kT_s},$$

можно представить (10.16) в следующем виде:

$$\frac{d}{dt} \left\{ \operatorname{th} \frac{\hbar\omega}{2kT_s} \right\} = \frac{1}{\tau_1} \left\{ \operatorname{th} \frac{\hbar\omega}{2kT_0} - \operatorname{th} \frac{\hbar\omega}{2kT_s} \right\}. \quad (10.18a)$$

Используя (10.14), получаем

$$\frac{d}{dt} \left\{ \operatorname{th} \frac{\hbar\omega}{2kT_s} \right\} = A \left\{ 1 - \frac{\operatorname{th} (\hbar\omega/2kT_s)}{\operatorname{th} (\hbar\omega/2kT_0)} \right\}. \quad (10.18б)$$

При высоких температурах, когда  $\hbar\omega/kT \ll 1$ , справедлив закон Кюри, так что  $M$  и  $M_0$  пропорциональны  $T_s^{-1}$  и  $T_0^{-1}$ . Вводя обозначения  $\beta_s = 1/kT_s$  и  $\beta_0 = 1/kT_0$ , запишем приближенно (10.18а) в виде

$$\frac{d\beta_s}{dt} = \frac{1}{\tau_1} (\beta_0 - \beta_s). \quad (10.19)$$

При классическом термодинамическом подходе к изучению спин-решеточной релаксации считают, что спиновая система в постоянном внешнем поле обладает теплоемкостью  $C_H$  и что скорость обмена энергией между спиновой системой и решеткой пропорциональна разности их температур. Тогда  $-C_H(dT_s/dt) = \alpha(T_s - T_0)$ , где  $\alpha$  — «коэффициент теплового контакта», или

$$\frac{dT_s}{dt} = \frac{\alpha}{C_H} (T_0 - T_s).$$

Это уравнение можно связать с уравнением для намагниченности, основываясь на законе Кюри. Переписывая (10.16) в виде

$$\frac{dT_s}{dt} = \frac{dM/dt}{dM/dT_s} = \frac{1}{\tau_1} \left( \frac{T_s}{T_0} \right) (T_0 - T_s)$$

и сравнивая два уравнения для  $dT_s/dt$ , приходим к выводу [2, 3], что

$$\tau_1 = \frac{C_H}{\alpha},$$

если только  $|T_0 - T_s| \ll T_0$ ; последнее условие приводит к более существенному ограничению, чем приближение, которое позволило записать (10.19), и свидетельствует о том, что  $C_H$  и  $\alpha$  зависят от температуры.

Для частиц, имеющих больше двух уровней энергии, также можно ввести понятие спиновой температуры, если только отношение заселенностей *любых* двух уровней определяется уравнением (10.17); это оказывается возможным, если спиновая система находится в состоянии внутреннего равновесия. Такое состояние достигается благодаря спин-спиновым взаимодействиям за время  $\tau_2$ , и если  $\tau_2 \ll \tau_1$  (как это часто бывает в магнитно концентрированных системах), понятие спиновой температуры оказывается пригодным при изучении сравнительно медленной спин-решеточной релаксации. В случае же магнитно разбавленных систем мы имеем  $2S + 1$  уравнений, описывающих временное изменение заселенностей  $2S + 1$  уровней энергии, и совсем не обязательно, чтобы решения этих уравнений можно было представить в виде экспоненты с одним временем спин-решеточной релаксации.

Вернемся теперь к простой системе с двумя уровнями энергии, чтобы оценить время релаксации  $\tau_1$ , обусловленное взаимодействием с электромагнитным полем. Для этого необходимо знать величину  $B$  в (10.14); чтобы найти этот коэффициент, воспользуемся обычной формулой для вероятности вынужденного перехода в единицу времени

$$\omega_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle i | \mathcal{H}'_0 | j \rangle|^2 f(\omega), \quad (10.20)$$

где  $\langle i | \mathcal{H}'_0 | j \rangle$  — матричный элемент возмущения  $\mathcal{H}' = \mathcal{H}'_0 \times \exp(\pm i\omega t)$ , а  $f(\omega)$  — функция формы линии, введенная в § 9 гл. 2. В случае линейно поляризованного электромагнитного поля с амплитудой  $H_1$  имеем из (2.56) и (2.57) для перехода  $M \leftrightarrow M - 1$

$$|\mathcal{H}'_0|^2 = \left(\frac{1}{4} H_1\right)^2 (l_1^2 + m_1^2) \langle M - 1 | \mu_- | M \rangle^2.$$

Поскольку средние значения  $l_1^2$  и  $m_1^2$  в случае, когда все направления поляризации равновероятны, равны  $1/3$  и  $H_1^2/8\pi = \rho_{em} d\omega$ , а матричный элемент перехода между состояниями дублета равен  $\langle M - 1 | \mu_- | M \rangle = \gamma\hbar$ , то мы получаем

$$\omega = \frac{\pi}{12} \gamma^2 H_1^2 f(\omega) = \frac{2\pi^2}{3} \gamma^2 \rho_{em} f(\omega) d\omega. \quad (10.21)$$

Если предположить, что ширина линии мала и можно пренебречь изменением спектральной плотности  $\rho_{em}$  в пределах ширины линии, то, интегрируя по частоте и пользуясь соотношением  $\int f(\omega) d\omega = 1$ , получаем

$$B = \frac{2\pi^2}{3} \gamma^2 \quad (10.22)$$

и, следовательно,

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{2\gamma^2}{3} \frac{\hbar\omega^3}{c^3} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT_0} \quad (10.23)$$

для взаимодействия с электромагнитным полем. В случае одиночных электронных спинов ( $J = 1/2$ ,  $g = 2$ ) величина  $B$  есть  $(2\pi^2/3) (e/mc)^2$ ; подставляя в (10.23) частоту  $3 \cdot 10^{10}$  Гц и температуру  $T = 1$  К, получаем  $\tau_1 \approx 10^{10}$  с. Однако в твердых парамагнитных веществах равновесие достигается не за счет взаимодействия с полем излучения, а благодаря взаимодействию спинов с колебаниями решетки. Эти колебания могут рассматриваться как «поле излучения фононов» в твердом теле, причем спектральная плотность этого поля на данной частоте, если отвлечься от усложнений, связанных с существованием продольных и поперечных фононов, больше спектральной плотности (10.13) примерно в  $(c/v)^3 \sim 10^{15}$  раз, где  $v$  — скорость звука.

Следовательно, если отношение коэффициентов вынужденного излучения фононов и фотонов магнитными ионами окажется не меньше  $10^{-15}$ , то взаимодействие спинов с фононами будет сильнее взаимодействия их с фотонами.

Полученная выше очень большая величина времени релаксации  $\tau_1$  объясняется тем, что спектральная плотность электромагнитного излучения на резонансной частоте очень мала. Последнее означает также, что теплоемкость электромагнитного поля существенно меньше теплоемкости спиновой системы, так что в дальнейшем мы должны будем принимать во внимание скорость передачи тепла от окружающей среды высокой теплоемкости электромагнитному полю. Мы не имеем возможности обсуждать здесь дальше этот вопрос, но в следующем параграфе покажем, что даже в случае поля фононов с его необычайно высокой спектральной плотностью теплоемкость может быть все же меньше теплоемкости спиновой системы. Вытекающие отсюда следствия рассмотрены в § 6 настоящей главы.

## § 2. Тепловой резервуар фононов

Спектральную плотность поля фононов можно записать весьма просто по аналогии с электромагнитным полем. Необходимо только учесть, что наряду с поперечными фононами с двумя возможными поляризациями существуют фононы с продольной поляризацией. Если обозначить через  $v_t$  и  $v_l$  скорости поперечных и продольных волн, то

$$\rho_{ph} d\omega = \frac{\hbar\omega^3}{2\pi^2} \left\{ \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right\} \frac{d\omega}{\exp(\hbar\omega/kT_{ph}) - 1}. \quad (10.24)$$

Поскольку наши вычисления будут иметь характер оценок порядка величины, можно пренебречь различием между  $v_t$  и  $v_l$  (так же как и дисперсией скорости волн); поэтому для спектральной плотности энергии поля фононов в интервале частот от  $\omega$  до  $\omega + d\omega$  получаем приближенно выражение

$$\rho_{ph} d\omega = \frac{3\hbar\omega^3}{2\pi^2 v^3} \frac{d\omega}{\exp(\hbar\omega/kT_{ph}) - 1} \quad (10.25)$$

Как уже было показано, (10.25) есть произведение величины

$$\Sigma = \frac{3\omega^2}{2\pi^2 v^3} d\omega, \quad (10.26)$$

представляющей собой число квантовых состояний фононов в единичном объеме в указанном интервале частот, и «числа заполнения» фононов

$$\bar{p} = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT_{ph}) - 1}, \quad (10.27)$$

умноженного на квант энергии ( $\hbar\omega$ ), так как  $\bar{p}(\hbar\omega)$  есть как раз средняя энергия одного собственного колебания. В этих уравнениях мы ввели «температуру фононов»  $T_{ph}$  (§ 6 настоящей главы), которая для фононов данной частоты определяется из уравнения (10.27).

Для индуцирования переходов в спиновой системе необходимо наличие осциллирующего электромагнитного поля на резонансной частоте спинов. Такое электромагнитное поле создается фононами благодаря относительному движению парамагнитного иона и других ионов, несущих электрические заряды (электрические дипольные моменты) или магнитные дипольные моменты. Это относительное движение обусловлено колебаниями решетки и характеризуется величиной деформации  $\epsilon$ , которую необходимо связать со спектральной плотностью фононов. Для собственного колебания с волновым вектором  $q = \omega/v$  матричные элементы поглощения и испускания фононов могут быть выражены через деформацию  $\epsilon_q$ . Так, для кристалла с плотностью  $\rho$ , объем которого равен единице,

$$\epsilon_q = q \left( \frac{\hbar}{2\rho\omega} \right)^{1/2} p^{1/2}$$

в случае, когда поглощается квант решеточных колебаний, т. е. колебательное квантовое число уменьшается от  $p$  до  $p - 1$  и

$$\epsilon'_q = q \left( \frac{\hbar}{2\rho\omega} \right)^{1/2} (p + 1)^{1/2}$$

в случае испускания кванта, т. е. при увеличении квантового числа от  $p$  до  $p + 1$ . Усредняя по  $p$  и суммируя по всем собственным колебаниям в единичном объеме в соответствующем интервале частот, получим с использованием равенства  $q = \omega/v$  следующий результат:

$$\epsilon^2 = \left( \frac{\omega}{v} \right)^2 \frac{\hbar}{2\rho\omega} \bar{p}\Sigma \quad (10.28)$$

для поглощения фононов. Соответствующая величина для испускания фононов больше, чем (10.28), в

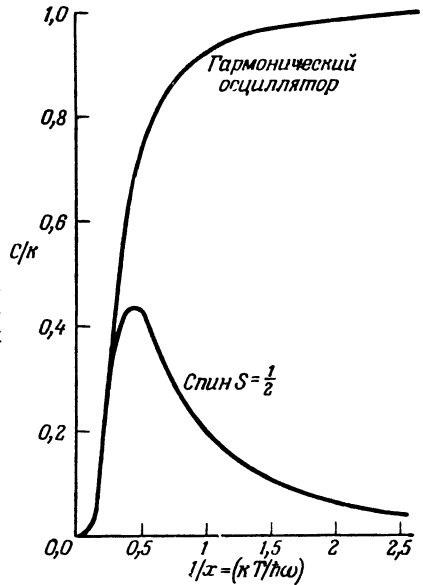
$$\frac{\bar{p} + 1}{\bar{p}} = \exp \frac{\hbar\omega}{kT_{ph}} \quad (10.29)$$

раз [формула (10.27)]; это отношение в точности равно отношению вероятностей переходов с испусканием и поглощением фононов в (10.7). С помощью (10.28) окончательно находим

$$2\rho v^2 \epsilon^2 = (\hbar\omega) \bar{p}\Sigma = \rho_{ph} d\omega, \quad (10.30)$$

где  $\rho$  — плотность кристалла.

Поле фононов отличается от электромагнитного тем, что оно ограничено объемом кристалла, так что если кристалл нахо-



Фиг. 10.1. Удельные теплоемкости системы спинов  $S = 1/2$  с расщеплением  $\hbar\omega$  и гармонических осцилляторов той же частоты.

дится в вакууме, энергия фононов не может свободно протекать через его поверхность в отличие от электромагнитной энергии. Это обстоятельство облегчает сравнение величин теплоемкостей двух систем: ансамбля спинов и поля фононов. Рассматривая снова для простоты систему спинов  $S = 1/2$  с интервалом  $\hbar\omega$  между уровнями энергии, находим, что удельная теплоемкость, отнесенная к одному спину, в постоянном поле  $H$  (поскольку  $\hbar\omega = g\beta H$ ) при температуре  $T$  равна

$$\frac{C_H}{k} = \left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^2 \operatorname{sech}^2 \frac{\hbar\omega}{2kT}, \quad (10.31a)$$

в то время как удельная теплоемкость, отнесенная к одному собственному колебанию на той же частоте, дается формулой

$$\frac{C_{ph}}{k} = \left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^2 \operatorname{cosech}^2 \frac{\hbar\omega}{2kT}. \quad (10.31б)$$

Зависимость этих двух функций от параметра  $1/x$ , где  $x = \hbar\omega/kT$ , представлена на фиг. 10.1. При больших значениях  $1/x$ , или высоких температурах, теплоемкость  $C_{ph}/k$  стремится к единице, а  $C_H/k$  убывает как  $T^{-2}$ . При малых значениях  $1/x$ , или низких температурах, обе удельные теплоемкости становятся равными друг другу, так как можно пренебречь заселенностями всех колебательных уровней, кроме двух самых низких, и обе убывают по экспоненте при  $T \rightarrow 0$ . Отсюда видно,

что, за исключением области высоких температур, когда  $\hbar\omega/kT \ll 1$ , удельные теплоемкости, отнесенные к одному спину и к одному собственному колебанию, лишь несущественно отличаются друг от друга.

Положение существенно изменяется, если принять во внимание относительное число спинов и собственных колебаний кристалла. Для неразведенной туттоновой соли, молярный объем которой равен  $200 \text{ см}^3$ , число парамагнитных ионов в  $1 \text{ см}^3$  составляет  $3 \cdot 10^{21}$ . Чтобы подсчитать по формуле (10.26) число собственных колебаний, резонансных со спинами, необходимо знать величину  $d\omega$ , которая приближенно равна ширине резонансной линии. Если ширину линии принять равной  $\Delta\nu = 0,1 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует изменению магнитного поля в ее пределах около  $1\text{кЭ}$ , то при резонансной частоте  $1 \text{ см}^{-1}$  получим  $d\omega = 2\pi(3 \cdot 10^9)$  и  $\Sigma = 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Даже если взять сильно разбавленный образец, например туттонову соль, в которой лишь 1 из  $10^4$  двухзарядных положительных ионов парамагнитен, то все равно будем иметь  $3 \cdot 10^{17}$  спинов в  $1 \text{ см}^3$ , в то время как ширине линии, скажем, в  $10 \text{ Э}$  (обязанной магнитным моментам протонов) соответствуют  $4 \cdot 10^{13}$  собственных колебаний в  $1 \text{ см}^3$ . Следовательно, в области температур порядка нескольких градусов Кельвина теплоемкость спиновой системы намного больше теплоемкости нормальных колебаний кристалла, резонансных со спинами. К этому обстоятельству мы еще вернемся в § 6, однако в нескольких последующих параграфах этой главы мы не будем обращать на него внимания и вычислим время спин-решеточной релаксации в предположении постоянства температуры фононов  $T_0$ . Очевидно, что последнее предположение соответствует действительности только в том случае, если фононы резонансной частоты находятся в тепловом контакте с некоторой системой, обладающей высокой теплоемкостью, температуру которой  $T_0$  мы будем называть «температурой термостата».

Оценивая выше величину  $\Sigma$ , мы использовали для скорости звука  $v$  значение  $3 \cdot 10^3 \text{ мс}^{-1}$ . До настоящего времени выполнено лишь небольшое число экспериментов по определению скорости  $v$  в кристаллах тех типов, которые обычно используются при исследовании парамагнитного резонанса: так Миккельсон и Степлтон [4] для скорости звука в  $\text{LaCl}_3$  получили значение  $2 \cdot 10^3 \text{ мс}^{-1}$ , тогда как Шайрен [5] измерил скорость распространения продольных волн частоты  $10 \text{ ГГц}$  вдоль оси  $\langle 100 \rangle$  кристалла  $\text{MgO}$ , которая оказалась равной  $9,25 \cdot 10^3 \text{ мс}^{-1}$ . (Скорость поперечных волн составляет лишь  $6,5 \cdot 10^3 \text{ мс}^{-1}$ .) Ради простоты в этой главе мы будем по-прежнему считать  $v = 3 \cdot 10^3 \text{ мс}^{-1}$ . Для акустических волн частоты  $30 \text{ ГГц}$  длина волны  $\lambda \approx 10^{-5} \text{ см} = 10^2 \text{ нм}$ , что больше расстояний между ионами



в кристалле (электромагнитная волна такой частоты имеет длину  $\lambda = 1$  см). Это обстоятельство оправдывает использование для  $\epsilon_q$  приближения (10.28), согласно которому величина деформации  $\epsilon_q$  пропорциональна  $2\pi/\lambda = q = \omega/v$ . При гелиевых температурах фононы с длинами волн порядка межионных расстояний в кристалле (т. е. фононы, частоты которых лежат вблизи верхней границы спектра, соответствующей температуре Дебая) уже больше не возбуждены, что облегчает вычисление некоторых интегралов, взятых по всему спектру частот, с которыми мы встретимся позже. Они обычно имеют вид

$$I_n = \int_0^{\infty} \frac{x^n e^x}{(e^x - 1)^2} dx \approx I'_n = \int_0^{\infty} x^n e^{-x} dx = n! \quad (10.32)$$

Например, точное значение равно  $I_4 = 4\pi^4/15 = 26,0$ , в то время как  $I'_4 = 4! = 24$ , причем относительная ошибка убывает с ростом  $n$ .

### § 3. Спин-решеточная релаксация, обусловленная фононами, — механизм Валлера

Процесс релаксации включает в себя испускание или поглощение кванта энергии спиновой системой, и мы сейчас рассмотрим, как этот квант может быть поглощен или испущен колебаниями решетки (полем фононов). Переход между двумя уровнями энергии спиновой системы может быть индуцирован только осциллирующим электромагнитным полем определенной частоты, откуда следует, что должен существовать какой-то механизм, посредством которого колебания решетки приводят к появлению такого поля. В самой ранней теории, предложенной Валлером [6], этот механизм представлял собой модуляцию спин-спинового взаимодействия волнами решетки, т. е. учитывался тот факт, что локальное магнитное поле, которое создается в месте расположения некоторого иона магнитным моментом соседнего иона, флуктуирует в процессе колебаний, поскольку при этом меняется расстояние между ионами.

Можно было бы предположить, что модуляция обменного взаимодействия, величина которого сильно зависит от расстояния между ионами, также приведет к спин-решеточной релаксации. Однако это не так, если обменная энергия изотропна, поскольку в этом случае изменение взаимодействия приводит просто к изменению синглет-триплетного расщепления (см. фиг. 9.2), причем никаких новых матричных элементов не возникает (на языке квантовой механики можно сказать, что операторы зеемановской энергии и изотропного обмена коммутируют). Спин-решеточную релаксацию может вызвать анизотроп-

ное обменное взаимодействие, оператор которого аналогичен по форме оператору магнитного дипольного взаимодействия (обсуждение этого вопроса содержится в работе Харриса и Ингвессона [7]).

Магнитное поле, которое создает дипольный момент  $\mu$  в точке расположения соседнего иона на расстоянии  $r$ , по порядку величины равно  $\mu/r^3$ . Если деформация решетки меняется со временем по гармоническому закону с угловой частотой  $\omega$ , то  $r = r_0 (1 + \varepsilon \cos \omega t)$ , и

$$r^{-3} = r_0^{-3} (1 - 3\varepsilon \cos \omega t + \dots). \quad (10.33)$$

В результате возникает осциллирующее магнитное поле с частотой  $\omega$ , у которого среднее значение квадрата величины равно

$$H_1^2 = (3\varepsilon)^2 H_i^2, \quad (10.34)$$

где  $H_i^2$  — среднее значение квадрата статического локального поля

$$H_i^2 = 2\mu^2 \sum r_0^{-6} = \alpha n^2 \mu^2, \quad (10.35)$$

$\alpha$  — постоянная, немногим большая единицы,  $n$  — число магнитных ионов с моментом  $\mu$  в единице объема. Используя соотношение (10.30), получаем

$$H_1^2 = \frac{9H_i^2}{2\rho v^2} \rho_{ph} d\omega, \quad (10.36)$$

в то время как соответствующая величина для электромагнитного поля равна  $H_1^2 = 8\pi \rho_{em} d\omega$ . Следовательно, механизм Валлера оказывается эффективнее в

$$\frac{9H_i^2}{16\pi\rho v^2} \frac{3c^3}{2v^3} \quad (10.37)$$

раз, так что вместо (10.23) можно записать

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{9H_i^2 \gamma^2 \hbar \omega^3}{16\pi\rho v^5} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT_0} = \left( \frac{9\alpha}{16\pi} \right) \left( \frac{\gamma^2 n^2 \mu^2 \hbar}{\rho v^5} \right) \omega^3 \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT_0}. \quad (10.38)$$

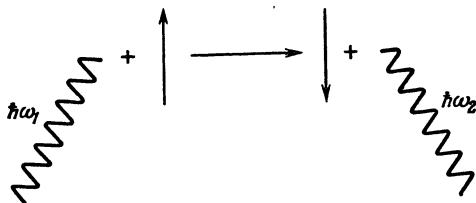
Чтобы оценить порядок величины  $\tau_1$  по формуле (10.38), положим численный множитель  $9\alpha/16\pi$  равным единице,  $\rho = 2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$  и  $n = 3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  (эти значения характерны для неразведенных двойных сульфатов элементов группы железа). Тогда, если значение  $\mu$  равно 1 магнетону Бора, время релаксации  $\tau_1$  при частоте 30 ГГц и температуре 1 К оказывается равным примерно  $10^3$  с. Эта величина, хотя и много меньше той, которую мы вычислили в § 1 настоящей главы, все еще слишком велика; потребуется около 20 мин для того, чтобы при 1 К

в поле 10 кЭ тепло от спиновой системы перешло в решетку. В сильно разведенных кристаллах время  $\tau_1$  будет много больше, поскольку величина  $H_i^2$  линейно уменьшается с концентрацией при разбавлении, характеризующемся случайным распределением ионов; на опыте, однако, не было обнаружено такой зависимости  $\tau_1$  от концентрации.

Все рассмотренные до сих пор процессы являются «прямыми» процессами, при которых спиновая система и поле излучения обмениваются одним квантом энергии. Они приводят к большим временам релаксации вследствие того, что спектральная плотность энергии поля излучения на резонансной частоте очень мала. Для электромагнитного поля рассеяние фотона нерезонансной частоты, сопровождающееся переходом в спиновой системе, является процессом более высокого порядка, и им можно пренебречь. Однако, как указал Валлер, аналогичный процесс для фононов, который можно рассматривать как поглощение одного фонона и испускание другого, может оказаться очень важным. Этот процесс легче всего описать, рассматривая модуляцию внутреннего поля. Предположим, что в кристалле существуют деформации двух различных частот, которые можно представить в виде  $\varepsilon_1 \cos \omega_1 t$  и  $\varepsilon_2 \cos \omega_2 t$ . Тогда разложение  $r^{-3}$  будет уже иным:

$$\begin{aligned} r^{-3} &= r_0^{-3} (1 + \varepsilon_1 \cos \omega_1 t + \varepsilon_2 \cos \omega_2 t)^{-3} = \\ &= r_0^{-3} [1 - 3\varepsilon_1 \cos \omega_1 t - 3\varepsilon_2 \cos \omega_2 t + \\ &+ 3\varepsilon_1 \varepsilon_2 \{ \cos(\omega_1 - \omega_2)t + \cos(\omega_1 + \omega_2)t \} + \dots], \quad (10.39) \end{aligned}$$

откуда видно, что в кристалле возникают деформации с частотами  $\omega_1 - \omega_2$  и  $\omega_1 + \omega_2$ , которые являются величинами второго порядка малости. Это означает, что в результате сложения двух деформаций с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$  при выполнении условия  $\omega = \omega_1 \pm \omega_2$  в кристалле возникает осциллирующее магнитное поле с частотой  $\omega$ , необходимое для того, чтобы в спиновой системе могли происходить переходы. Практически мы будем иметь дело лишь с разностью частот (см. ниже), поэтому процесс можно рассматривать как поглощение спиновой системой фонона с энергией  $\hbar\omega_1$  и испускание фонона с энергией  $\hbar\omega_2$ , причем разность энергий  $\hbar\omega$  забирается у спиновой системы, и закон сохранения энергии оказывается выполненным (фиг. 10.2). Этот процесс часто называют «рамановским», поскольку он аналогичен эффекту Рамана в оптической спектроскопии. Если рассмотреть зависимость спектральной плотности энергии фононов от частоты (фиг. 10.3), то можно легко убедиться, что рамановский процесс является эффективным механизмом спин-решеточной релаксации. Так, в прямом процессе могут принять участие только фононы с частотой  $\omega$ , однако число их очень



Фиг. 10.2. Схематическое представление рамановского процесса, в котором „переворачивание спина“ вызывается рассеянием фонона с изменением его частоты.

Этот процесс можно рассматривать как виртуальное поглощение фонона с энергией  $\hbar\omega_1$  и испускание фонона с энергией  $\hbar\omega_2$ ; при этом энергия сохраняется, если  $\hbar\omega_2 - \hbar\omega_1 = \hbar\omega$ , где  $\hbar\omega$  — изменение энергии спина. Очевидно, что если последняя положительна, то  $\hbar\omega_2 < \hbar\omega_1$ , и наоборот.

мало. В рамановском же процессе участвуют любые два фонона, необходимо только, чтобы разность их частот была равна резонансной частоте спиновой системы; этому условию удовлетворяет гораздо большее число фононов, частоты которых лежат во всех участках спектра, в том числе и вблизи максимума распределения. Последнее обстоятельство приводит к тому, что при высоких температурах рамановский процесс начинает преобладать над прямым, несмотря на то, что это процесс второго порядка.

Из фиг. 10.3 также видно, что число фононов, для которых  $\omega_1 + \omega_2 = \omega$ , намного меньше числа фононов, для которых  $\omega_1 - \omega_2 = \omega$ , поэтому вкладом первых в релаксацию можно пренебречь.

Из разложения  $r^{-3}$  следует, что средний квадрат магнитного поля, осциллирующего с частотой  $\omega = \omega_1 - \omega_2$ , равен

$$H_1^2 = (3\epsilon_1\epsilon_2)^2 H_i^2 = 9an^2\mu^2\epsilon_1^2\epsilon_2^2, \quad (10.40)$$

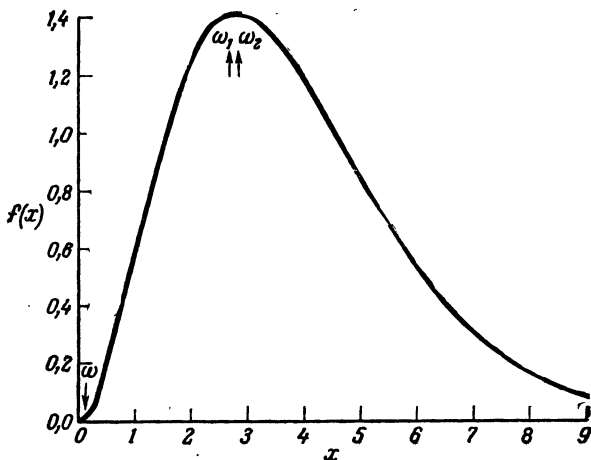
так что, согласно (10.21), вероятность перехода в спиновой системе вычисляется по формуле

$$\omega = \frac{\pi}{12} \gamma^2 H_1^2 f(\omega).$$

Определяя связь величин  $\epsilon_1^2$  и  $\epsilon_2^2$  со спектральной плотностью энергии поля фононов, мы должны помнить, что  $\epsilon_2$  относится к кванту, испущенному спиновой системой, а  $\epsilon_1$  — к поглощенному кванту, так что формулу (10.30) можно записать

$$\rho v^2 \epsilon_1^2 = \frac{1}{2} \rho_1 d\omega_1, \quad (10.41)$$

$$\rho v^2 \epsilon_2^2 = \frac{1}{2} \rho_2 d\omega_2 \exp \frac{\hbar\omega_2}{kT_0}$$



Фиг. 10.3. График функции  $f(x) = x^3 / (e^x - 1)$ , представляющей собой спектральную плотность энергии фононов ( $x = \hbar\omega/kT_0$ )

Стрелки указывают значение плотности энергии фононов, участвующих в прямых процессах ( $\omega$ ), при  $(\hbar\omega/kT_0) = 0,1$ , а также значения плотности ( $\omega_1, \omega_2$ ), определяющие скорость рамановских процессов; частоты  $\omega_1, \omega_2$  при этом могут быть выбраны в любом участке спектра.

и

$$\omega = \frac{3\pi a n^2 \mu^2 \gamma^2}{16\rho^2 v^4} \int \int f(\omega) \rho_1 \rho_2 \exp\left(\frac{\hbar\omega_2}{kT_0}\right) d\omega_1 d\omega_2. \quad (10.42)$$

При вычислении двойного интеграла следует иметь в виду, что частоты  $\omega_1$  и  $\omega_2$  не независимы, а связаны соотношением  $|\omega_1 - \omega_2| = \omega$ ; поскольку в общем случае частота  $\omega \ll \omega_1, \omega_2$ , этот интеграл можно заменить следующим:

$$\begin{aligned} \int \rho_{ph}^2 \exp\left(\frac{\hbar\omega_l}{kT_0}\right) d\omega_l \int f(\omega) d\omega &= \int \frac{9\hbar^2 \omega_l^6 \exp(\hbar\omega_l/kT_0) d\omega_l}{4\pi^4 v^6 \{\exp(\hbar\omega_l/kT_0) - 1\}^2} = \\ &= \frac{9\hbar^2}{4\pi^4 v^6} \left(\frac{kT_0}{\hbar}\right)^7 \int_0^{x_m} \frac{x^6 e^x dx}{(e^x - 1)^2} = \frac{9\hbar^2}{4\pi^4 v^6} \left(\frac{kT_0}{\hbar}\right)^7 I_6, \end{aligned} \quad (10.43)$$

где  $\omega_l$  — частота фононов, и мы использовали равенство  $\int f(\omega) d\omega = 1$ . Интеграл по частотам колебаний решетки вычисляется в пределах от нуля до частоты Дебая; при низких температурах, когда частоты вблизи верхнего предела не возбуждены, этот предел можно заменить бесконечностью. Тогда интеграл  $I_6$  приближенно [формула (10.32)] заменяется на

$$\int_0^{\infty} x^6 e^{-x} dx = 6!,$$

и мы получаем

$$\frac{1}{\tau_1} = 2\omega = 6! \left( \frac{27\alpha}{32\pi^3} \right) \frac{\gamma^2 \hbar^2 n^2 \mu^2}{\rho^2 v^{10}} \left( \frac{kT_0}{\hbar} \right)^7. \quad (10.44)$$

Используя те же значения параметров, что и прежде, приходим к выводу:

$$\frac{1}{\tau_1} \sim 10^{-13} T_0^7;$$

эта величина очень мала при 1 К, но она становится больше, чем вклад в релаксацию от прямого процесса Валлера, уже начиная с температуры 50 К.

Интеграл  $I_6$  можно также легко вычислить в пределе высоких температур, когда  $kT_0$  больше, чем максимальная энергия фононов  $\hbar\omega_m$ , хотя этот случай не столь интересен в практическом отношении. Поскольку теперь  $x \ll 1$ ,

$$I_6 = \int_0^{x_m} \frac{x^6 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \sim \int_0^{x_m} x^4 dx = \frac{1}{5} x_m^5 = \frac{1}{5} \left( \frac{\hbar\omega_m}{kT_0} \right)^5,$$

и, следовательно,

$$\frac{1}{\tau_1} = \left( \frac{27\alpha}{160\pi^3} \right) \frac{\gamma^2 n^2 \mu^2}{\rho^2 v^{10}} \omega_m^5 k^2 T_0^2, \quad (10.45)$$

где  $\omega_m$  — максимальная частота фононов. Полагая температуру Дебая равной 100 К, что типично для многих парамагнитных солей, получаем для  $\omega_m$  значение  $10^{13}$  Гц; оценивая далее  $1/\tau_1$  с теми же значениями параметров, что и раньше, находим

$$\frac{1}{\tau_1} \sim 10^{-6} T_0^2,$$

так что при 300 К время  $\tau_1$  все еще будет равно 10 с. Этот результат резко противоречит опыту, согласно которому  $\tau_1$  при комнатной температуре имеет значения от  $10^{-6}$  до  $10^{-12}$  с и даже меньше.

#### § 4. Спин-решеточная релаксация, обусловленная модуляцией электрического поля кристалла

Очевидно, что рассмотренные в предыдущем параграфе релаксационные процессы, обусловленные модуляцией спин-спинового взаимодействия, недостаточно быстры, чтобы объяснить результаты эксперимента, во всяком случае для магнитно разбавленных солей. Гайтлер и Теллер [8] рассмотрели более эффективный механизм релаксации; теория его была разработана Кронигом [9] и Ван Флеком [10], который в большой и подроб-

ной работе рассчитал времена релаксации и получил правильный порядок величины. Этот механизм обусловлен модуляцией электрического кристаллического поля или поля лигандов при движении электрически заряженных ионов в процессе решеточных колебаний. Очевидно, что колебания решетки порождают флуктуирующее *электрическое* поле, т. е. по существу приводят к появлению динамического взаимодействия орбита — решетка, а не прямого взаимодействия электронный спин — решетка. Однако подобно тому, как статическое кристаллическое поле приводит к расщеплению орбитальных уровней энергии магнитного иона и косвенно воздействует на спиновые состояния за счет спин-орбитальной связи, так и флуктуирующее электрическое поле лигандов может вызвать переходы между этими состояниями. При рассмотрении такого рода процессов мы, конечно, должны принимать во внимание ограничения, которые существуют для действия электрического поля на магнитные ионы; наиболее важным здесь является равенство нулю матричных элементов электрического возмущения между состояниями крамеровых дублетов.

Теоретический расчет изменения электрического поля кристалла в процессе решеточных колебаний связан с такими же (или бóльшими) вычислительными трудностями, которые возникают при расчете статического кристаллического поля (поля лигандов). Эту проблему упрощенно решил Орбах [11], который представил потенциал электрического поля кристалла  $V$  в виде разложения по степеням деформаций:

$$V = V^{(0)} + \varepsilon V^{(1)} + \varepsilon^2 V^{(2)} + \dots, \quad (10.46)$$

где первый член справа есть не что иное, как статическое поле. Второй и третий члены представляют собой потенциал добавочного электрического поля, возникающего за счет деформации решетки в первом и втором порядке соответственно. Чтобы определить их воздействие на магнитный ион, необходимо учесть спин-орбитальную связь и использовать представления слабого, среднего или сильного кристаллического поля в соответствии с величиной статического члена в разложении. На этом основании (10.46) можно рассматривать как взаимодействие «магнитный ион — решетка».

Если  $\varepsilon$  — флуктуирующая деформация, обусловленная колебаниями решетки, то второй и последующие члены в (10.46) представляют собой динамическую часть взаимодействия магнитного иона с решеткой. Разумным допущением (более подробно оно обсуждается Скоттом и Джеффрисом [12]) является предположение, согласно которому каждый из членов  $V^{(n)}$  имеет тот же порядок величины, что и  $V^{(0)}$ , хотя члены  $V^{(n)}$  будут, конечно, содержать в себе слагаемые более низкой симметрии,

чем  $V^{(0)}$ , поскольку деформация понижает локальную симметрию. Это допущение дает возможность оценить по порядку величины время спин-решеточной релаксации, и мы снова рассмотрим сначала так называемый «прямой процесс», при котором релаксационный переход сопровождается испусканием или поглощением одного фонона.

### Прямой процесс

Из уравнений (10.20) и (10.46) получаем

$$\omega_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \epsilon^2 |\langle i | V^{(1)} | j \rangle|^2 f(\omega). \quad (10.47)$$

Используя далее (10.30), чтобы выразить  $\epsilon^2$  через спектральную плотность энергии фононов, и интегрируя по частотам, приходим к следующему выражению для коэффициента Эйнштейна вынужденного испускания и поглощения фононов:

$$B = \frac{\pi}{\hbar^2 \rho v^2} |V^{(1)}|^2. \quad (10.48)$$

Если теперь воспользоваться выражением для спектральной плотности энергии фононов (10.25), то получим

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{3}{2\pi \hbar \rho v^5} |V^{(1)}|^2 \omega^3 \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT_0}. \quad (10.49)$$

Для ионов с четным числом электронов основные состояния, которые возникают в статическом кристаллическом поле, могут представлять собой смесь различных орбитальных состояний, так что матричные элементы  $V^{(1)}$  между ними конечны и не зависят от частоты; в этом случае температурная и частотная зависимость выражения (10.49) будет такой же, что и для фотонов (10.23). Если уровни вырождены в нулевом магнитном поле, то  $\hbar\omega = g\beta H$ ; тогда

$$\frac{1}{\tau_1} \text{ изменяется как } H^3 \operatorname{cth} \frac{g\beta H}{2kT_0} \quad (10.50)$$

$$\text{или как } H^2 T_0, \text{ если } \frac{g\beta H}{2kT_0} \ll 1. \quad (10.51)$$

Для крамерсова дублета матричные элементы электрического потенциала  $V^{(1)}$  в нулевом магнитном поле равны нулю вследствие симметрии состояний относительно обращения времени. Однако внешнее магнитное поле примешивает к основному возбужденные состояния с весом  $g\beta H/\Delta$  или  $\hbar\omega/\Delta$ , где  $\Delta$  — расщепление в кристаллическом поле. В результате состояния дублета уже не являются точно состояниями, получающимися друг из



друга при обращении времени, и мы приближенно можем заменить  $V^{(1)}$  на

$$\frac{\hbar\omega}{\Delta} V^{(1)}.$$

Отсюда

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{3\hbar}{2\pi\rho v^5} \frac{1}{\Delta^2} |V^{(1)}|^2 \omega^5 \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT_0}, \quad (10.52)$$

что приводит к следующей зависимости от поля и температуры:

$$\frac{1}{\tau_1} \text{ изменяется как } H^5 \operatorname{cth} \frac{g\beta H}{2kT_0} \quad (10.53)$$

$$\text{или как } H^4 T_0, \text{ если } \frac{g\beta H}{kT_0} \ll 1. \quad (10.54)$$

Для редкоземельных ионов с четным числом электронов квадрат  $|V^{(1)}|^2$  по порядку величины равен  $10-100$   $(\text{см}^{-1})^2$ , поэтому, полагая  $3V = \Delta = 30$   $\text{см}^{-1}$ , получаем для  $\tau_1$  значение  $10^{-3}$  с при  $1$  К и интервале между уровнями энергии в  $1$   $\text{см}^{-1}$ ; в случае крамерсовых дублетов дополнительный множитель  $(\hbar\omega/\Delta)^2$ , который появляется в выражении (10.52), имеет порядок величины  $10^{-3}$ , и  $\tau_1$  оказывается равным  $\sim 1$  с. Для ионов группы железа матричные элементы возмущения имеют гораздо большую величину, и поэтому времена релаксации оказываются соответственно короче.

Мы видим, что флуктуирующее электрическое поле вызывает переходы между состояниями крамерсова дублета только в том случае, если нарушена их симметрия по отношению к обращению времени; это условие впервые было сформулировано Ван Флеком [10]. Дополнительный множитель, который появляется при этом в выражении для матричного элемента возмущения как следствие нарушения симметрии состояний, тесно связан с температурно-независимым (ванфлековским) членом в магнитной восприимчивости и подобно ему может быть полностью анизотропным. Отсюда следует, что для данной ориентации кристалла величина  $1/\tau_1$  пропорциональна  $\omega^5$  или  $H^5$ , но если измерения проводятся при постоянной частоте и в переменном поле  $H$  и если кристалл вращается, то нельзя ожидать, что величина  $1/\tau_1$  окажется просто пропорциональной  $H^2\omega^3$ .

Магнитное сверхтонкое взаимодействие также приводит к нарушению симметрии состояний крамерсова дублета по отношению к обращению времени, примешивая возбужденные электронные состояния двумя способами. Во-первых, диагональная часть магнитного сверхтонкого взаимодействия может быть скомбинирована с зеемановским членом, что дает  $\hbar\omega = g\beta(H + H_n)$ , где поле  $H_n$  пропорционально магнитному квантовому числу ядра  $m$  [см. (1.30) или § 6 гл. 1]; отсюда сле-

дует, что если измерения проводятся при постоянной частоте, то формула (10.52) по-прежнему справедлива, хотя в слабых полях ( $H < H_n$ ) поле  $H_n$  будет оказывать более сильное действие, чем  $H$ . Во-вторых, недиагональные члены в магнитном сверхтонком взаимодействии, включающие операторы  $I_{\pm}$ , примешивают возбужденные состояния с весом  $A'/\Delta'$ , который не зависит от  $\omega$ ; поэтому изменение  $\tau$  с частотой определяется формулой (10.49), а не (10.52), однако численно величина  $\tau$  оказывается в  $(A'/\Delta')^2$  раз меньше величины, определяемой (10.49). Здесь  $A'$  — матричный элемент магнитного сверхтонкого взаимодействия между основным дублетом и возбужденным состоянием с энергией  $\Delta'$  (которая может отличаться от  $\Delta$ ). Мы видим, что релаксация может осуществляться посредством запрещенных переходов с  $\Delta m = \pm 1$ , скорость которых в сильных полях, если пренебречь различием  $\Delta$  и  $\Delta'$ , примерно в  $(A'/\hbar\omega)^2$  раз меньше скорости разрешенных переходов с  $\Delta m = 0$ ; последняя определяется уравнением (10.52). Бейкер и Форд [13], а также Ларсон и Джеффрис [14] показали, что эти запрещенные переходы могут дать заметный вклад в релаксацию.

#### Двухфононный процесс Орбаха

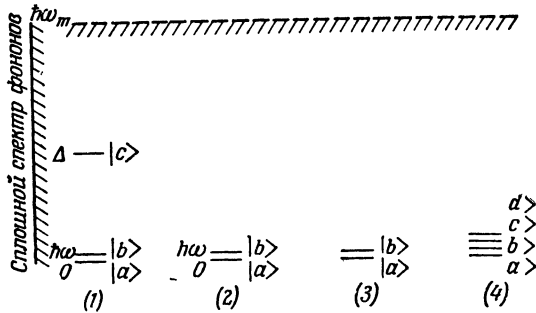
В 1961 г. Финн, Орбах и Вольф [15] (см. также работу Маненкова и Прохорова [16]) экспериментально подтвердили вывод о том, что в магнитной релаксации большую роль могут играть двухфононные процессы, предложенные Орбахом<sup>1)</sup>. Предположим, что магнитный ион имеет уровни энергии, которые изображены на фиг. 10.4,  $I$ , где указаны два низко лежащих состояния (ими могут быть состояния крамерсова дублета) и возбужденное состояние  $|c\rangle$ , энергия которого меньше, чем максимальная энергия фононов. Тогда, если ион находится в состоянии  $|b\rangle$ , то он может поглотить фонон соответствующей частоты и в результате прямого процесса оказаться в состоянии  $|c\rangle$ . В этом состоянии ион спонтанно или вынужденно испускает второй фонон и переходит в состояние  $|a\rangle$ . В результате осуществляется не прямой переход ионов из состояния  $|b\rangle$  в состояние  $|a\rangle$ , который может оказаться быстрее прямого перехода, поскольку фононов с энергией  $\Delta$  гораздо больше. Если прямой переход между состояниями  $|a\rangle$  и  $|b\rangle$  имеет очень малую вероятность, то уравнения для заселенностей будут иметь вид

$$\frac{dn_a}{dt} = -\omega_{ac}n_a + \omega_{ca}n_c,$$

$$\frac{dn_b}{dt} = -\omega_{bc}n_b + \omega_{cb}n_c,$$

<sup>1)</sup> Независимо от Орбаха аналогичные процессы были рассмотрены Л. К. Аминовым [38]. — *Прим. ред.*

$$\Delta - |c\rangle = \begin{matrix} |d\rangle \\ |c\rangle \end{matrix}$$



Фиг. 10.4. Схемы уровней энергии в теории спин-решеточной релаксации. 1 — процесс Орбаха; 2 — рамановский процесс (ион с четным числом электронов); 3 — рамановский процесс (ион с нечетным числом электронов); 4 — процесс Орбаха — Блюма (основной мультиплет).

где величины  $\omega$  относятся теперь к переходам из нижних состояний в возбужденное  $|c\rangle$  и обратно. Вообще говоря, нас интересуют эффекты, которые приводят в первую очередь к изменению заселенностей уровней  $a$  и  $b$ , как, например, при насыщении перехода  $|a\rangle \leftrightarrow |b\rangle$ , но которые не изменяют в первом приближении значение  $n_c$ . Поэтому, если пренебречь различием между  $\omega_{ac}$  и  $\omega_{bc}$  и обозначить их просто через  $\omega_\uparrow$ , то можно записать

$$\frac{d(n_a - n_b)}{dt} = -\omega_\uparrow (n_a - n_b),$$

откуда следует, что

$$\frac{1}{\tau_1} = \omega_\uparrow = \frac{3}{2\pi\hbar^4\rho v^5} |V^{(1)}|^2 \Delta^3 \frac{1}{\exp(\Delta/kT_0) - 1}, \quad (10.55)$$

где  $V^{(1)}$  — произведение матричных элементов между состояниями  $|a\rangle$ ,  $|b\rangle$  и состоянием  $|c\rangle$ . Скорость рассматриваемого релаксационного процесса чрезвычайно сильно зависит от температуры, поскольку при  $\Delta \gg kT_0$

$$\frac{1}{\tau_1} \text{ изменяется как } \Delta^3 \exp\left(-\frac{\Delta}{kT_0}\right) \quad (10.56)$$

и не зависит от приложенного магнитного поля в той степени, в какой поле не влияет на  $\Delta$ .

Используя для группы редких земель те же значения параметров, что и прежде, произведем оценку величины  $1/\tau_1$ ; получим

$$\frac{1}{\tau_1} \sim 10^4 \Delta^3 \exp\left(-\frac{\Delta}{T_0}\right),$$

если  $\Delta$  измеряется в градусах Кельвина; эксперимент дает значения  $1/\tau_1$  в пределах  $(10^3 - 10^5)\Delta^3 \exp(-\Delta/T_0)$ .

Для любых подобных процессов, которые протекают в две стадии, следует ожидать появления в формулах более чем одной вероятности перехода, но если эти вероятности существенно отличаются друг от друга, то скорость процесса будет определяться наименьшей из них. В рассмотренном выше случае при  $\Delta \gg kT_0$  более медленным является процесс вынужденного поглощения фонона при переходе иона в состояние  $|c\rangle$ , тогда как возвращение иона в основное состояние происходит главным образом в результате процесса спонтанного испускания фонона, имеющего при данных условиях большую вероятность. Поэтому вероятностью перехода, которая контролирует скорость процесса, является  $\omega_{\uparrow}$ , именно она и появляется в (10.55).

Если  $\omega_{ca}$  и  $\omega_{cb}$  не равны друг другу, то мы не получим простого экспоненциального закона изменения заселенностей уровней с одним временем релаксации. Обсуждение общего случая (включая ситуацию, когда энергия состояний  $|a\rangle$  и  $|b\rangle$  больше энергии состояния  $|c\rangle$ ) дано Харрисом и Ингвессоном [7].

### *Двухфононный рамановский процесс*

Рассмотрим теперь двухфононные рамановские процессы, подобные тем, которые были изучены Валлером, но с другим механизмом взаимодействия, определяющимся электрическим полем кристалла, а не магнитным полем спиновых моментов. Как и прежде, в результате такого процесса магнитный ион совершает переход из состояния  $|b\rangle$  в состояние  $|a\rangle$  или в противоположном направлении, что сопровождается виртуальным поглощением фонона с частотой  $\omega_1$  и испусканием фонона с частотой  $\omega_2$ . Условие, обеспечивающее сохранение энергии, по-прежнему записывается в виде  $\omega_2 - \omega_1 = \pm \omega$ . Оно означает, что если в кристалле существуют деформации с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , то, складываясь, они могут привести к появлению в кристаллическом потенциале слагаемого, осциллирующего с частотой  $\omega = |\omega_2 - \omega_1|$ . Подобно магнитному спин-спиновому взаимодействию, рассмотренному в § 3 этой главы, кристаллический потенциал зависит от отрицательных степеней расстояний между ионами, так что в разложении потенциала должны содержаться члены, нелинейные по  $r$  (квадратичные и более высоких степеней), как это указано в (10.46).

Мы проведем различие между двумя типами рамановских процессов, которые назовем процессами «первого» и «второго» порядка в соответствии со свойствами возмущения, действующего на ион.

а) Рамановский процесс первого порядка осуществляется тогда, когда матричные элементы кристаллического потенциала

$V^{(2)}$  в (10.46) между состояниями  $|a\rangle$  и  $|b\rangle$  магнитного иона отличны от нуля. Соответствующая этому случаю вероятность перехода равна

$$\omega = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\epsilon_1 \epsilon_2 V^{(2)}|^2 f(\omega). \quad (10.57a)$$

б) Рамановский процесс второго порядка состоит в том, что один фотон вызывает виртуальный переход магнитного иона из основного состояния в возбужденное состояние  $|c\rangle$ , а второй фотон приводит к виртуальному переходу иона из состояния  $|c\rangle$  в другое нижнее состояние. Вероятность перехода в этом случае равна

$$\omega = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \frac{\epsilon_1 V_1^{(1)} \epsilon_2 V_2^{(1)}}{\Delta} \right|^2 f(\omega), \quad (10.57б)$$

где  $V_1^{(1)}$ ,  $V_2^{(1)}$  — матричные элементы  $V^{(1)}$  между состояниями  $|a\rangle$ ,  $|b\rangle$  и возбужденным состоянием  $|c\rangle$ . Причина, по которой учитывается лишь «виртуальные» переходы (в противоположность процессу Орбаха), состоит в том, что состояние  $|c\rangle$  имеет энергию, лежащую за пределами непрерывного спектра энергии фононов, как показано на фиг. 10.4, 2.

Рамановский процесс каждого типа приводит, как и прежде, к вероятностям перехода, зависящим от произведения  $\epsilon_1^2 \cdot \epsilon_2^2$ , причем квадраты деформаций могут быть выражены через спектральные плотности энергии фононов на частотах  $\omega_1$  и  $\omega_2$  посредством соотношений (10.28) — (10.30). Вычисления проводятся так же, как в § 3 этой главы; интегрируя по всем частотам фононов  $\omega_i$ , получаем

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_1} = 2\omega &= \frac{9}{4\pi \rho^2 v^{10}} \left\{ (V^{(2)})^2 + \frac{(V^{(1)})^4}{\Delta^2} \right\} \int_0^{\omega_m} \frac{\omega_i^6 \exp(\hbar\omega_i/kT_0)}{\{\exp(\hbar\omega_i/kT_0) - 1\}^2} d\omega_i = \\ &= \frac{9}{4\pi^3 \rho^2 v^{10}} \left\{ (V^{(2)})^2 + \frac{(V^{(1)})^4}{\Delta^2} \right\} \left( \frac{kT_0}{\hbar} \right)^7 I_6. \end{aligned} \quad (10.58)$$

При низких температурах интегрирование, как и прежде, можно провести от нуля до бесконечности и заменить интеграл приближенно на  $I_6 = 6!$ ; тогда

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{9(6!)}{4\pi^3 \rho^2 v^{10}} \left\{ (V^{(2)})^2 + \frac{(V^{(1)})^4}{\Delta^2} \right\} \left( \frac{kT_0}{\hbar} \right)^7. \quad (10.59)$$

Если предположить, что  $V^{(1)} \sim V^{(2)} \sim \Delta$ , то вклады в релаксацию от рамановских процессов первого и второго порядка оказываются сравнимыми по величине, и их трудно разделить экспериментально. Грубая оценка показывает, что рамановские процессы будут происходить быстрее прямого процесса [формула (10.49)] в  $(10^{-7} - 10^{-6}) T_0^6$  раз, так что они становятся доминирующими при температурах выше 10 К. Формулы (10.58),

(10.59) справедливы, однако, только для ионов с четным числом электронов, поэтому необходимо отдельно рассмотреть ионы с крамерсовым вырождением.

При изучении прямых процессов мы видели, что матричные элементы  $V^{(1)}$  между состояниями крамерсова дублета равны нулю; то же самое можно сказать и о  $V^{(2)}$ . Однако внешнее магнитное поле нарушает симметрию состояний дублета по отношению к обращению времени; оно примешивает другие состояния с весом  $g\beta H/\Delta'$  или  $\hbar\omega/\Delta'$ , поэтому рамановский процесс первого порядка по-прежнему разрешен, но приводит к меньшей скорости релаксации, которую можно получить, видоизменив очевидным образом (10.59), т. е.

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{9(6I)}{4\pi^3\rho^2v^{10}} \left(\frac{\hbar\omega}{\Delta'}\right)^2 (V^{(2)})^2 \left(\frac{kT_0}{\hbar}\right)^7. \quad (10.60)$$

Здесь мы написали  $\Delta'$ , а не  $\Delta$ , потому что оператор зеemanовской энергии имеет отличный от нуля матричный элемент между основным состоянием и возбужденным (с энергией  $\Delta'$ ), не обязательно совпадающим с тем, для которого не равен нулю матричный элемент  $V^{(1)}$ .

Подобные осложнения возникают и при изучении рамановского процесса второго порядка для иона с нечетным числом электронов, но проявляются они не столь непосредственно. Уровни энергии такого иона всегда остаются двукратно вырожденными в статическом поле кристалла, так что возбужденное состояние  $|c\rangle$  и состояние  $|d\rangle$ , получающееся из него при обращении времени, имеют одинаковую энергию, как показано на фиг. 10.4, 3. Поэтому в (10.57б) необходимо взять сумму матричных элементов по состояниям  $|c\rangle$  и  $|d\rangle$ , в результате чего приходим к выражению

$$\frac{\langle a|V_2^{(1)}|c\rangle\langle c|V_1^{(1)}|b\rangle}{\hbar\omega_1 - \Delta} + \frac{\langle a|V_1^{(1)}|d\rangle\langle d|V_2^{(1)}|b\rangle}{-\hbar\omega_2 - \Delta}. \quad (10.61)$$

Произведения матричных элементов, записанные здесь, равны по величине, но противоположны по знаку; можно показать, что этот результат, который часто называют «ванфлековским» сокращением, объясняется симметрией состояний по отношению к обращению времени [§ 4 гл. 15 (т. 2)]. Поэтому сумма двух членов в (10.61) равнялась бы нулю, если бы не различие в знаменателях, состоящее в том, что энергии фононов  $\hbar\omega_l$  имеют противоположные знаки для поглощения и испускания фонона соответственно. Точное значение суммы (10.61) есть величина порядка

$$\frac{2\hbar\omega_l}{\Delta} \frac{V^2}{\Delta},$$

где  $\omega_l$  — частота решетки, и  $\Delta \gg \hbar\omega_l$ .

Используя это выражение для матричного элемента при вычислении вероятности перехода для рамановского процесса второго порядка, получаем

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_1} &= \frac{9\hbar^2}{\pi^3 \rho^2 v^{10}} \left( \frac{V^4}{\Delta^4} \right) \int_0^{\omega_m} \frac{\omega_l^8 \exp(\hbar\omega_l/kT_0)}{\{\exp(\hbar\omega_l/kT_0) - 1\}^2} d\omega_l = \\ &= \frac{9\hbar^2}{\pi^3 \rho^2 v^{10}} \left( \frac{V^4}{\Delta^4} \right) \left( \frac{kT_0}{\hbar} \right)^9 I_8, \end{aligned} \quad (10.62)$$

где

$$I_8 = \int_0^{x_m} \frac{x^8 e^x}{(e^x - 1)^2} dx.$$

При низких температурах этот интеграл приближенно можно заменить на  $I_8 \approx 8!$ , в результате чего имеем

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{(9!) \hbar^2}{\pi^3 \rho^2 v^{10}} \left( \frac{V^4}{\Delta^4} \right) \left( \frac{kT_0}{\hbar} \right)^9. \quad (10.63)$$

Оценка, проведенная с теми же значениями параметров, что и прежде, дает

$$\frac{1}{\tau_1} \sim 10^{-5} T_0^9,$$

поэтому рассматриваемый процесс будет преобладать над прямым процессом для крамерсова дублета, уже начиная с 5 К. При еще более высоких температурах мы не можем с уверенностью ожидать, что обратная величина времени релаксации будет пропорциональна  $T_0^9$ , поскольку этот простой закон явился следствием приближенного рассмотрения свойств фононного спектра [17].

Рассмотренный выше рамановский процесс вызывает релаксационные переходы между состояниями крамерсова дублета с вероятностью, не зависящей от приложенного магнитного поля, в противоположность процессу первого порядка [формула (10.60)], для осуществления которого наличие такого поля необходимо, поскольку оно приводит к нарушению симметрии состояний относительно обращения времени. Если положить  $V^{(1)} = V^{(2)} = \Delta = \Delta'$ , то очень грубая оценка показывает, что (10.60) меньше (10.63) примерно в  $10^{-2} (\hbar\omega/kT_0)^2$  раз; следовательно, рамановский процесс первого порядка обычно не существует, за исключением области очень низких температур, где он в отличие от процессов этого типа приводит к полевой зависимости  $1/\tau_1 \sim H^2$  для дублета с расщеплением  $\hbar\omega = g\beta H$ . Однако при таких температурах в релаксации, по-видимому, будет преобладать прямой процесс.

### Мультиплетное основное состояние

Блум и Орбах [18] рассмотрели еще один важный случай релаксации, когда основное состояние является мультиплетом, т. е. когда состояния  $|c\rangle$  и  $|d\rangle$  имеют фактически ту же энергию, что и состояния  $|a\rangle$  и  $|b\rangle$  (фиг. 10.4, 4). Тогда в уравнении (10.61) величина  $\Delta$  очень мала, и ею можно пренебречь по сравнению с энергией фононов  $\hbar\omega_1$  и  $\hbar\omega_2$ . Поскольку числители в этом выражении имеют противоположные знаки, происходит сложение двух членов, а не вычитание, в результате чего матричный элемент оказывается равным по порядку величины  $V^2/\hbar\omega_l$ . Вместо (10.58) теперь имеем

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{9}{4\pi^3\rho^2v^{10}} \left(\frac{V^4}{\hbar^2}\right) \int_0^{\omega_m} \frac{\omega_l^4 \exp(\hbar\omega_l/kT_0)}{\{\exp(\hbar\omega_l/kT_0) - 1\}^2} d\omega_l = \\ = \frac{9}{4\pi^3\rho^2v^{10}} \left(\frac{V^4}{\hbar^2}\right) \left(\frac{kT_0}{\hbar}\right)^5 I_4. \quad (10.64)$$

При низких температурах интегрирование можно распространить до бесконечности; в результате получаем приближенно  $I_4 \approx I'_4 = 4!$ , и

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{9(3!)}{\pi^3\rho^2v^{10}} \left(\frac{V^4}{\hbar^2}\right) \left(\frac{kT_0}{\hbar}\right)^5. \quad (10.65)$$

Для некрамерсовых дублетов Уолкер [19] описал механизм релаксации, который также дает зависимость от температуры  $T_0^5$  и может вызывать переходы между состояниями мультиплета, не симметричными относительно обращения времени.

## § 5. Основные результаты теории и сравнение с экспериментом

Теперь мы дадим сводку формул для времени спин-решеточной релаксации, полученных в предыдущем параграфе, и проведем сравнение с некоторыми экспериментальными результатами. Ограничимся при этом обсуждением тех случаев, когда эффекты узкого фоновго горла, рассмотрению которых посвящен § 6 данной главы, не проявляются. Мы рассмотрим сначала ионы с четным числом электронов, затем ионы с крамерсовым вырождением и с  $S > 1/2$  в области низких температур; в конце кратко обсудим релаксацию при высоких температурах.

Экспериментальные методы измерения  $\tau_1$  можно разделить на два типа: стационарные и нестационарные. Первые включают: а) классический низкочастотный метод [2, 3]; б) резонансный метод, в котором наблюдается зависимость степени насыщения перехода от величины мощности приложенного осцилли-



рующего поля; этот метод требует знания вероятности перехода, ширины линии и напряженности поля (§ 8 и 9 гл. 2). Нестационарные методы включают в) наблюдение восстановления сигнала парамагнитного резонанса при малой мощности переменного поля вслед за приложением насыщающего импульса — метод, имеющий те преимущества, что можно отдельно наблюдать каждую разрешенную линию и измерять более чем одно время релаксации; г) методы спинового эха, обладающие еще большим преимуществом по сравнению с «в» из-за их более высокой чувствительности, поскольку в этом случае восстановление сигнала резонанса может наблюдаться и при большой мощности переменного поля; д) наблюдение восстановления статической намагниченности вслед за насыщающим импульсом либо прямым измерением, либо измерением некоторых величин (например, при изучении эффекта вращения плоской поляризации), пропорциональных намагниченности. С помощью методов «а» и «д» можно измерить среднюю величину времени релаксации для всех магнитных подуровней, в то время как метод «б» позволяет найти время релаксации, определяемое совокупным действием всех релаксационных каналов. Вообще говоря, методы «в» или «г» являются наиболее точными и легко могут быть использованы для измерения времен релаксации, величины которых лежат в широких пределах. Метод «г» особенно чувствителен и (подобно «б») может быть применен для очень разбавленных образцов.

#### *Ионы с четным числом электронов*

Для резонансной частоты  $\omega/2\pi$  формулы для времени релаксации можно свести в одну

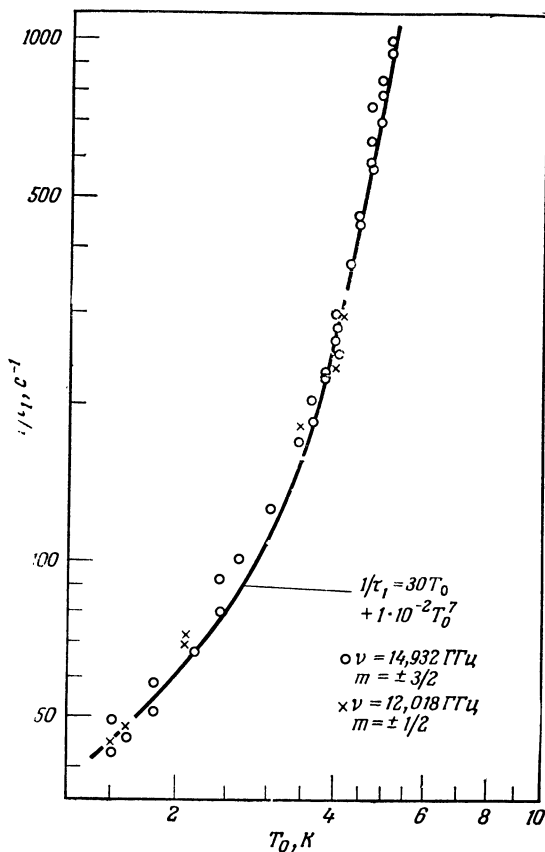
$$\frac{1}{\tau_1} = R_d (\hbar\omega)^3 \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT_0} \quad [\text{прямой процесс (10.49)}] +$$

$$+ R_{or} \Delta^3 \left\{ \exp \left( \frac{\Delta}{kT_0} \right) - 1 \right\}^{-1} \quad [\text{процесс Орбаха (10.55)}] +$$

$$+ R_r T_0^7 \quad [\text{рамановский процесс (10.59)}], \quad (10.66)$$

где  $R_d$ ,  $R_{or}$ ,  $R_r$  — параметры, имеющие очевидный смысл,  $\Delta$  — энергия возбужденного электронного состояния, лежащего в пределах непрерывного спектра фононов.

Экспериментальное определение вкладов прямого и рамановского процессов во время релаксации можно провести на примере  $Tb^{3+}$  в этилсульфате иттрия, воспользовавшись данными работы [20], приведенными на фиг. 10.5. Основным состоянием этого иона с четным числом электронов (§ 6, гл. 5) является дублет, слегка расщепленный кристаллическим полем; измерения времени релаксации в работе [20] выполнены в нулевом



Фиг. 10.5. Скорость спин-решеточной релаксации  $1/\tau_1$  как функция температуры  $T_0$  для 1%  $\text{Tb}^{3+}$  в этилсульфате иттрия в нулевом магнитном поле [20].

внешнем поле, когда разрешенными переходами являются переходы между сверхтонкими подуровнями с  $|m| = 3/2$  и  $m = 1/2$  соответственно. В этих экспериментах выполнялось условие  $\hbar\omega \ll kT_0$ , при котором первое слагаемое в (10.66) можно приближенно представить как  $R_d(\hbar\omega)^2(2kT_0)$ , откуда видна его линейная зависимость от температуры  $T_0$ . Если начальное расщепление некрамерсова дублета мало по сравнению с зеемановским расщеплением, прямой процесс приводит к тому, что величина  $1/\tau_1$  оказывается пропорциональной  $H^2T_0$ .

Очень приближенные оценки, дающие лишь порядок величины, показывают, что для группы редких земель, когда  $\hbar\omega =$

$$= g\beta H \equiv 1 \text{ см}^{-1},$$

$$\frac{1}{\tau_1} = 10^3 T_0 + (10^3 - 10^5) \Delta^3 \exp\left(-\frac{\Delta}{T_0}\right) + (10^{-2} - 10^2) T_0^7, \quad (10.67)$$

где  $\tau_1$  измеряется в секундах, а  $\Delta$  — в градусах Кельвина, при условии  $T_0/\Delta \ll 1$ .

*Ионы с нечетным числом электронов*

Полученные нами формулы для времени релаксации можно записать вместе в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_1} = & R_d (\hbar\omega)^5 \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT_0} \text{ [прямой процесс (10.52)]} + \\ & + R_{or} \Delta^3 \left\{ \exp\left(\frac{\Delta}{kT_0}\right) - 1 \right\}^{-1} \text{ [процесс Орбаха (10.55)]} + \\ & + R_r T_0^9 + R'_r \left(\frac{\hbar\omega}{k}\right)^2 T_0^7 \text{ [рамановские процессы (10.63) и (10.60)].} \end{aligned} \quad (10.68)$$

Если выполняются неравенства  $g\beta H = \hbar\omega \ll kT_0 \ll \Delta$ , то приближенно имеем

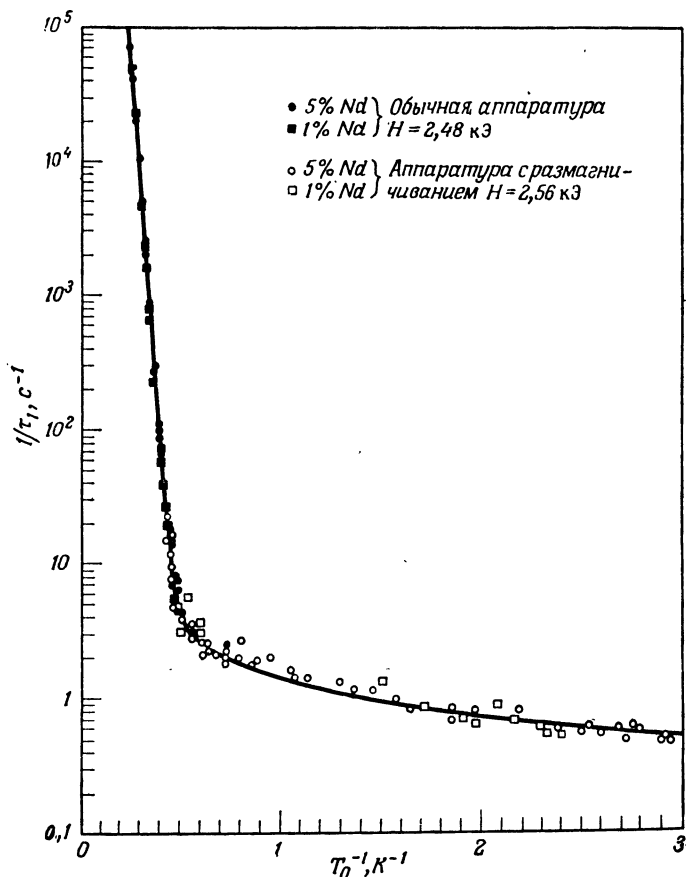
$$\frac{1}{\tau_1} = R'_d H^4 T_0 + R_{or} \Delta^3 \exp\left(-\frac{\Delta}{kT_0}\right) + R_r T_0^9 + R'_r \left(\frac{g\beta H}{k}\right)^2 T_0^7. \quad (10.69)$$

Необходимо помнить, что для прямого процесса множитель  $(\hbar\omega)^2$  или  $H^2$  в выражении для времени релаксации появляется вследствие необходимости нарушения симметрии состояний по отношению к обращению времени и что величины  $R_d$  и  $R'_d$  зависят от направления магнитного поля. Тем же свойством обладают и  $R'_r$  [17]. Грубые оценки показывают, что для группы редких земель, когда  $g\beta H = \hbar\omega \equiv 1 \text{ см}^{-1}$ ,

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_1} = & T_0 + (10^3 - 10^5) \Delta^3 \exp\left(-\frac{\Delta}{T_0}\right) + (10^{-5} - 10^{-1}) T_0^9 + \\ & + (10^{-5} - 10^{-1}) T_0^7, \end{aligned} \quad (10.70)$$

где  $\tau_1$  измеряется в секундах, а  $\Delta$  — в градусах Кельвина.

Результаты эксперимента, подтверждающего наличие слагаемых, пропорциональных  $T_0$  и  $T_0^9$ , были уже приведены на фиг. 1.24 для  $\text{Nd}^{3+}$  в этилсульфате иттрия. Зависимость времени релаксации того же иона в лантан-магниево-нитрате от температуры показана на фиг. 10.6; в этом случае преобладающими являются слагаемые, соответствующие процессу Орбаха и прямому процессу, причем температурная зависимость вклада от прямого процесса определяется функцией  $\operatorname{cth}(\hbar\omega/2kT_0)$ , поскольку измерения проводились в области температур, где отношение  $\hbar\omega/2kT_0$  приближенно равно 0,6. Не было замечено ни-



Фиг. 10.6. Экспериментальные значения скорости спин-решеточной релаксации  $1/\tau_1$  иона  $\text{Nd}^{3+}$  в  $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  при поле  $\mathbf{H}$ , перпендикулярном оси  $c$ , в температурном интервале от 0,3 до 4,3 К.

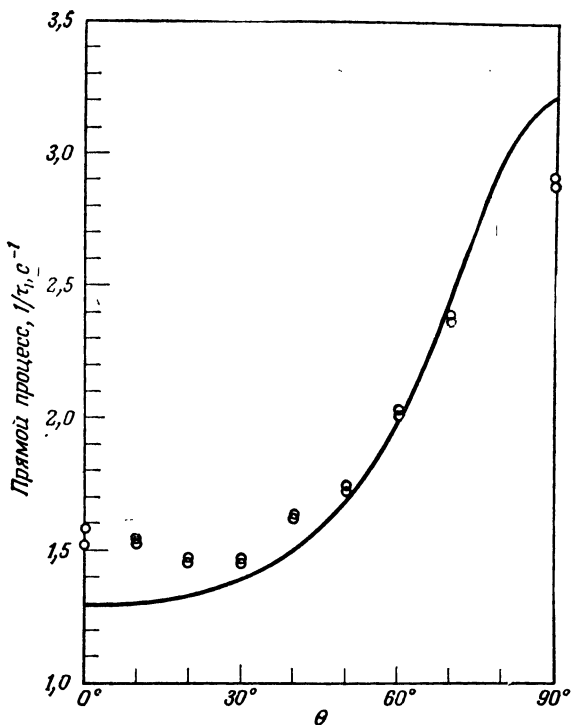
Приведенные данные не обнаруживают зависимости от концентрации и хорошо описываются формулой

$$\frac{1}{\tau_1} = 6,3 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{47,6}{T_0}\right) + 0,3 \operatorname{cth}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT_0}\right) \text{ с}^{-1},$$

показывающей, что при высоких температурах в релаксации преобладает процесс Орбаха, а при более низких — прямой процесс. При самых низких температурах релаксация обязана спонтанному испусканию фононов [21].

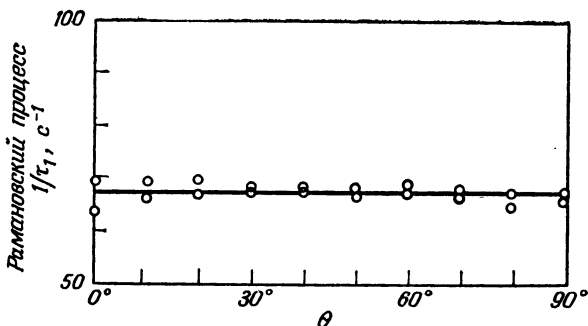
какого различия во временах релаксации образцов, содержащих 1 и 5%  $\text{Nd}^{3+}$ , что говорит о независимости времени релаксации от концентрации в этих пределах.

Измерение времени релаксации иона  $\text{Nd}^{3+}$  в указанных веществах позволяет также изучить и другие свойства релаксационных процессов. На фиг. 10.7 показано изменение величины

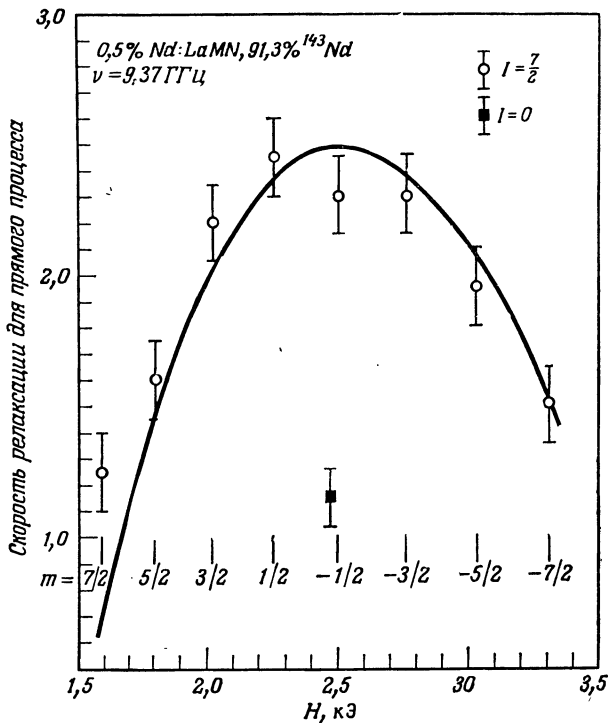


Фиг. 10.7. Изменение величины  $1/\tau_1$  для концентрации 0,1%  $\text{Nd}^{3+}$  в этилсульфате иттрия в зависимости от угла  $\theta$ , образованного внешним магнитным полем  $H$  и осью симметрии кристалла при температуре  $T_0 = 1,52$  К.

Частота равна 9,41 ГГц. Сплошная линия характеризует угловую зависимость, полученную при приближенном теоретическом рассмотрении [22].



Фиг. 10.8. Результаты измерения скорости релаксации  $1/\tau_1$  для того же образца, что и на фиг. 10.7, но при более высокой температуре  $T = 4,21$  К. Видно, что вклад в  $1/\tau_1$  от рамановского процесса изотропен. Это согласуется с уравнением (10.63); скорость рамановского процесса изменяется с температурой как  $T_0^9$  (см. фиг. 1.24) [22].



Фиг. 10.9. Влияние дополнительных каналов релаксации с участием сверхтонкого взаимодействия для 0,5%  $\text{Nd}^{3+}$  в лантан-магниево нитрате.

Сплошная линия представляет эмпирически найденное соотношение  $(\tau_1 T_0)^{-1} = 0,12 \{ (I + 1) - m^2 \} + 1 \cdot 10^{-7} H^2$  для скорости прямого процесса, где первое слагаемое обязано своим происхождением сверхтонкому взаимодействию, а второе — внешнему полю, нарушающему симметрию состояний дублета относительно обращения времени [22].

$1/\tau_1$  в зависимости от угла  $\theta$  между внешним полем  $H$  и осью симметрии кристалла при температуре 1,52 К, когда доминирующим в релаксации является прямой процесс; однако при 4,21 К, когда более существенным становится рамановский процесс, величина  $1/\tau_1$  не зависит от угла (фиг. 10.8). Результаты измерения времени релаксации  $\text{Nd}^{3+}$  в кристалле лантан-магниевого нитрата, содержащем 0,5%  $\text{Nd}^{3+}$  и обогащенном до 91,3% изотопом  $^{143}\text{Nd}$  ( $I = 7/2$ ), приведенные на фиг. 10.9, показывают, какую важную роль в релаксации может играть магнитное сверхтонкое взаимодействие. Релаксационный механизм с участием этого взаимодействия дает дополнительный вклад в скорость прямого процесса

$$\frac{1}{\tau_1} = R_d^{\text{СТС}} (\hbar\omega)^3 \text{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT_0}, \quad (10.71)$$

где в рассматриваемом случае коэффициент

$$R_d^{\text{CTC}} \sim \{I(I+1) - m^2\}, \quad (10.72)$$

$m$  — магнитное квантовое число ядра.

Ионы с  $S > 1/2$

Для ионов, имеющих более чем два электронных уровня, положение осложняется тем, что становятся возможными не один, а несколько переходов между уровнями энергии с различными в общем случае частотами. Скорость релаксации для прямого процесса уже не описывается формулой с гиперболическим котангенсом, но если  $\hbar\omega/2kT_0 \ll 1$ , прямой процесс по-прежнему приводит к тому, что величина  $1/\tau_1$  пропорциональна  $T_0$ . В этом случае

$$\frac{1}{\tau_1} = R_d T_0 \quad (\text{прямой процесс}) + \\ + R_r T_0^5 \quad [\text{рамановский процесс (10.65)}], \quad (10.73)$$

причем если имеются другие низколежащие уровни энергии, может также оказаться существенным процесс Орбаха. Согласно (10.65), параметр  $R_r$  по порядку величины равен  $10^{-3} \text{ с}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ , и, как нашел Хуанг [23] для иона  $\text{Eu}^{2+}(4f^7, {}^8S_{7/2})$  в  $\text{CaF}_2$ ,

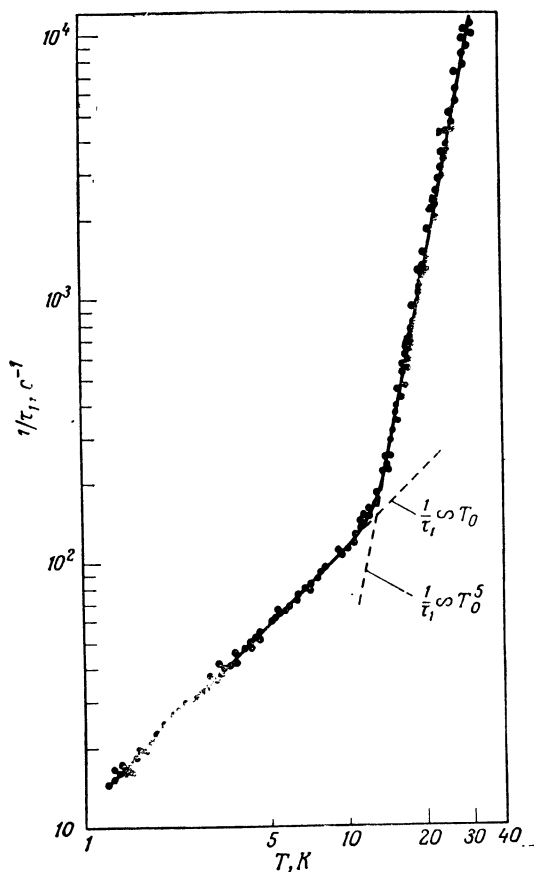
$$\frac{1}{\tau_1} = 12T_0 + 5,3 \cdot 10^{-4} T_0^5 \text{ с}^{-1} \quad (10.74)$$

для переходов  $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ . Сопоставление этого результата с данными эксперимента проведено на фиг. 10.10. Бириг, Вебер и Варшав [24] показали для изоэлектронного иона  $\text{Gd}^{3+}$  в  $\text{CaF}_2$ , что обратная величина времени релаксации пропорциональна  $T_0^5$  с коэффициентом пропорциональности, имеющим тот же порядок величины. Аналогичный результат получили Горак и Нолле [25] для ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{BaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  с тем лишь отличием, что коэффициент при  $T_0^5$  имел гораздо большую величину.

*Рамановские процессы при высоких температурах*

При высоких температурах, когда  $kT_0 \gg \hbar\omega_m$ , где  $\hbar\omega_m = k\theta_D$  ( $\theta_D$  — температура Дебая), все рамановские процессы приводят приближенно к следующей температурной зависимости времени релаксации:

$$\frac{1}{\tau_1} = R_r \left( \frac{kT_0}{\hbar} \right)^{n+1} I_n = R_r \left( \frac{kT_0}{\hbar} \right)^{n+1} \int_0^{x_m} x^{n-2} dx = \\ = R_r \left( \frac{kT_0}{\hbar} \right)^{n+1} \frac{x_m^{n-1}}{n-1} = R'_r T_0^2, \quad (10.75)$$



Фиг. 10.10. Экспериментально найденная зависимость скорости релаксации  $1/\tau_1$  от температуры для  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{CaF}_2$  при концентрации 0,0047%.

Измерения выполнены на переходе  $M + 1/2 \leftrightarrow M - 1/2$  в основном состоянии  $^8S_{7/2}$ , имеющем небольшое начальное расщепление, в поле 3,27 кЭ, направленном вдоль оси  $\langle 100 \rangle$ , на частоте, примерно равной 10 ГГц. Данные эксперимента для этой концентрации, а также для концентраций 0,0074 и 0,18% хорошо согласуются с формулой (10.74) [23].

поскольку  $x_m = \hbar\omega_m/kT_0 = \theta_D/T_0 \ll 1$ . Такая зависимость от температуры свидетельствует о том, что в процессе участвуют два фонона, средняя энергия которых равна  $kT_0$  в соответствии с результатами классической статистики. В некоторых исключительных случаях, когда в релаксации вместо второго фонона выступают колебания дефекта, наблюдается другая температурная зависимость (см., например, работы [26, 27]).

Для некоторых ионов (находящихся, например, в  $S$ -состоянии), орбитальный момент которых в сильной степени «заморо-

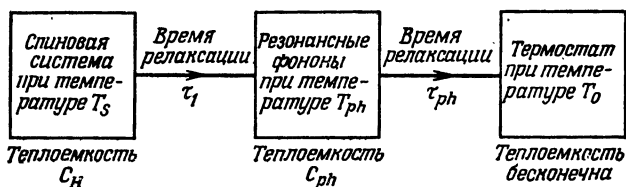


жен», время  $\tau_1$  при комнатной температуре, согласно данным экспериментов по парамагнитной релаксации [2], оказывается порядка  $10^{-6}$  с. Для других ионов время  $\tau_1$  существенно меньше, и спин-решеточная релаксация часто является главной причиной уширения линий электронного резонанса при температурах выше 100 К (или даже меньших). В этих случаях форма линии является лоренцевой [см. уравнение (2.65)] с  $\Delta\omega = 1/\tau_1$ , поэтому можно оценить величину  $\tau_1$ , зная ее ширину. Шроубек и Жданский [28] таким способом показали, что для  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{CdWO}_4$  величина  $\tau_1^{-1}$  пропорциональна  $T_0^2$  в интервале температур от 95 до 300 К.

### § 6. Явление «узкого фононного горла» и фононной «лавины»

До сих пор мы предполагали, что спины, релаксируя, отдают свою энергию полю фононов, температура которого  $T_0$  остается постоянной и равной температуре «термостата» (например гелиевого термостата, в который помещен парамагнитный образец). Другими словами, мы предполагали, что теплоемкость фононов намного больше теплоемкости спинов, так что энергия, которая передается от спинов фононам, не может заметно повысить их температуру. Возможно также, что фононы находятся в столь тесном тепловом контакте с термостатом, что тепло, полученное от спинов мгновенно (или в течение времени, много меньшего  $\tau_1$ ) передается термостату. Рассмотрим сначала последний случай, имея в виду, что в любом эксперименте с использованием стационарных методов температура спиновой системы будет в конечном счете зависеть от скорости передачи энергии от нее тепловому резервуару.

В достаточно совершенном кристалле при гелиевых температурах средняя длина свободного пробега фононов, согласно данным по теплопроводности, определяется в основном размерами кристаллита, так что рассеяние фононов происходит главным образом при их столкновении с границами. В соответствии с этим среднее время жизни фононов  $\tau_{ph}$  оказывается порядка  $L/2v$ , где  $L$  — линейный размер кристаллитов. Если  $L=6$  мм, то  $\tau_{ph}$  по порядку величины равно  $10^{-6}$  с для рассеяния на граничных стенках. Однако на границе обычно не выполняются условия акустического согласования, что приводит к большому акустическому сопротивлению, поэтому нельзя предположить, что каждое столкновение со стенкой является эффективным в передаче энергии термостату и восстановлении теплового равновесия в системе фононов, так что время  $10^{-6}$  с необходимо рассматривать лишь как нижний предел.



Фиг. 10.11. Схематическое представление передачи энергии от спиновой системы через резонансные фононы тепловому резервуару.

В результате прямого релаксационного процесса энергия спинов передается только тем собственным колебаниям, которые (в пределах ширины резонансной линии) имеют ту же частоту, что и спины. Мы видели в § 2 этой главы, что число таких собственных колебаний решетки намного меньше числа спинов. Для неразбавленной тунтоновой соли, имеющей примерно  $3 \cdot 10^{21}$  спинов в  $1 \text{ см}^3$ , число резонансных собственных колебаний (даже для расщепления величинной около  $1 \text{ см}^{-1}$ ) меньше этой величины приблизительно в  $10^6$  раз. Если считать, что спин-фононная релаксация (с характеристическим временем  $\tau_1$ ) вызывается рассеянием фононов на спинах, то на каждое столкновение, испытанное спином, должно приходиться около  $10^6$  столкновений, испытанных фононом, так что среднее время жизни фонона между столкновениями со спинами составляет лишь  $10^{-6}\tau_1$ . Это значение лежит в пределах  $10^{-6}$ — $10^{-9}$  с при гелиевых температурах и означает, что средняя величина свободного пробега для фононов может быть намного меньше размера кристаллита. Это явление подобно оптическому «пленению резонансного излучения», и фононы могут только диффундировать к стенкам, что в значительной степени увеличивает время релаксации фононов с тепловым резервуаром. Если частота столкновения фононов со спинами больше предполагаемой ширины линии спинового резонанса  $\Delta\omega = 1/\tau_2$ , то фононная ширина линии будет больше  $1/\tau_2$ , и становится неясным, какую величину необходимо взять в качестве  $\Sigma$  — числа фононов, находящихся в «хороших отношениях» со спинами. В действительности при этих условиях спины и фононы образуют единую систему с сильным взаимодействием, и мы не можем уже корректно говорить о «спинах» или «фононах», и обсуждать их свойства в отдельности. Спин-фононная система такого рода была изучена Якобсеном и Стивенсом [29], приложения к проблеме парамагнитной релаксации обсуждали Джордмайн и Неш [30].

Рассмотрим теперь передачу энергии от спиновой системы к термостату через поле фононов как простой классический процесс передачи тепла. Схематически этот процесс изображен на фиг. 10.11, где  $C_H$  — теплоемкость спиновой системы, получаю-

щаяся при умножении на число спинов  $N$  удельной теплоемкости, которая для  $S=1/2$  определяется формулой (10.31а),  $C_{ph}$  — теплоемкость фононов, также равная удельной теплоемкости (10.31б), умноженной на число  $\Sigma$  фононов, резонансных со спинами. Скорости переноса тепла характеризуются временными константами  $\tau_1$  для передачи от спинов фононам и  $\tau_{ph}$  для передачи от фононов термостату. Предположим, что имеет смысл говорить о температуре спинов  $T_s$  и температуре фононов  $T_{ph}$ . Тогда, вводя  $T'_s = T_s - T_0$ ,  $T'_{ph} = T_{ph} - T_0$ , где  $T_0$  — температура термостата, получаем дифференциальные уравнения

$$\frac{dT'_s}{dt} = -\frac{1}{\tau_1}(T'_s - T'_{ph}), \quad (10.76)$$

$$C_{ph} \frac{dT'_{ph}}{dt} = +\frac{C_H}{\tau_1}(T'_s - T'_{ph}) - \frac{C_{ph}}{\tau_{ph}} T'_{ph}, \quad (10.77)$$

с помощью которых удастся записать в отдельности уравнения для  $T'_s$  и  $T'_{ph}$ . Они имеют одинаковую форму

$$\frac{d^2 T'}{dt^2} + \frac{dT'}{dt} \left\{ \frac{1}{\tau_{ph}} + \frac{1}{\tau_1} \left( 1 + \frac{C_H}{C_{ph}} \right) \right\} + T' \left\{ \frac{1}{\tau_1 \tau_{ph}} \right\} = 0. \quad (10.78)$$

Решения (10.78) представляются в виде

$$T' = a_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + a_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_b}\right), \quad (10.79)$$

где

$$\tau'_1 = \frac{C_{ph}}{C_{ph} + C_H} \tau_1, \quad (10.80)$$

$$\tau_b = \tau_1 + \tau_{ph} \frac{C_{ph} + C_H}{C_{ph}}, \quad (10.81)$$

если  $C_H \gg C_{ph}$ .

Первая из этих временных постоянных очень мала,  $\tau'_1 \approx \tau_1 (C_{ph}/C_H)$ , и соответствует первоначальному быстрому переходу энергии от спинов к фононам, быстро нагревающимся вследствие их сравнительно малой теплоемкости до температуры, которую имеют спины. Вторая постоянная  $\tau_b$  отвечает гораздо более медленному процессу установления равновесия между совокупной системой (спины + фононы) и термостатом; эта временная постоянная больше  $\tau_{ph}$  в  $(C_H + C_{ph})/C_{ph}$  раз, причем коэффициент пропорциональности есть отношение теплоемкости совокупной системы к теплоемкости фононов. Для спиновой системы с  $S = 1/2$  имеем, согласно (10.31а) и (10.31б),

$$\frac{C_H}{C_{ph}} = \frac{N}{\Sigma} \operatorname{th}^2 \frac{\hbar\omega}{2kT_0}, \quad (10.82)$$

где мы записали  $T_0$ , предполагая, что температура спинов и фононов не отличается существенно от температуры термостата. Ясно, что только при выполнении этого предположения справедливы уравнения (10.76) и (10.77).

Такой же результат можно получить, если использовать микроскопический подход подобно тому, как мы это делали в § 1 для одной спиновой системы. Температура  $T_{ph}$  системы фононов связана с числами заполнения фононов  $\bar{p}$  соотношением (10.27); для температуры, равной температуре термостата  $T_0$ , имеем

$$\bar{p}_0 = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT_0) - 1}; \quad (10.83)$$

при этом для спиновой системы с двумя уровнями, как и в § 1 настоящей главы, получаем в состоянии теплового равновесия при температуре  $T_0$

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{\bar{p}_0 + 1}{\bar{p}_0} = \exp \frac{\hbar\omega}{kT_0}. \quad (10.84)$$

Микроскопические дифференциальные уравнения записываются в виде

$$-\frac{dn_a}{dt} = +\frac{dn_b}{dt} = B'\Sigma\{n_a(\bar{p}) - n_b(\bar{p} + 1)\}, \quad (10.85)$$

$$\frac{d\bar{p}}{dt} = \frac{1}{\tau_{ph}}(\bar{p}_0 - \bar{p}) - B'\{n_a(\bar{p}) - n_b(\bar{p} + 1)\}, \quad (10.86)$$

где отношение  $(\bar{p} + 1)/\bar{p}$  представляет собой отношение вероятности испускания к вероятности поглощения фонона спиновой системой. Постоянная  $B'$  связана с  $1/\tau_1$  равенством

$$B'\Sigma(2\bar{p}_0 + 1) = \frac{1}{\tau_1}, \quad (10.87)$$

в чем можно убедиться путем сравнения с (10.2) и (10.11). Вводя новые переменные

$$x = \frac{n_a - n_b}{N_a - N_b}, \quad y = \frac{\bar{p} - \bar{p}_0}{\bar{p}_0 + 1/2}, \quad (10.88)$$

перепишем дифференциальные уравнения (10.85) и (10.86):

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{1}{\tau_1}(1 - x - xy), \\ \frac{dy}{dt} &= -\frac{1}{\tau_{ph}}y + b\frac{dx}{dt}, \end{aligned} \quad (10.89)$$

где  $N = N_a + N_b = n_a + n_b$ , и

$$b = \frac{N}{\Sigma(2\bar{p}_0 + 1)^2} = \frac{N}{\Sigma} \operatorname{th}^2\left(\frac{\hbar\omega}{2kT_0}\right) = \frac{C_H}{C_{ph}} \quad (10.90)$$

в соответствии с (10.82). Решения этих уравнений рассмотрены Фонаном и Стрендбефом [31], которые построили графики функций для различных значений параметров  $b$  и  $\tau_{ph}$ . Когда состояние равновесия почти полностью восстанавливается ( $x \rightarrow 1$ ,  $y \rightarrow 0$ ), временная зависимость функций описывается одной экспонентой с постоянной времени

$$\tau_b = \tau_1 + (1 + b)\tau_{ph}$$

в согласии с (10.81).

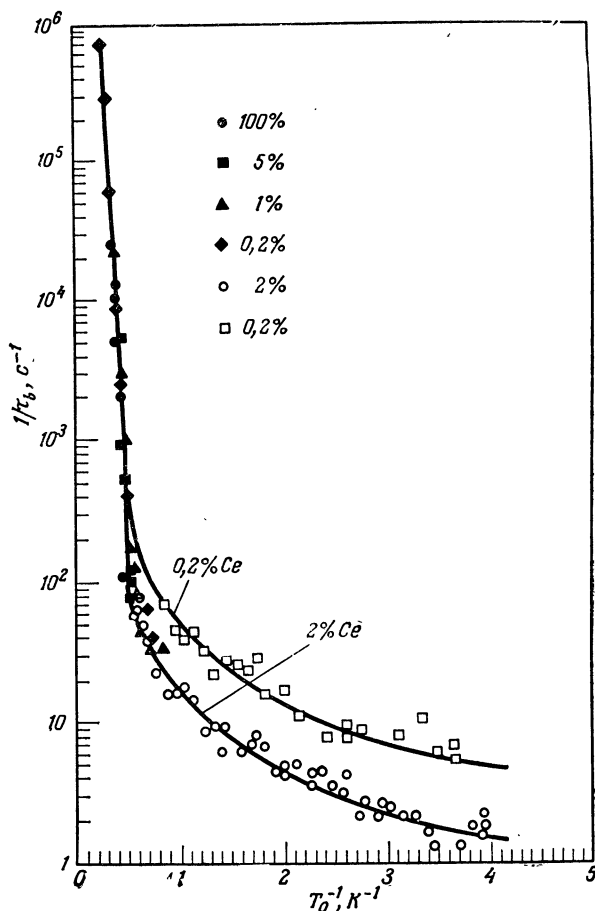
Если в уравнении для  $\tau_b$  наибольшую величину имеет слабое  $b\tau_{ph}$ , то можно ожидать, что частотная и температурная зависимость времени релаксации будет существенно отличаться от таковой для обычного прямого процесса. Тогда с хорошей степенью точности получаем

$$\frac{1}{\tau_b} = \frac{1}{\tau_{ph}} \left( \frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 v^3 N} \right) \text{cth}^2 \frac{\hbar\omega}{2kT_0}. \quad (10.91)$$

Соответствующие экспериментальные результаты приведены на фиг. 10.12. Температурная зависимость времени релаксации очень хорошо описывается функцией  $\text{cth}^2(\hbar\omega/2kT_0)$ ; это означает, что величина  $\tau_{ph}$  не зависит от температуры, что и следует ожидать, если справедливо соотношение  $\tau_{ph} = L/2v$ . На фиг. 10.12 видна также зависимость времени релаксации от концентрации, однако параметр  $R_b$  не просто пропорционален  $N^{-1}$ , по-видимому, вследствие того, что  $d\omega$  (возможно, также и  $\tau_{ph}$ ) в (10.91) зависит от концентрации (или образца).

При высоких температурах, когда  $\hbar\omega/2kT_0 \ll 1$ , значение  $\text{cth}^2(\hbar\omega/2kT_0)$  приближенно равно  $(2kT_0/\hbar\omega)^2$ , и величина  $1/\tau_b$  оказывается пропорциональной  $T_0^2$ . Это соответствует области температур, в которой  $C_H$  изменяется как  $T_0^{-2}$ , а  $C_{ph}$  не зависит от температуры, так что величина  $1/b$  пропорциональна  $T_0^2$ . Поэтому вместо изменения скорости спиновой релаксации  $1/\tau_1$  при прямом процессе, пропорционального  $T_0$ , мы имеем теперь изменение  $1/\tau_b$ , пропорциональное  $T_0^2$ ; последнее означает, что температурная зависимость в этом случае точно определяется поведением теплоемкости спиновой системы.

Затруднения, возникающие при передаче энергии от спинов тепловому резервуару, обусловлены наличием сравнительно малого числа фононов, резонансных со спинами; они известны под названием эффектов «узкого фононного горла», и их важная роль впервые была осознана Ван Флеком [32, 33]. Если вместо того, чтобы просто нагреть спиновую систему насыщающим импульсом, мы пойдем дальше и добьемся инверсии заселенностей спиновых уровней с помощью быстрого адиабатического прохождение или  $180^\circ$ -ного импульса большой мощности (§ 5—7



Фиг. 10.12. Экспериментальные значения скорости спиновой релаксации  $1/\tau_b$  с передачей энергии тепловому резервуару для  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ .

Данные эксперимента хорошо описываются формулой

$$\frac{1}{\tau_b} = 2,7 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{34}{T_0}\right) + R_b \operatorname{cth}^2 \frac{\hbar\omega}{2kT_0} \text{ c}^{-1},$$

где величина  $R_b$  зависит от концентрации; она равна 2,4 для 0,2% Се и 0,8 для 2% Се. Скорость релаксации с передачей энергии термостату определяется, следовательно, при высоких температурах процессами Орбаха, а при более низких — эффектом узкого фононного горла [формула (10.91)] [21].

гл. 2), то мы столкнемся с интересной ситуацией, поскольку фононы в отличие от спинов не могут достичь «отрицательной» температуры, так как они имеют бесконечное число уровней энергии, которые простираются до бесконечности. Последнее обстоятельство находит свое отражение в различных способах

введения новых переменных в (10.88); переменная  $y$  равна нулю в состоянии теплового равновесия и может достигать больших положительных величин вплоть до  $+\infty$  (отрицательные значения  $y$  соответствуют тому, что фононы *холоднее*, чем термостат). С другой стороны, для спиновой системы с двумя уровнями величина  $x=+1$  при тепловом равновесии равна нулю, когда заселенности двух уровней равны (что соответствует  $T_s=\infty$ ), и становится отрицательной, когда происходит инверсия заселенностей. Если ввести переменную  $u=-x$ , то при достижении полной инверсии величина  $u$  изменяется от  $-1$  до  $+1$ , затем следует уменьшение  $u$  сначала до  $0$  (равные заселенности), а потом уже до  $-1$ . В последней области изменения величины  $u$  спиновая температура велика, но положительна, так что ситуация подобна той, которая была исследована выше, и мы сейчас рассмотрим лишь область, где величина  $u$  положительна.

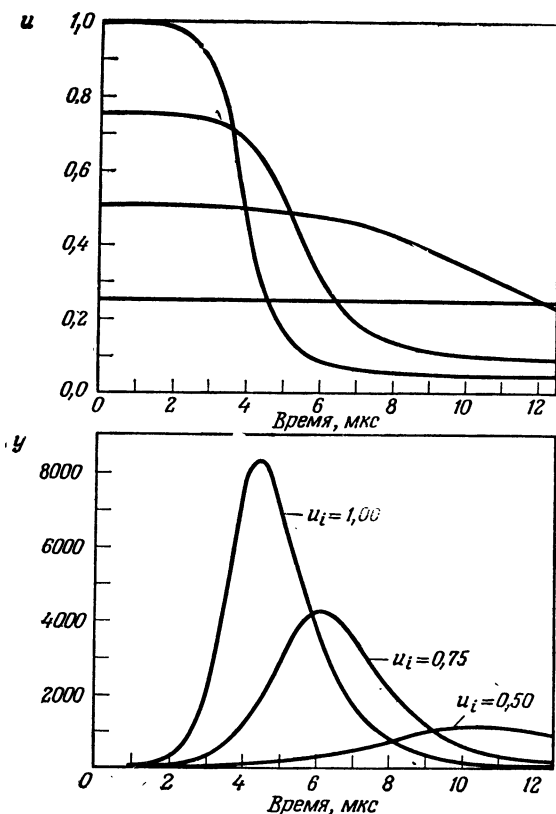
Перепишем уравнения (10.89), произведя замену  $u=-x$ ,

$$\begin{aligned}\frac{du}{dt} &= -\frac{1}{\tau_1}(1+u+uy), \\ \frac{dy}{dt} &= -\frac{1}{\tau_{ph}}y - b\frac{du}{dt}.\end{aligned}\tag{10.92}$$

Эти уравнения не линейны; они были решены Брайа и Вагнером [34] для частных случаев с использованием численных методов. Типичные кривые воспроизведены на фиг. 10.13. Можно видеть, что сначала  $u$  изменяется довольно медленно, поскольку мы начинаем со значения  $y=0$ , и из первого уравнения (10.92) следует, что начальная скорость изменения  $u$  точно характеризуется временем обычной спин-фононной релаксации  $\tau_1$ . Для больших значений величины  $b$ , которая, согласно (10.90) и предыдущему обсуждению, легко может достигать значений порядка  $10^4$ , из второго уравнения (10.92) видно, что из-за сравнительно малой теплоемкости фононов величина  $y$  будет увеличиваться намного быстрее, чем уменьшается  $u$ . В свою очередь быстрое увеличение спектральной плотности фононов стимулирует дальнейшее испускание фононов спиновой системой; процесс развивается катастрофически быстро и приводит к «фононной лавине». Эта область соответствует на фиг. 10.13 быстрому спаду  $u$  и резкому возрастанию значений  $y$ , причем эффективное время релаксации  $\tau_f$  определяется здесь приближенно уравнением

$$\frac{1}{\tau_f} = (bu_i)\frac{1}{\tau_1},\tag{10.93}$$

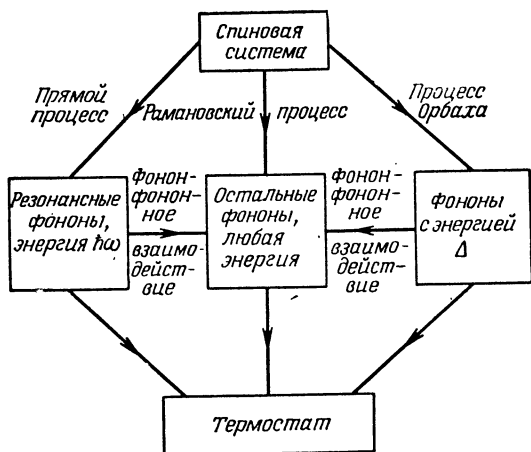
где  $u_i$  — начальное значение  $u$ . Из уравнений (10.92) следует также, что  $du/dt = -(1+u)/\tau_1$  при  $u=0$ , так что теперь снова



Фиг. 10.13. Решения уравнений (10.92), полученные численными методами, при разных начальных значениях параметра  $u$ , который характеризует степень инверсии заселенностей спиновых уровней и следующих значениях остальных величин:  $b = 2,5 \cdot 10^4$ ,  $\tau_{ph} = 10^{-6}$  с,  $\tau_1 = 10^{-2}$  с, где  $b$  — отношение удельной теплоемкости спиновой системы к удельной теплоемкости резонансных фононов при температуре  $T_0$  (температуре термостата),  $u_i$  — значения  $u$  при  $t = 0$ ; заметим, что для  $y$  выбрана шкала в  $10^4$  раз большая, чем для  $u$  [34].

величина  $u$  изменяется со скоростью, определяемой  $\tau_1$ , поскольку не существует вынужденного испускания (или поглощения) фононов спиновой системой, когда заселенности двух спиновых уровней точно равны друг другу. Следовательно, величина  $u$  изменяется довольно медленно и в самом начале, и приближаясь к нулю, тогда как в области «лавины» изменение происходит очень быстро. Подобно этому  $y$  вначале медленно увеличивается от нуля, затем очень быстро достигает больших вели-





Фиг. 10.14. Схематическое представление различных каналов спин-решеточной релаксации, фонон-фононного взаимодействия и взаимодействия фононов с термостатом.

Стрелки указывают направления передачи энергии в предположении, что спиновая система «горячая», а термостат «холодный».

чин в области лавины и вслед за этим довольно быстро убывает со скоростью, определяющейся в основном величиной  $1/\tau_{ph}$ , до сравнительно малых величин. Из фиг. 10.13 можно видеть, что максимально достижимая величина  $y$  сильно зависит от значения  $u_i$ , начальной степени инверсии, причем ясно, что в режиме лавины достигается значительно более высокая температура фононов, чем при насыщении спиновой системы, когда величина  $u_i$  отрицательна или по крайней мере равна нулю. Эксперименты, выполненные Брайа и Вагнером [34] на разбавленном церий-магниевом нитрате, подтвердили основные выводы теории. Подобные же результаты получил Шайрен [35] для  $Ni^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  в  $MgO$ , причем в этом случае удалось детектировать фононы, рожденные лавиной в одном конце стержня  $MgO$  с примесью  $Fe^{2+}$ , по их действию на спиновый резонанс ионов  $Fe^{2+}$  (без инверсии заселенностей уровней) на другом конце. Характеристическое время для лавины составляло в этих экспериментах  $4 \cdot 10^{-8}$  с, тогда как время обычной спин-фононной релаксации  $\tau_1$  было равно  $4 \cdot 10^{-4}$  с. Рожденные фононы были преимущественно поперечными, поскольку вероятность перехода пропорциональна  $\nu^{-5}$ , а в  $MgO$  (§ 2 этой главы)

$$\frac{v_t}{v_l} \sim 0,7.$$

До сих пор мы рассматривали только «прямой процесс» в релаксации, при этом явления фононного узкого горла и лавины были обусловлены тем, что теплоемкость спиновой системы намного больше теплоемкости резонансных фононов. Возможно, что аналогичные эффекты могут быть вызваны и процессом Орбаха, в котором также участвуют фононы с энергией в узком участке спектра вблизи  $\Delta$ , хотя таких фононов будет в  $(\Delta/\hbar\omega)^2$  раз больше. В рамановском процессе принимают участие все фононы, так что отношение удельных теплоемкостей в этом случае намного меньше, чем для прямого процесса; однако необходимо отметить, что спиновая система с  $S=1/2$  в неразведенной туттоновой соли имеет удельную магнитную теплоемкость большую, чем дебаевская удельная теплоемкость (т. е. теплоемкость всех фононов) вплоть до 4 К, если температура Дебая принять равной 100 К, а расщепление  $1 \text{ см}^{-1}$ .

Рассматривая прямой процесс, мы пренебрегли взаимодействием фононов друг с другом, хотя это и кажется разумным для совершенного кристалла при гелиевых температурах, если средняя длина свободного пробега фононов (в отсутствие спинов) ограничена размерами кристаллита в большей степени, чем рассеянием при столкновениях с другими фононами. Диаграмма, которая включает в себя все упомянутые процессы релаксации, а также фонон-фононное взаимодействие, приведена на фиг. 10.14. Анализ частной системы, состоящей только из трех «тепловых резервуаров», был проведен Петерсоном [36, 37], который использовал уравнения для скоростей изменения величин  $\beta_i = (kT_i)^{-1}$  [формула (10.19)], справедливые в том случае, если каждый резервуар  $i$  находится в состоянии внутреннего теплового равновесия, так что имеет смысл говорить о температуре  $T_i$ . Его анализ в основном подобен тому рассмотрению системы, изображенной на фиг. 10.11, которое мы провели в начале этого параграфа; однако он сохраняет свою силу в более широком интервале изменений температур, поскольку разности заселенностей (например,  $n_a - n_b$ ) пропорциональны  $1/T$ , а не  $T$ , поэтому при таком подходе удается избежать предположения о малом различии температур, которое часто делается при классическом рассмотрении теплопередачи [формулы (10.76) и (10.77)].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Stevens K. W. H., Rep. Progr. Phys., **30**, 189 (1967).
2. Gorter C. J., Paramagnetic Relaxation, Elsevier, 1947. (См. перевод: К. Гортер, Парамагнитная релаксация, М., 1949.)
3. Cooke A. H., Rep. Progr. Phys., **13**, 276 (1950).
4. Mikkelsen R. C., Stapleton H. J., Phys. Rev., **A140**, 1968 (1965).

5. *Shiren N. S.*, Phys. Rev., **128**, 2103 (1962).
6. *Waller J.*, Zs. Phys., **79**, 370 (1932).
7. *Harris E. A.*, *Yngvesson K. S.*, Journ. Phys. C (Proc. Phys. Soc.), **1**, 990, 1011 (1968).
8. *Heitler W.*, *Teller E.*, Proc. Roy. Soc., **A155**, 629 (1936).
9. *Kronig R. de L.*, Physica, **6**, 33 (1939).
10. *Van Vleck J. H.*, Phys. Rev., **57**, 426 (1940).
11. *Orbach R.*, Proc. Roy. Soc., **A264**, 458 (1961).
12. *Scott P. L.*, *Jeffries C. D.*, Phys. Rev., **127**, 32 (1962).
13. *Baker J. M.*, *Ford N. C.*, Phys. Rev., **136**, A1692 (1964).
14. *Larson G. H.*, *Jeffries C. D.*, Phys. Rev., **145**, 311 (1966).
15. *Finn C. B. P.*, *Orbach R.*, *Wolf W. P.*, Proc. Phys. Soc., **77**, 261 (1961).
16. *Маненков А. А.*, *Прохоров А. М.*, ЖЭТФ, **42**, 1371 (1962).
17. *Kiel A.*, *Mims W. B.*, Phys. Rev., **161**, 386 (1967).
18. *Blume M.*, *Orbach R.*, Phys. Rev., **127**, 1587 (1962).
19. *Walker M. B.*, Can. Journ. Phys., **46**, 1347 (1968).
20. *Larson G. H.*, *Jeffries C. D.*, Phys. Rev., **141**, 461 (1966).
21. *Ruby R. H.*, *Benoit H.*, *Jeffries C. D.*, Phys. Rev., **127**, 51 (1962).
22. *Larson G. H.*, *Jeffries C. D.*, Phys. Rev., **145**, 311 (1966).
23. *Huang, Chao-Yuan*, Phys. Rev., **139**, A241 (1965).
24. *Bierig R. W.*, *Weber M. J.*, *Warshaw S. I.*, Phys. Rev., **134**, A504 (1964).
25. *Horak J. B.*, *Nolle A. W.*, Phys. Rev., **153**, 372 (1967).
26. *Murphy J.*, Phys. Rev., **145**, 241 (1966).
27. *Feldman D. W.*, *Castle J. G.*, *Wagner G. R.*, Phys. Rev., **145**, 237 (1966).
28. *Sroubek Z.*, *Záánský K.*, Journ. Chem. Phys., **44**, 3078 (1966).
29. *Jacobsen E. H.*, *Stevens K. W. H.*, Phys. Rev., **129**, 2036 (1963).
30. *Giordmaine J. A.*, *Nash F. R.*, Phys. Rev., **138**, A1510 (1965).
31. *Faughnan B. W.*, *Strandberg M. W. P.*, Phys. Chem. Solids, **19**, 155 (1961).
32. *Van Vleck J. H.*, Phys. Rev., **59**, 724 (1941).
33. *Van Vleck J. H.*, Phys. Rev., **59**, 730 (1941).
34. *Brya W. J.*, *Wagner P. E.*, Phys. Rev., **157**, 400 (1967).
35. *Shiren N. S.*, Proc. Int. Conf. on Magnetic Resonance and Relaxation, Ljubljana, 1966, Amsterdam, p. 213.
36. *Peterson R. L.*, Phys. Rev., **137**, A1444 (1965).
37. *Peterson R. L.*, Phys. Rev., **159**, 227 (1967).
- 38\*. *Аминов Л. К.*, ЖЭТФ, **42**, 783 (1962).

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редакторов перевода . . . . .	5
Предисловие авторов . . . . .	8

## ЧАСТЬ I

### ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ ОБЗОР

ГЛАВА 1. ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА . . . . .	11
§ 1. Электронный и ядерный магнитные дипольные моменты . . . . .	11
§ 2. Сверхтонкая структура в свободном атоме или ионе . . . . .	15
§ 3. Магнитный резонанс . . . . .	19
§ 4. Эффективный спин и анизотропия . . . . .	21
§ 5. «Начальное расщепление», или «тонкая структура» . . . . .	27
§ 6. Магнитная сверхтонкая структура . . . . .	35
§ 7. Сверхтонкая структура, включающая ядерное электрическое квадрупольное взаимодействие . . . . .	41
§ 8. Простой пример . . . . .	43
§ 9. Ионы переходной группы и поля лигандов . . . . .	50
§ 10. Спин-спиновое взаимодействие . . . . .	64
§ 11. Спин-решеточное взаимодействие . . . . .	73
§ 12. Динамическая ориентация ядер . . . . .	87
§ 13. Двойной электронно-ядерный резонанс (ДЭЯР) . . . . .	100
§ 14. Экспериментальные аспекты . . . . .	106
Литература . . . . .	107

## ЧАСТЬ II

### ОБЩИЙ ОБЗОР

ГЛАВА 2. ЯВЛЕНИЕ РЕЗОНАНСА . . . . .	111
§ 1. Вращающаяся система координат . . . . .	111
§ 2. Явление магнитного резонанса . . . . .	112

§ 3. Квантовомеханическое описание явления магнитного резонанса	115
§ 4. Магнитный резонанс в системах связанных спинов . . . . .	119
§ 5. Адиабатическое быстрое прохождение . . . . .	121
§ 6. Релаксационные эффекты . . . . .	125
§ 7. Высокочастотные импульсы и спиновое эхо . . . . .	131
§ 8. Решение макроскопических уравнений для случая медленного прохождения . . . . .	133
§ 9. Интенсивность и ширина линии . . . . .	137
§ 10. Чувствительность спектрометра . . . . .	143
Литература . . . . .	151
<b>ГЛАВА 3. СПИНОВЫЙ ГАМИЛЬТониАН И СПЕКТР . . . . .</b>	<b>152</b>
§ 1. Спиновый гамильтониан . . . . .	152
§ 2. Влияние анизотропии $g$ -фактора . . . . .	154
§ 3. Мультипольная тонкая структура . . . . .	159
§ 4. Тонкая структура в кубических полях ( $S = 5/2$ , $S = 7/2$ ) . . . . .	161
§ 5. Электронная «квадрупольная» тонкая структура ( $S=1$ , $S=3/2$ )	173
§ 6. Электронная «квадрупольная» тонкая структура в сильном маг- нитном поле . . . . .	178
§ 7. Сверхтонкая структура. I. Вводные замечания . . . . .	186
§ 8. Сверхтонкая структура. II. Сильное внешнее поле . . . . .	190
§ 9. Сверхтонкая структура. III. Ядерное электрическое квадруполь- ное взаимодействие . . . . .	201
§ 10. «Запрещенные» сверхтонкие переходы . . . . .	210
§ 11. Сверхтонкая структура от лигандов . . . . .	216
§ 12. Спектр порошка . . . . .	225
§ 13. Влияние несовершенств кристалла . . . . .	230
§ 14. Зеемановское взаимодействие в слабом поле для некрамерсо- вых ионов . . . . .	234
Литература . . . . .	242
<b>ГЛАВА 4. ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНЫЙ РЕЗОНАНС (ДЭЯР) . . . . .</b>	<b>244</b>
§ 1. Введение . . . . .	244
§ 2. Спектр ДЭЯР . . . . .	251
§ 3. Увеличение вероятности ядерного перехода . . . . .	257
§ 4. ДЭЯР доноров в кремнии . . . . .	263
§ 5. ДЭЯР на донорах в кремнии. Релаксационные эффекты . . . . .	269
§ 6. Релаксационные эффекты в ДЭЯР. Общее рассмотрение . . . . .	272
§ 7. Сверхтонкая структура европия . . . . .	284
§ 8. Спектр ДЭЯР $Nd^{3+}$ в $LaCl_3$ . . . . .	286
§ 9. Измерения лигандной сверхтонкой структуры методом ДЭЯР	291
§ 10. Ширина линии ДЭЯР . . . . .	296
§ 11. «Косвенное» наблюдение переходов ДЭЯР . . . . .	304
§ 12. Выводы . . . . .	307
Литература . . . . .	30

ГЛАВА 5. ГРУППА ЛАНТАНИДОВ (4f) . . . . .	309
§ 1. Соединения лантанидов . . . . .	309
§ 2. Свободные ионы . . . . .	316
§ 3. Теория кристаллического поля. Симметрия $C_{3h}$ . . . . .	321
§ 4. Магнитная сверхтонкая структура . . . . .	331
§ 5. Ядерное электрическое квадрупольное взаимодействие . . . . .	337
§ 6. Результаты экспериментальных исследований этилсульфатов и безводных хлоридов . . . . .	340
§ 7. Результаты экспериментальных исследований двойных нитратов, $\text{Ln}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	359
§ 8. Редкоземельные ионы в поле кубической симметрии . . . . .	354
§ 9. Ионы с наполовину заполненной 4f-оболочкой, 4f <sup>7</sup> , <sup>8</sup> S <sub>7/2</sub> , Eu <sup>2+</sup> , Gd <sup>3+</sup> , Tb <sup>4+</sup> . . . . .	372
§ 10. Члены высших порядков в спиновом гамильтониане . . . . .	378
Литература . . . . .	383
ГЛАВА 6. ГРУППА АКТИНИДОВ . . . . .	387
§ 1. Ионы и соединения группы актинидов . . . . .	387
§ 2. Трехвалентные ионы актинидов . . . . .	389
§ 3. Ионы актинидов в CaF <sub>2</sub> . . . . .	392
§ 4. Ионы актинидов в октаэдрическом окружении . . . . .	395
§ 5. Ионы нептунила и плутонила . . . . .	401
Литература . . . . .	407
ГЛАВА 7. ИОНЫ 3d-ГРУППЫ В ПРОМЕЖУТОЧНОМ ПОЛЕ ЛИГАНДОВ . . . . .	409
§ 1. Введение . . . . .	409
§ 2. Приближение промежуточного кристаллического поля . . . . .	416
§ 3. Приближение сильного кристаллического поля . . . . .	422
§ 4. Эффекты образования связи . . . . .	435
§ 5. Электронный спиновый гамильтониан . . . . .	442
§ 6. Магнитное сверхтонкое взаимодействие . . . . .	451
§ 7. Ядерное электрическое квадрупольное и ядерное зеемановское взаимодействия . . . . .	460
§ 8. 3d <sup>1</sup> ·Ti <sup>3+</sup> , V <sup>4+</sup> в октаэдрическом поле. <sup>2</sup> D, L = 2, S = 1/2 . . . . .	463
§ 9. 3d <sup>2</sup> ·V <sup>3+</sup> , Cr <sup>4+</sup> в октаэдрическом поле. <sup>3</sup> F, L = 3, S = 1 . . . . .	473
§ 10. 3d <sup>3</sup> ·V <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Mn <sup>4+</sup> в октаэдрическом поле. <sup>4</sup> F, L = 3, S = 3/2 . . . . .	477
§ 11. 3d <sup>4</sup> ·Cr <sup>2+</sup> в октаэдрическом поле. <sup>5</sup> D, L = 2, S = 2 . . . . .	482
§ 12. 3d <sup>5</sup> ·Cr <sup>+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> в октаэдрическом поле. <sup>6</sup> S <sub>7/2</sub> , L = 0, S = 5/2 . . . . .	484
§ 13. 3d <sup>6</sup> ·Fe <sup>2+</sup> в октаэдрическом поле. <sup>5</sup> D, L = 2, S = 2 . . . . .	492
§ 14. 3d <sup>7</sup> ·Fe <sup>+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>3+</sup> в октаэдрическом поле. <sup>4</sup> F, L = 3, S = 3/2 . . . . .	495
§ 15. 3d <sup>8</sup> ·Co <sup>+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>3+</sup> в октаэдрическом поле <sup>3</sup> F, L = 3, S = 1 . . . . .	499
§ 16. 3d <sup>9</sup> ·Ni <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> в октаэдрическом поле. <sup>2</sup> D, L = 2, S = 1/2 . . . . .	505
§ 17. 3d-ионы в поле тетраэдрической симметрии . . . . .	518
Литература . . . . .	524

ГЛАВА 8. ИОНЫ <i>d</i> -ГРУПП В СИЛЬНОМ ПОЛЕ ЛИГАНДОВ . . . . .	527
§ 1. Ионы и их соединения . . . . .	527
§ 2. Сильное поле лигандов октаэдрического комплекса . . . . .	531
§ 3. Сверхтонкое взаимодействие . . . . .	534
§ 4. $d^1$ в сильном октаэдрическом поле; $(d\epsilon)^1, (t_2)^1, S = 1/2$ . . . . .	535
§ 5. $d^2$ в сильном октаэдрическом поле; $(d\epsilon)^2, (t_2)^2, S = 1$ . . . . .	535
§ 6. $d^3$ в сильном октаэдрическом поле; $(d\epsilon)^3, (t_2)^3, S = 3/2$ . . . . .	536
§ 7. $d^4$ в сильном октаэдрическом поле; $(d\epsilon)^4, (t_2)^4, S = 1$ . . . . .	537
§ 8. $d^5$ в сильном октаэдрическом поле; $(d\epsilon)^5, (t_2)^5, S = 1/2$ . . . . .	537
§ 9. $d^6$ в сильном октаэдрическом поле; $(d\epsilon)^6, (t_2)^6, S = 0$ . . . . .	543
§ 10. $d^7$ в сильном октаэдрическом поле; $(d\epsilon)^6(d\gamma), (t_2)^6e, S = 1/2$ . . . . .	543
§ 11. $d^8$ в сильном октаэдрическом поле; $(d\epsilon)^6(d\gamma)^2, (t_2)^6e^2, S = 1$ . . . . .	544
§ 12. $d^9$ в сильном октаэдрическом поле; $(d\epsilon)^6(d\gamma)^3, (t_2)^6e^3, S = 1/2$ . . . . .	544
§ 13. $d^1$ в кубическом (восьмикратном) окружении . . . . .	546
Литература . . . . .	546
ГЛАВА 9. СПИН-СПИНОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ . . . . .	548
§ 1. Введение . . . . .	548
§ 2. Магнитное диполь-дипольное взаимодействие . . . . .	549
§ 3. Обменное взаимодействие . . . . .	552
§ 4. Мультипольные взаимодействия . . . . .	557
§ 5. Взаимодействие между парой одинаковых спинов . . . . .	560
§ 6. Взаимодействие между двумя неодинаковыми ионами . . . . .	568
§ 7. Уширение линий за счет спин-спиновых взаимодействий . . . . .	573
§ 8. Форма линии, обусловленная дипольным спин-спиновым взаимодействием . . . . .	580
§ 9. Влияние обменного взаимодействия на форму линии . . . . .	587
§ 10. Магнитное разбавление и спектр пар . . . . .	589
§ 11. Эффекты, зависящие от температуры . . . . .	595
Литература . . . . .	600
ГЛАВА 10. СПИН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ . . . . .	602
§ 1. Приближение к тепловому равновесию . . . . .	603
§ 2. Тепловой резервуар фононов . . . . .	609
§ 3. Спин-решеточная релаксация, обусловленная фононами, — механизм Валлера . . . . .	613
§ 4. Спин-решеточная релаксация, обусловленная модуляцией электрического поля кристалла . . . . .	618
§ 5. Основные результаты теории и сравнение с экспериментом . . . . .	628
§ 6. Явления «узкого фононного горла» и фононной «лавины» . . . . .	637
Литература . . . . .	646

## УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., 2, издательство «Мир».

**А. АБРАГАМ, Б. БЛИНИ**

### ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ПЕРЕХОДНЫХ ИОНОВ

Редактор В. И. Самсонова    Художник С. А. Бычков  
Художественный редактор А. Г. Антонова  
Технический редактор Е. С. Потапенкова

Сдано в набор 17/V 1972 г. Подписано к печати 27/X 1972 г. Бумага № 3  
60×90<sup>1/16</sup> бум. л. 20,38 печ. л. 40,75. Уч.-изд. л. 41,13. Изд. № 2/6443  
Цена 3 р. 18 к. Зак. 190

**ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»**

Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Ордена Трудового Красного Знамени Ленинградская типография № 2  
имени Евгении Соколовой Главполиграфпрома Государственного комитета  
Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной  
торговли. Измайловский проспект, 29.