

ОСОБЕННОСТИ ШИРОКОПОЛОСНОЙ ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ СИНГЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЙ В МАЛЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

В.Ф.Тарасов¹⁾

Казанский физико-технический институт КНЦ РАН
420029 Казань, Россия

Поступила в редакцию 24 июля 1998 г.

Для ряда некрамерсовых парамагнитных ионов (Cr^{2+} , Ni^{2+} и Fe^{2+}) в синтетическом форстерите обнаружено резонансное изменение поглощения микроволнового излучения в нулевом магнитном поле, не связанное с зависимостью уровней энергии спиновых систем от магнитного поля. Показано, что появление этих сигналов может быть вызвано сужением однородного спинового пакета неоднородно уширенной линии ЭПР в нулевом магнитном поле.

PACS: 76.30.-v

В настоящее время электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), открытый в 1944 г., стал одним из самых информативных физических методов исследования парамагнитных центров в твердых телах на микроскопическом уровне. Однако в полной мере это справедливо только для крамерсовых ионов с нечетным числом электронов. Для некрамерсовых ионов с целым полным магнитным моментом система электронных спиновых уровней в кристаллических полях низкой симметрии часто расщепляется до синглетов. Разность энергий этих синглетов зависит от структуры кристалла и природы парамагнитного центра и может меняться в широких пределах. Часто она бывает слишком велика для того, чтобы с помощью обычных ЭПР спектрометров можно было регистрировать резонансные переходы между этими уровнями.

В этой связи большие возможности для изучения некрамерсовых ионов в низкосимметричных кристаллических полях предоставляют широкополосные перестраиваемые квазиоптические спектрометры с генераторами когерентного микроволнового излучения на лампах обратной волны [1–4]. Они обладают достаточно широким диапазоном непрерывной перестройки частоты и позволяют проводить исследования в диапазоне частот от 50 до 1000 ГГц. При этом широкополосная ЭПР спектроскопия дает возможность регистрировать резонансные переходы в нулевом магнитном поле. Во многих случаях это расширяет и дополняет информацию о спиновых системах, получаемую при исследовании резонансных переходов в больших полях [5]. Однако ЭПР спектроскопия синглетных состояний в малых магнитных полях имеет некоторые особенности. Это связано с тем, что в отсутствие магнитного поля магнитный момент μ синглетного состояния равен нулю. Поэтому энергия изолированного синглетного уровня не зависит от магнитного поля. В системе из двух синглетных состояний с волновыми функциями ψ_1 и ψ_2 зависимость энергий уровней от магнитного поля появляется, если оператор магнитного момента \mathbf{J} имеет ненулевые недиагональные матричные элементы $M_{12} = \langle \psi_1 | \mathbf{J} | \psi_2 \rangle$. Тогда разность энергий уровней в магнитном поле определяется выражением

$$W = \sqrt{(\Delta)^2 + (2g\beta B)^2 |M_{12}|^2}, \quad (1)$$

¹⁾ e-mail: tarasov@dionis.kfti.kcn.ru

где Δ – разность энергий уровней, g – фактор спектроскопического расщепления, β – магнетон Бора, B – магнитная индукция. В малых магнитных полях, когда $g\beta B|M_{12}| \ll \Delta/2$, расстояние между уровнями квадратично зависит от магнитного поля:

$$W = \Delta \left(1 + 2 \frac{g^2 \beta^2 |M_{12}|^2 B^2}{\Delta^2} \right). \quad (2)$$

Если число спиновых уровней, состояния которых перемешиваются магнитным полем, больше двух, зависимость W от B может быть довольно сложной. Тем не менее, в малых магнитных полях энергия синглетного состояния с хорошим приближением пропорциональна B^2 . В стандартных ЭПР спектрометрах измеряется зависимость поглощения микроволновой энергии от магнитного поля. Причем, как правило, магнитное поле модулируется по величине, а спектр имеет вид производной сигнала поглощения. При использовании стандартной методики для спектроскопии синглетных состояний в малых магнитных полях резонансные линии будут уширяться, а их интенсивность должна падать при приближении частоты записи спектра к величине расщепления в кристаллическом поле. Вблизи нулевого значения магнитного поля не должно наблюдаться никаких сигналов, так как $dW/dB \sim 0$. Несмотря на это, для ряда некрамерсовых ионов группы железа в синтетическом форстерите (Cr^{2+} , Ni^{2+} и Fe^{2+}) нами были экспериментально обнаружены дополнительные резонансные сигналы в нулевом магнитном поле, связанные с сильным изменением резонансного поглощения микроволновой энергии парамагнитными ионами [6].

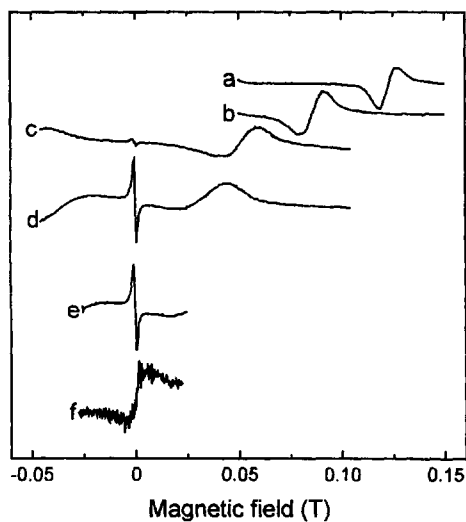


Рис.1. Сигналы ЭПР центра с расщеплением в кристаллическом поле 96.4 ГГц в синтетическом форстерите на разных частотах: а) – 97.5 ГГц, б) – 97.0 ГГц, с) – 96.6 ГГц, д) – 96.5 ГГц, е) – 96.4 ГГц ($\Delta B_0 = 8$ Гс), ф) – 96.4 ГГц ($\Delta B_0 = 0.25$ Гс)

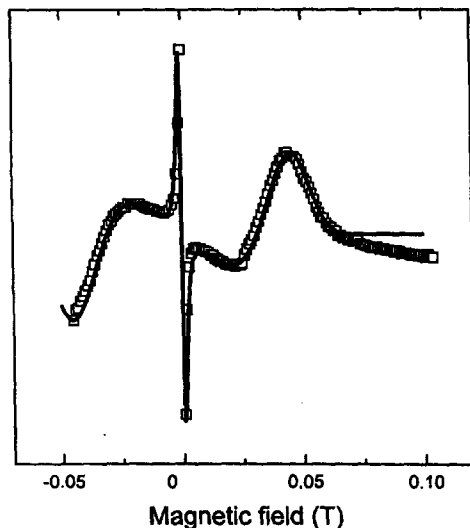


Рис.2. Сравнение экспериментального спектра резонансного сигнала в нулевом магнитном поле на частоте 96.5 ГГц (квадраты) с расчетом (линия)

В данной работе проведено подробное экспериментальное исследование таких сигналов для резонансного перехода с $\Delta = 96.4$ ГГц и предлагается возможный механизм

формирования этих сигналов. Ранее этот переход был предположительно идентифицирован нами как переход между состояниями $|\pm 2\rangle$ иона Fe^{2+} в октаэдрически координированной позиции $M1$. В кристаллической решетке форстерита существуют 4 магнитно-неэквивалентных центра этого типа, проекции главных осей которых отклонены от оси a решетки на углы $\pm 3.5^\circ$ и $\pm 13^\circ$ в плоскостях ab и ac , соответственно [7]. Эксперименты проводились в геометрии Фохта, то есть волновой вектор k плоско поляризованного микроволнового излучения был перпендикулярен вектору B . Ориентация образца соответствовала $k \parallel c$, $B \parallel a$, вектор микроволнового магнитного поля B_1 мог вращаться в плоскости ab . На рис.1 приведены примеры записи спектров на различных частотах при температуре образца 4.2 К. Видно, что, как и ожидалось, при уменьшении частоты спектрометра резонансное поле уменьшается, а ширина линии в магнитной развертке увеличивается. Наряду с этим на спектрах c, d присутствуют дополнительные сигналы при $B = 0$. Исследование характеристик этих сигналов показало, что они наблюдаются в узком частотном диапазоне, соответствующем ширине линии резонансного перехода в нулевом магнитном поле. В отличие от обычных сигналов ЭПР, для них центр линии всегда соответствует $B = 0$. Амплитуда сигналов сильно зависела от ориентации образца в магнитном поле, причем, при некоторых ориентациях фаза сигнала инвертировалась. Дальнейшие исследования привели к выводу, что резонансные линии в нулевом поле являются комбинацией по крайней мере двух различных сигналов. На спектре e рис.1 показан сигнал первого типа. Он имеет приблизительно лоренцевую форму с расстоянием между пиками производной 12 Гс. Спектр записан при амплитуде модуляции магнитного поля $\Delta B = 8$ Гс. При уменьшении ΔB амплитуда сигнала первого типа быстро падает, одновременно появляется сигнал второго типа с широкими крыльями. На рис.1f с увеличением масштаба в 30 раз показан этот сигнал, записанный при $\Delta B = 0.25$ Гс. Помимо формы, сигналы разных типов отличаются зависимостями амплитуды от ориентации вектора B_1 относительно кристаллографических осей. При вращении B_1 в плоскости ab сигнал первого типа не меняет свою полярность, которая соответствует уменьшению коэффициента поглощения в нулевом поле, а его амплитуда I_1 довольно хорошо описывается зависимостью $I_1 \sim \cos^4 \theta$, где θ – угол между направлениями B_1 и B ($B \parallel a$). Зависимость амплитуды сигналов второго типа от ориентации B_1 в плоскости ab имеет сложный характер, который для произвольной ориентации образца в магнитном поле не удается описать простыми функциями. Характерно, что полярность этих сигналов изменяется при вращении вектора B_1 . То есть в нулевом магнитном поле может находиться максимум или минимум поглощения. Отметим, что при ориентациях B_1 , в которых сигналы первого типа малы, сигналы второго типа регистрируются и при больших ΔB .

Природа сигналов второго типа не определена до настоящего времени. Для выяснения механизма их формирования необходимы дальнейшие исследования. Далее в статье будет обсуждаться только природа сигналов первого типа, причина появления которых, по нашему мнению, связана с характерной особенностью синглетных состояний парамагнитных ионов в малых магнитных полях, а именно, зависимостью μ от B . Для синглетных состояний при $g\beta B|M_{12}| \ll \Delta/2$ магнетизм носит поляризационный характер, а величина μ пропорциональна магнитному полю:

$$\mu = 4 \frac{g^2 \beta^2 |M_{12}|^2}{\Delta^2} B. \quad (3)$$

Поэтому секулярная часть диполь-дипольных взаимодействий при $B = 0$ исчезает. Несекулярная часть диполь-дипольных взаимодействий не зависит от магнитного поля, однако для неоднородно уширенной линии она мала. Поэтому при $B = 0$ происходит сильное сужение однородного пакета. Поскольку секулярная часть диполь-дипольных взаимодействий пропорциональна μ^2 , зависимость ширины однородного пакета от поля может быть записана в виде $\delta = C + D \cdot B^2$; здесь C – величина однородного уширения за счет механизмов, не связанных с секулярной частью диполь-дипольного взаимодействия, D – коэффициент пропорциональности.

В то же время известно, что для неоднородно уширенной линии ЭПР учет эффектов насыщения приводит к зависимости коэффициента резонансного поглощения от времени спин-спиновой и спин-решеточной релаксаций T_2 и T_1 [8, 9]. Для $S = 1/2$ и лоренцевой формы однородного пакета в [9] было получено простое выражение для величины резонансного вклада в магнитную восприимчивость:

$$\chi = \frac{1}{2} \chi_0 \omega h(\omega - \omega_0) \frac{1}{(1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2)^{1/2}}. \quad (4)$$

Здесь χ_0 – статическая магнитная восприимчивость, ω_0 – резонансная частота, $h(\omega - \omega_0)$ – форма неоднородно уширенной линии ЭПР. Обобщение этого выражения для произвольного спина [10] позволяет получить выражение для микроволновой мощности, поглощаемой спин-системой в единицу времени:

$$P = \frac{1}{4} \chi_0 \omega h(\omega - \omega_0) \frac{B_1^2}{(1 + \gamma^2 B_1^2 |M_{1,2}|^2 T_1 T_2)^{1/2}}. \quad (5)$$

Физическая картина зависимости поглощаемой мощности от T_2 довольно проста [11]. Энергию микроволнового поля поглощают только резонансные спины. За счет диполь-дипольного взаимодействия возбуждение распространяется по всем спином однородного пакета шириной $\delta = 1/T_2$ и передается в решетку в процессе спин-решеточной релаксации. Таким образом, эффективность спин-решеточной релаксации зависит от числа спинов, входящих в однородный пакет. При изменении ширины пакета меняется степень насыщения однородного пакета, а следовательно, и коэффициент резонансного поглощения. Выражение (5) с учетом зависимости T_2 от B достаточно хорошо описывает форму наблюдаемых сигналов. На рис.2 линией показана рассчитанная зависимость производной величины поглощения от B , точки соответствуют экспериментальному спектру. При расчете параметры C и D подбирались для наилучшего согласия теории с экспериментом. Таким образом, анализ формы сигналов в нулевом поле позволяет получить соотношение между не зависящей от магнитного поля частью однородного уширения и вкладом секулярной части диполь-дипольных взаимодействий. К сожалению, получить абсолютные значения этих вкладов в однородную ширину спинового пакета на основе имеющихся экспериментальных данных невозможно.

Анализ выражения (5) показывает, что амплитуда сигналов в нулевом поле должна быть пропорциональна $(B_1)^4$, то есть квадрату интенсивности микроволнового излучения. Экспериментальная проверка подтвердила такую зависимость. На рис.3 приведены экспериментальные зависимости амплитуд обычных сигналов ЭПР (квадраты) и сигнала в нулевом поле (кружки) от интенсивности микроволнового излучения. Линии соответствуют линейной и квадратичной зависимостям. В рамках этой модели получает объяснение ориентационная зависимость амплитуды сигнала.

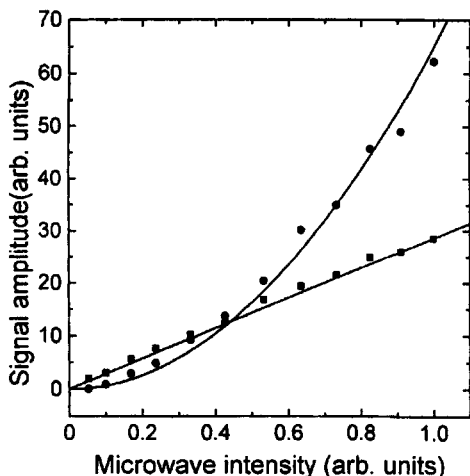


Рис.3. Зависимости амплитуд обычных сигналов ЭПР (квадраты) и сигнала в нулевом поле (кружки) от интенсивности микроволнового излучения; линии – линейная и квадратичная зависимости

В нашем случае перехода между состояниями $|\pm 2\rangle$ в спин-системе со спином $S = 2$ волновые функции состояний в первом приближении имеют вид [12]

$$\psi_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_1|\pm 2\rangle \pm a_2|\mp 2\rangle), \quad (6)$$

где при $B = 0$ $a_1 = a_2$. Для таких состояний ненулевые матричные элементы имеет только z -компонента оператора магнитного дипольного момента. Поэтому вероятность магнитных дипольных переходов между этими состояниями пропорциональна $(B_1 \cdot \cos \theta)^2$, а в формуле (4) вместо B_1 нужно использовать $B_1 \cdot \cos \theta$. Таким образом, при отклонении вектора B_1 от главной оси центра амплитуда сигналов должна убывать по закону $(\cos \theta)^4$, что и наблюдалось в эксперименте.

Отметим, что ранее были обнаружены другие спектроскопические проявления зависимости μ от B . В случае, когда резонансная линия неоднородно уширена суперсверхтонким взаимодействием, наблюдалось уменьшение ширины линии в малых магнитных полях [13]. Обнаруженный нами эффект связан с другим проявлением этой зависимости, а именно, с сужением однородного спинового пакета внутри неоднородно уширенной линии ЭПР. Его наличие говорит о неоднородном характере уширения резонансных переходов и преобладающем вкладе диполь-дипольных взаимодействий в ширину однородного пакета. Поскольку в нашем случае уменьшения неоднородной ширины линии в нулевом магнитном поле не обнаружено, то очевидно, что для данного центра неоднородное уширение вызвано разбросом локальных кристаллических полей.

В целом широкополосная ЭПР спектроскопия в малых магнитных полях позволяет получить дополнительную информацию о форме линии и природе уширения резонансных переходов, которая теряется в стационарных методах при работе в сильных магнитных полях. Особенно ценны эти данные для субмиллиметрового диапазона частот, где отсутствуют импульсные спектрометры.

Автор выражает благодарность К.М.Салихову за полезные дискуссии. Работа поддержана грантом АН Татарстана.

1. Е.А.Виноградов, Н.А.Ирисова, Т.С.Мандельштам, Т.А.Шмаонов, ПТЭ 5, 192 (1967).
2. J.Magarino, J.Tuchendler, J.P.D'Haenens, and A.Linz, Phys. Rev. **B13**, 2805 (1976).
3. M.Motokawa, H.Ohta, and N.Maki, Intern. J. of Infrared and MMW **12**, 149 (1991).
4. V.F.Tarasov and G.S.Shakurov, Appl. Magn. Res. **2**, 571 (1991).
5. R.Bramley, Intern. Reviews in Phys. Chem. **5**, 211 (1986).
6. G.S.Shakurov and V.F.Tarasov, Proc. of SPIE **3176**, 25 (1977).
7. В.Ф.Тарасов, Ш.С.Шакуров, Оптика и спектроскопия **81**, 962 (1996).
8. A.M.Portis, Phys. Rev. **91**, 1071 (1953).
9. T.G.Castner, Jr., Phys. Rev. **115**, 1506 (1959).
10. С.А.Альтшулер, В.М.Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*, М.: Наука, 1972.
11. К.И.Замараев, Ю.Н.Молин, К.М.Салихов, *Спиновый обмен. Теория и физико-химические приложения*, Новосибирск: Наука, 1977.
12. А.Абрагам, Б.Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, М.: Мир, 1972.
13. R.Bramley and S.J.Strach, J. Magn. Res. **61**, 245(1985).