

И. В. ЧЕПЕЛЕВА, В. Н. ЛАЗУКИН
О ЛИНИЯХ СПЕКТРОВ Э.П.Р. Gd^{3+} В СТЕКЛАХ
С БОЛЬШИМИ g -ФАКТОРАМИ

(Представлено академиком Е. П. Велиховым 18 VII 1975)

Для спектров э.п.р. примесных ионов Mn^{2+} , Fe^{3+} , Gd^{3+} , находящихся в основном S -состоянии, во многих стеклах и растворах характерно наличие хорошо разрешенных интенсивных линий с большими значениями эффективного g -фактора: $g=4,28$ для Mn^{2+} и Fe^{3+} ($^{1-5}$) и $g=6,0$ для Gd^{3+} ($^{3-9}$), которые часто наблюдаются наряду с сигналом с $g=2,0$. Отметим сразу же, что описание в терминах этих больших g -факторов означает просто удобный способ классифицировать (в шкале g) сигналы э.п.р., которые наблюдаются при значениях внешнего магнитного поля H , меньших резонансного значения поля, соответствующего сигналу с $g=2,0$ для данной рабочей частоты спектрометра. Сигнал с большим g можно приписать переходу внутри некоторого крамерсова дублета, расщепленного под действием H , причем соответствующий g -фактор будет играть роль эффективного фактора спектроскопического расщепления.

Появление сигналов с большими g -факторами удастся объяснить только в предположении, что эффекты кристаллического поля (и обусловленный ими член тонкой структуры в спин-гамильтониане) превосходят взаимодействие парамагнитного иона с магнитным полем (зеemanовский член в спин-гамильтониане). Более того, наличие таких сигналов с g -факторами, намного большими $g=2,0$, может служить указанием на то, что имеются парамагнитные центры, для которых расщепление уровней S -иона кристаллическим полем велико по сравнению с зеemanовским расщеплением для данной частоты ν . Это подтверждается непосредственно с помощью исследования зависимости наблюдаемых спектров э.п.р. от ν (9). Интерпретация линий э.п.р. с большими g -факторами существенным образом зависит от выбора члена тонкой структуры, который учитывает эффекты кристаллического поля в спин-гамильтониане. В случае кристаллов выбору этого члена часто помогают наводящие соображения, связанные с известной кристаллической структурой образца. Однако в случае стекол и растворов структура ближайшего окружения парамагнитного иона заранее не известна и, более того, сама эта структура является предметом исследования с помощью э.п.р. Поэтому в случае стекол и растворов подбирать член тонкой структуры в спин-гамильтониане значительно труднее. Наиболее часто рассмотрение ограничивается минимальным числом членов с минимальными возможными степенями (обычно вторыми) спиновых операторов, т. е. рассматривается член тонкой структуры с орторомбической симметрией

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = D \{ \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \} + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2). \quad (1)$$

Кроме соображений простоты анализа (т. к. имеется всего два подгруппочных параметра D и E), такое ограничение зачастую оправдывается соображениями о том, что в стеклах и растворах наличие членов с более высокими степенями спиновых операторов для ионов Mn^{2+} , Fe^{3+} ($S=5/2$) и Gd^{3+} ($S=7/2$), хотя и допустимо, но относительно менее вероятно. Здесь следует сразу же отметить, что для этих S -ионов в стеклах и растворах, как уже указывалось в (10), с физической точки зрения вполне оправдано включение

ние в $\mathcal{H}_0$, также и членов кристаллического поля кубической симметрии, т. е. четвертого порядка по спиновым операторам.

В данной работе мы рассмотрим вопрос об интерпретации линии э.п.р. ионов Gd^{3+} с $g=5$, которая наблюдалась в силикатном стекле ⁽¹¹⁾, с помощью спин-гамильтониана (1), а также линии э.п.р. Gd^{3+} с $g=6$, наблюдавшейся в широком классе стекол и растворов ⁽⁵⁻⁹⁾. Обычная схема вычислений в приближении сильного кристаллического поля заключается в том, что вначале вычисляются собственные значения и собственные функции оператора (1), а затем в первом порядке теории возмущений по зеемановскому члену производится расчет расщеплений полученных крамеровских дублетов в магнитном поле. Так как (1) содержит только четные степени спиновых операторов, собственные функции $\mathcal{H}_0$ следует искать в пространстве функций вида

$$\psi^\pm = N^{-1} \{ \alpha | \pm^5/2 \rangle + \beta | \pm^1/2 \rangle + \gamma | \mp^3/2 \rangle + \delta | \mp^7/2 \rangle \}, \quad (2)$$

где норма $N^2 = \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 + \delta^2$ и $|\pm m\rangle$ обозначают собственные функции оператора $\hat{S}_z$ с собственными значениями $\pm m$. Тогда уравнение Шредингера

$$\hat{\mathcal{H}}_0 \psi^\pm = \varepsilon \psi^\pm$$

сводится к системе алгебраических линейных уравнений для коэффициентов $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ при базисных функциях

$$\begin{aligned} (1-x)\alpha + \lambda\sqrt{45}\beta &= 0, \\ \lambda\sqrt{45}\alpha + (-5-x)\beta + \lambda\sqrt{60}\gamma &= 0, \\ \lambda\sqrt{60}\beta + (-3-x)\gamma + \lambda\sqrt{21}\delta &= 0, \\ \lambda\sqrt{21}\gamma + (7-x)\delta &= 0, \end{aligned} \quad (3)$$

где мы положили $\lambda = E/D$ и $x = \varepsilon/D$ — уровни в единицах D . Условие существования нетривиального решения системы (3) есть условие равенства нулю детерминанта этой системы, т. е. сводится к уравнению четвертого порядка относительно x , так что определить уровни x для произвольного λ в явном виде не удается.

В связи с этим в ⁽¹¹⁾ был проведен расчет уровней x и коэффициентов $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ для соответствующих дублетов с помощью вычислительных машин для различных значений λ , после чего были получены графики зависимости факторов g_x, g_y, g_z от λ для всех четырех уровней. В ⁽¹¹⁾ указывается, что при $\lambda = 0,120$ для одного из уровней (назовем его x_1) получается изотропное значение $g_x = g_y = g_z = 5,0$.

Покажем, что данное изотропное значение $g=5,0$ можно легко получить аналитически, если использовать введенное ранее ⁽¹⁰⁾ одним из авторов условие изотропии g -фактора. При этом одновременно определяются в явном виде точные значения параметра λ и уровня x_1 , при которых реализуется значение $g=5,0$. Заметим, что условие изотропии g -фактора ⁽¹⁰⁾ можно считать следствием наблюдаемой экспериментально ситуации. Поскольку в стеклах и растворах парамагнитные центры хаотически ориентированы в образце, то наличие в спектрах хорошо разрешенных, интенсивных линий означает, что эти линии обусловлены переходами с не зависящими от ориентации, т. е. изотропными g -факторами. Главные значения g -тензора для крамерсова дублета (2) имеют вид (здесь $g_0=2,0$)

$$\begin{aligned} g_z &= g_0 N^{-2} | 5\alpha^2 + \beta^2 - 3\gamma^2 - 7\delta^2 |, \\ g_x &= g_0 N^{-2} | 4(\alpha\gamma\sqrt{3} + \beta^2) + 2(\alpha\delta\sqrt{7} + \beta\gamma\sqrt{15}) |, \\ g_y &= g_0 N^{-2} | 4(\alpha\gamma\sqrt{3} + \beta^2) - 2(\alpha\delta\sqrt{7} + \beta\gamma\sqrt{15}) |, \end{aligned} \quad (4)$$

где коэффициенты $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ должны быть выражены как функции λ и соответствующего уровня x из системы (3). Условие изотропии g -фактора ⁽¹⁰⁾ означает, что для уровня $x=x_1$ должны выполняться соотношения $g_x=g_y=g_z$, которые представляют собой дополнительные уравнения для x_1 . Если использовать соотношение $g_x=g_y$, то из (4) следуют две возможности:

$$\alpha\delta\sqrt{7}+\beta\gamma\sqrt{15}=0 \quad (5)$$

или

$$\alpha\gamma\sqrt{3}+\beta^2=0. \quad (6)$$

Подставляя в уравнение (5) выражения для $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ через x и λ , взятые из системы (3), и решая (5) относительно x и λ совместно с условием равенства нулю секулярного детерминанта системы (3), получаем

$$x_1^{(1)}=4, \quad \lambda_1^{(1)}=\sqrt{3}/\sqrt{7}.$$

Поступая аналогичным образом, из уравнения (6) получаем

$$x_1^{(2,3)}=(14\pm6\sqrt{21})/5, \quad \lambda_1^{(2,3)}=(\sqrt{21}\pm4)/5.$$

Известно ⁽²⁾, что параметр λ имеет физический смысл лишь в интервале значений $0\leq\lambda\leq 1/3$, т. к. значения $\lambda=E/D>1/3$ могут быть пересчитаны к физической области $0\leq\lambda\leq 1/3$ с помощью простого преобразования осей x, y, z , т. е. с помощью соответствующих поворотов системы координат.

Если произвести указанный пересчет полученных значений $\lambda_1^{(1)}=\sqrt{3}/\sqrt{7}>1/3$

и $\lambda_1^{(2)}=(\sqrt{21}+4)/5>1$ к физической области, то получим

$$\tilde{\lambda}_1^{(1)}=(1-\lambda_1^{(1)})/(1+3\lambda_1^{(1)})=(\sqrt{21}-4)/5=\lambda_1,$$

$$\tilde{\lambda}_1^{(2)}=(\lambda_1^{(2)}-1)/(1+3\lambda_1^{(2)})=(\sqrt{21}-4)/5=\lambda_1,$$

т. е. все три полученных выше решения сводятся к единственному:

$$x_1^{(3)}\equiv x_1=(14-6\sqrt{21})/5; \quad \lambda_1^{(3)}\equiv\lambda_1=(\sqrt{21}-4)/5\approx 0,116. \quad (7)$$

Подставляя найденные значения x_1 и λ_1 в систему (3), определяем коэффициенты базисных функций дублета $\psi^\pm$ для уровня x_1 :

$$\alpha=-2\sqrt{3}+\sqrt{7}, \quad \beta=\sqrt{15}, \quad \gamma=6+\sqrt{21}, \quad \delta=4-\sqrt{21}, \quad N=8\sqrt{2}.$$

Используя эти значения в выражениях (4) для g -факторов, получаем, что при $\lambda=\lambda_1=(\sqrt{21}-4)/5$ на уровне $\epsilon_1=D(14-6\sqrt{21})/5$ реализуется изотропное значение g -фактора: $g_x=g_y=g_z=5,0$.

После выделения корня x_1 из секулярного уравнения для оставшихся трех корней получается уравнение третьего порядка с числовыми коэффициентами. Решая численно это уравнение, получим для его корней и соответствующих этим уровням g -факторов выражения, совпадающие с найденными в ⁽¹¹⁾. Рассмотрение этих уровней и соответствующих g -факторов не представляет особого интереса, поскольку g -факторы на этих уровнях обладают трехосной анизотропией с очень большим разбросом главных значений. Вследствие этого в стеклах и растворах соответствующие этим дублетам линии будут сильно размыты, уширены.

Приведенные в ⁽¹¹⁾ результаты расчетов g -факторов на вычислительных машинах и экспериментальные данные по э.п.р. Gd^{3+} в силикатных стеклах согласуются с этим выводом. Таким образом, если ограничиться рассмотрением спин-гамильтониана (1), то совместимым с условием изотропии g -фактора будет лишь единственное изотропное значение $g=5,0$.

Используемое нами условие изотропии g -фактора, т. е. условие независимости расщеплений крамерсова дублета в магнитном поле H от ориентации H , представляется физически более обоснованным для объяснения линий э.п.р. S -ионов, наблюдаемых в стеклах и растворах, чем рассматриваемое в ⁽¹¹⁾ условие приближенной стационарности положения линии относительно изменения параметра $D/h\nu$.

Переходя к обсуждению линии с $g=6,0$, следует еще раз подчеркнуть, что, как показывают полученные выше результаты, линия э.п.р. Gd^{3+} с изотропным $g=6,0$ не может быть объяснена с помощью спин-гамильтониана (4) орторомбической или аксиальной симметрии.

Интерпретация спектра э.п.р. Gd^{3+} , содержащего линию с $g=6,0$ и характерного для многих стекол и растворов, встречает известные трудности. Не представляется возможным объяснить этот стабильный характерный спектр э.п.р. Gd^{3+} вкладом от нескольких (трех или четырех) различных центров, как это делается в ⁽¹¹⁾ и как это делали авторы настоящей работы, когда впервые наблюдали этот спектр э.п.р. Gd^{3+} ⁽⁵⁾. Тот факт, что приблизительно один и тот же спектр наблюдается в большом числе неупорядоченных систем, показывает, что он вызван не более чем двумя центрами Gd^{3+} , так как в этом спектре меняется существенно только форма поглощения при $g \sim 2$ и соотношение интенсивностей поглощения при $g \sim 2$ и группы линий при $g > 2$. В противном случае надо было бы предположить, что в совершенно различных системах образуется одинаковое количество разнотипных центров Gd^{3+} .

В работе ⁽⁹⁾ при исследовании частотной зависимости спектров было показано, что линия с $g=6$ вызвана переходом с изотропным g -фактором. Этот экспериментальный факт был положен в основу интерпретации указанного спектра Gd^{3+} с помощью спин-гамильтониана аксиальной и кубической симметрии ⁽¹⁰⁾. Как было показано в ⁽¹⁰⁾, в приближении сильного кристаллического поля, когда зеемановское взаимодействие рассматривается как возмущение, при выполнении соотношения $2D=5a$, где a — константа кубического поля, или при любом значении a и при $D=0$ на одном из крамерсовых дублетов иона Gd^{3+} реализуется изотропное значение $g=6,0$. Существенно при этом, что подобным образом с помощью спин-гамильтониана работы ⁽¹⁰⁾ совместно с условием изотропии можно надежно интерпретировать не только линии э.п.р. ионов в основном состоянии $^8S_{7/2}$, но и в основном состоянии $^6S_{7/2}$. Не останавливаясь на деталях расчета, отметим, что при выполнении условия изотропии g -фактора изотропное значение $g=6,0$ для Gd^{3+} получается также при учете в спин-гамильтониане работы ⁽¹⁰⁾ тетрагонального члена ($F \neq 0$). Здесь уместно еще раз подчеркнуть, что, налагая условие изотропии на g -фактор и не зная заранее, к каким изотропным значениям может привести это условие, мы получаем именно те значения g -фактора, которые наблюдаются в эксперименте. Все это говорит об универсальности условия изотропии g -фактора для рассмотренных спин-гамильтонианов при описании спектров э.п.р. S -ионов в неупорядоченных системах.

Научно-исследовательский институт ядерной физики
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
20 I 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. Castner et al., J. Chem. Phys., v. 32, 668 (1960). ² H. Wickman et al., J. Chem. Phys., v. 42, 2413 (1965). ³ Л. Д. Богомолова, В. Н. Лазукин, И. В. Чепелева, ДАН, т. 168, 59 (1966). ⁴ В. Н. Лазукин, И. В. Чепелева, ДАН, т. 174, 1306 (1967). ⁵ И. В. Чепелева, В. Н. Лазукин, С. А. Дембовский, ДАН, т. 170, 819 (1966). ⁶ Н. С. Гарифьянов, Р. Х. Тимеров, Н. Ф. Усачева, ФТТ, т. 4, 3344 (1962). ⁷ Н. С. Гарифьянов, М. М. Зарипов, ФТТ, т. 6, 1545 (1964). ⁸ Т. С. Альтшулер, Н. С. Гарифьянов, ЖСХ, т. 9, 972 (1968). ⁹ И. В. Чепелева, ДАН, т. 185, 1266 (1969). ¹⁰ И. В. Чепелева, ДАН, т. 202, 1042 (1972). ¹¹ R. Nicklin et al., J. Chem. Phys., v. 59, 1652 (1973).