

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАКОВ ПАРАМЕТРОВ СВЕРХТОНКОГО И СУПЕРСВЕРХТОНКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

*М.М.Зарипов, В.П.Мейкляр, М.Л.Фалин*

Предлагается простой способ определения знаков сверхтонкого и суперсверхтонкого взаимодействий (СТВ и ССТВ) для  $S = 1/2$ .

Ранее был развит способ определения абсолютных знаков параметров СТВ и ССТВ для примесных парамагнитных центров с  $S \geq 1$  с помощью двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) [1]. В работах [2, 3] рассмотрены способы нахождения знаков компонент тензора ССТВ на основе методов тройного электронно-ядерно-ядерного резонанса и радиочастотного дискретного насыщения.

Здесь предлагается простой способ определения знаков СТВ и ССТВ, используя экспериментальные данные ДЭЯР. Он основан на том, что при наличии в парамагнитной системе СТВ электронный спин  $S$  в присутствии внешнего постоянного магнитного поля  $H$  квантуется не по направлению  $H$ , а по направлению эффективного поля, образованного векторным сложением  $H$  и сверхтонкого поля. Это приводит к тому, что проекция  $S$  на направление  $H$  будет отличаться от значений  $\pm 1/2$ . Величина уменьшенного  $S_z$  вычисляется с помощью собственных волновых функций для каждого сверхтонкого состояния, полученного при диагонализации спинового гамильтониана. Например, для электронного и ядерного спинов  $S = 1 = 1/2$ . Ожидаемое значение  $\langle S_z \rangle$  будет

$$\langle S_z \rangle = \frac{M[g\beta H + A(M + m)]}{[A^2 + 2g\beta H(M + m)A + (g\beta H)^2]^{1/2}}$$

$M$  и  $m$  – электронное и ядерное квантовые числа, соответственно,  $A$  – константа СТВ.

В эксперименте изменение  $\langle S_z \rangle$  проявляется в виде частотного сдвига линий ДЭЯР при наблюдении на различных линиях ЭПР. Данный факт и используется при нахождении знаков параметров СТВ и ССТВ, что осуществляется в три этапа.

Первый из них сводится к однозначной идентификации линий дальних координационных сфер лигандов в спектре ДЭЯР по электронным состояниям. Это легко осуществляется вследствие практически дипольной природы взаимодействия парамагнитного центра с удаленными лигандами.

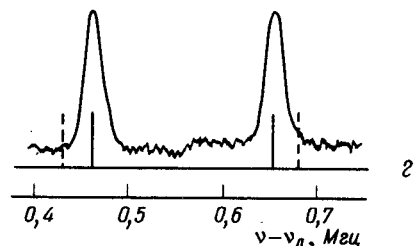
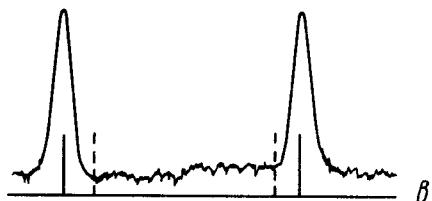
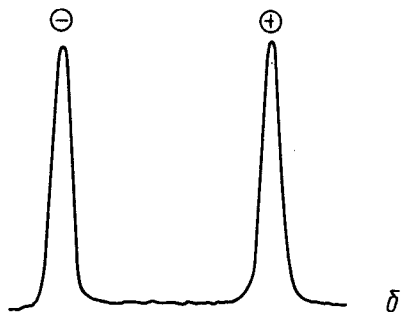
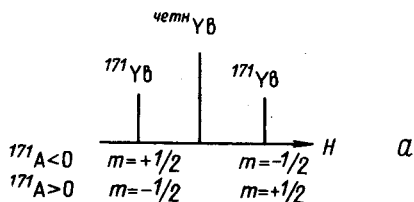


Схема спектра ЭПР  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{KZnF}_3$  и часть экспериментального спектра ДЭЯР — линии 2-й координационной сферы  $^{19}\text{F}$ , наблюдаемые на  $^{\text{четн}}\text{Yb}^{3+}$  ( $\delta$ ), низкополевой ( $\beta$ ) и высокополевой ( $\zeta$ ) линиях ЭПР  $^{171}\text{Yb}^{3+}$ . Сплошные вертикальные линии на ( $\beta$ ,  $\zeta$ ) — расчетные линии ДЭЯР при  $^{171}\text{A} < 0$ , штриховые — при  $^{171}\text{A} > 0$ . "+", "-" — принадлежность линий ДЭЯР к электронным состояниям  $S_z = \mp 1/2$  соответственно,  $\nu_L$  — ларморовская частота  $^{19}\text{F}$

Второй этап основан на том, что величина  $\langle S_z \rangle$ , как видно, существенно зависит от знаковых соотношений  $M$  и  $m$ , т. е. от знака  $A$ . Частотный сдвиг линий ДЭЯР (например, второй координационной сферы ли-

гандов), обусловленный изменением  $\langle S_z \rangle$ , позволяет прямо идентифицировать сверхтонкие компоненты спектра ЭПР по  $m$ , т. е. определить истинный знак  $A$ .

Последний этап связан с нахождением знаков параметров ССТВ в первой координационной сфере лигандов. Так как истинное значение  $\langle S_z \rangle$  установлено, то линии ДЭЯР этой сферы по частотному сдвигу однозначно идентифицируются по электронным состояниям, что прямо определяет знаки параметров ССТВ.

Процедура нахождения знаков СТВ и ССТВ еще более упрощается при наличии четного и нечетных изотопов парамагнитного иона. Положения линий ДЭЯР от четного изотопа являются реперными точками. По ним прямо фиксируется частотный сдвиг соответствующих линий ДЭЯР от нечетных изотопов.

Предлагаемый способ осуществлен нами при исследовании  $^{171}\text{Yb}^{3+}$  в кристаллах  $\text{KMgF}_3$  и  $\text{KZnF}_3$ . На рисунке представлена часть спектров ДЭЯР, наблюдаемых на четном и нечетном изотопах  $^{171}\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{KZnF}_3$ . Как видно из рисунка частотный сдвиг наблюдается экспериментально. Из сопоставления экспериментальных и расчетных спектральных линий, используя выражение для  $\langle S_z \rangle$ , прямо устанавливается, что знак  $^{171}A$  отрицательный. Аналогичным способом находится распределение линий первой координационной сферы по электронным состояниям. Таким образом, для шестерной координации впервые экспериментально определены абсолютные знаки изотропной ( $A_s > 0$ ) и анизотропной ( $A_p < 0$ ) частей ССТВ, а также абсолютные знаки параметров СТВ ( $^{171}A < 0$ ,  $^{173}A > 0$ ).

Казанский  
физико-технический институт  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
11 декабря 1978 г.

### Литература

- [1] M. I. Falin, V. P. Meiklyar, M. M. Zaripov. Phys. Stat. Sol. (b), 72, K133, 1975.
- [2] R. J. Cook, D. H. Whiffen. Proc. Phys. Soc., 84, 845, 1964.
- [3] Р.И.Мирианашвили, О.В.Назарова, Т.И.Санадзе. Письма в ЖЭТФ, 23, 556, 1976.