

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО КУРСУ
МАГНИТНАЯ РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ
(ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ)

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

ЭПР ИОНОВ ДВУХВАЛЕНТНОГО МАРГАНЦА
В КРИСТАЛЛАХ АПАТИТА И ФЛЮОРИТА

КАЗАНЬ 2004

Печатается по решению Редакционно-издательского совета физического факультета
УДК 537.635; 537.611.43

Лабораторный практикум по курсу “Магнитная радиоспектроскопия” (часть третья)

Аннотация

В методическом пособии к лабораторной работе для студентов четвертого курса “ЭПР ионов двухвалентного марганца в кристаллах апатита и флюорита” изложены основы теории ЭПР и расчёт спектров ЭПР на примере иона Mn^{2+} в кристалле апатита и в кристалле флюорита, что позволяет изучить в совокупности тонкую, сверхтонкую и лигандную структуру спектров ЭПР в кристаллах.

Составители: Зарипов М.М.,
Еремин М.В.,
Дуглав А.В.,
Изотов В.В.,
Куркин И.Н.

Рецензент: зав. кафедрой молекулярной физики КГУ, док. ф.– м. н.,
проф. Скирда В.Д.

Издано при поддержке REC–007 КГУ.

© Физический факультет Казанского государственного университета, 2004.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

	Стр.
1. ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС.....	4
1.1. Магнитные свойства атома.....	4
1.2. Природа парамагнитного резонанса.....	11
1.3. Ширина, интенсивность и форма линии ЭПР.....	14
2. СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ЭПР.....	18
2.1. Спиновый гамильтониан.....	18
2.2. Тонкая структура спектра ЭПР.....	20
2.3. Сверхтонкая структура спектра ЭПР.....	23
2.4. Суперсверхтонкая структура спектра ЭПР.....	25
3. ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ЭПР.....	31
4. МЕТОДИКА РАСЧЕТА КОНСТАНТ СПИНОВОГО ГАМИЛЬТОНИАНА И ЗАДАНИЯ К РАБОТЕ.....	36
4.1. Ион Mn^{2+} в кристалле апатита.....	36
4.2. Ион Mn^{2+} в кристалле CaF_2	42
П р и л о ж е н и е.....	45
Л и т е р а т у р а.....	46

1. Электронный парамагнитный резонанс

1.1. Магнитные свойства атома

Магнетизм атома порождается тремя причинами:

- а) орбитальным движением электронов, создающим орбитальный магнитный момент μ_l каждого из них;
- б) спиновыми свойствами электрона – существованием у него собственных механического \mathbf{P}_S и магнитного μ_S моментов;
- в) такими же свойствами многих атомных ядер, обладающих собственными механическим \mathbf{P}_l и магнитным μ_l моментами.

Обращение каждого электрона вокруг ядра представляет собой аналог кругового тока силой $i = e/cT$, создающего орбитальный магнитный момент

$$\mu_l = i \cdot S_{nl} = \gamma_l \cdot P_l, \quad (1)$$

где S_{nl} – площадь контура, оббегаемого электроном; $P_l = \hbar \cdot \sqrt{l(l+1)} = \hbar \cdot l^*$ – механический момент орбитального движения электрона, l – орбитальное квантовое число, а

$$\gamma_l = \mu_l / P_l = e/2m_0c \quad (2)$$

– так называемое гиромангнитное отношение орбитального движения электрона (строго говоря, гиромангнитное отношение есть величина, обратная γ_l , однако употребленное название установилось и не вызывает недоразумений).

Складываясь векторно, орбитальные магнитные моменты всех электронов атома образуют результирующий магнитный момент μ_L всей электронной оболочки:

$$\mu_L = \mu_{l_1} + \mu_{l_2} + \dots = \gamma_l \cdot (\mathbf{P}_{l_1} + \mathbf{P}_{l_2} + \dots) = \gamma_l \cdot \mathbf{P}_L. \quad (3)$$

Здесь \mathbf{P}_L – суммарный орбитальный механический момент атома, L – орбитальное квантовое число атома.

Спиновый магнитный момент μ_s электрона связан с его механическим моментом соотношением:

$$\mu_s = \gamma_s \cdot \mathbf{P}_s, \quad (4)$$

где $P_s = \hbar\sqrt{s(s+1)} = \hbar s^*$ – собственный механический момент электрона, s – спиновое квантовое число, а $\gamma_s = e/m_0c$ – его спиновое гиромагнитное отношение. Оно, как видим, вдвое больше аналогичной величины для орбитального движения: $\gamma_s = 2\gamma_l = 2e/2m_0c$. Это обстоятельство получило в свое время название гиромагнитной аномалии, и, хотя с современной точки зрения здесь нет ничего аномального, название удержалось до сих пор.

Сумма спиновых магнитных моментов всех электронов оболочки образует результирующий спиновый магнитный момент μ_s атома:

$$\mu_s = \mu_{s1} + \mu_{s2} + \dots = 2\gamma_l(\mathbf{P}_{s1} + \mathbf{P}_{s2} + \dots) = 2\gamma_l \cdot \mathbf{P}_s, \quad (5)$$

где $P_s = \hbar\sqrt{S(S+1)} = \hbar S^*$ – суммарный спиновый механический момент атома, S – спиновое квантовое число атома.

Если в формулах (1) и (4) заменить входящие в них величины соответствующими значениями, то получим для орбитального и спинового магнитных моментов электрона соотношения:

$$\mu_l = \frac{e}{2m_0c} \hbar\sqrt{l(l+1)},$$

$$\mu_s = \frac{e}{m_0c} \hbar\sqrt{s(s+1)}.$$

Величина $\mu_0 = \frac{e\hbar}{2m_0c} = 9,27 \cdot 10^{-21} \text{ эрг/Э}$ называется магнетоном Бора и служит единицей для измерения атомных магнитных моментов.

Квантовые числа l и s принимают значения:

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1); \quad s = 1/2.$$

Здесь n – главное квантовое число.

Это значит, что спиновый магнитный момент электрона приблизительно равен двум магнетонам Бора:

$$\mu_s = 2\mu_0\sqrt{s(s+1)} = \mu_0\sqrt{3} \gg 2\mu_0,$$

в то время как его орбитальный магнитный момент имеет величины, разные для различных состояний электрона в атоме, причем при $l = 0$

$$\mu_l = \mu_0\sqrt{l(l+1)} = 0.$$

Магнитные моменты μ_l и μ_s ориентированы антипараллельно соответствующим механическим моментам \mathbf{P}_l и \mathbf{P}_s , так как заряд электрона отрицателен (см. рис.1).

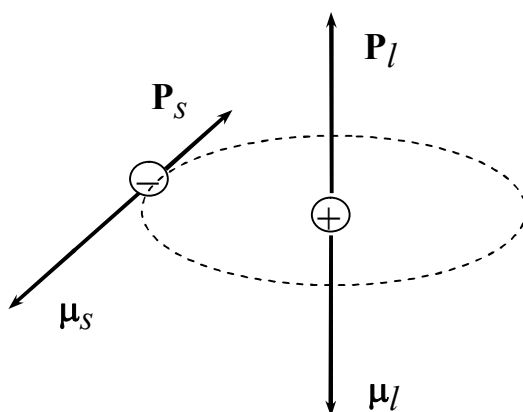


Рис. 1. Механические и магнитные моменты электрона в атоме

Направления μ_l и μ_s относительно друг друга (так же, как направления квантовых векторов вообще относительно заданной оси в пространстве) определяются правилами пространственного квантования: можно точно указать значение проекции квантового вектора на заданную ось, но нельзя одновременно с тем определить другие компоненты этого вектора. Проекции орбитального и спинового магнитных моментов электрона на ось, заданную направлением постоянного намагничивающего поля \mathbf{H} , соответственно равны:

$$\mu_{lH} = \mu_l \cos(\boldsymbol{\mu}_l, \mathbf{H}) = \mu_0 m_l, \quad \mu_{sH} = \mu_s \cos(\boldsymbol{\mu}_s, \mathbf{H}) = 2\mu_0 m_s,$$

где $m_l = m_l = -l, -(l-1), \dots, (l-1), l$ – орбитальное магнитное квантовое число электрона; $m_s = \pm 1/2$ – его спиновое магнитное квантовое число.

Таким образом, орбитальный магнитный момент $\boldsymbol{\mu}_l$ может относительно поля \mathbf{H} принимать $2l + 1$ различных ориентаций, а его проекция μ_{lH} имеет $2l + 1$ возможных значений.

Вектор $\boldsymbol{\mu}_s$ направлен либо вдоль \mathbf{H} , либо против него, а его проекции μ_{sH} на направление поля равны $-\mu_0$ и $+\mu_0$ соответственно.

Сумма результирующих орбитального $\boldsymbol{\mu}_L$ и спинового $\boldsymbol{\mu}_S$ магнитных моментов атома определит его результирующий магнитный момент:

$$\boldsymbol{\mu}_J = \boldsymbol{\mu}_L + \boldsymbol{\mu}_S = \gamma_L (\mathbf{P}_L + 2\mathbf{P}_S). \quad (6)$$

Поскольку полный механический момент атома равен:

$$\mathbf{P}_J = \mathbf{P}_L + \mathbf{P}_S, \quad (7)$$

где $P_J = \hbar\sqrt{J(J+1)} = \hbar J^*$ (J – внутреннее квантовое число атома), то из (6) и (7) следует, что вектор $\boldsymbol{\mu}$ составляет с вектором \mathbf{P}_J угол, отличный от 180° (следствие гиромангнитной аномалии).

Схема сложения моментов $\boldsymbol{\mu}_L$ и $\boldsymbol{\mu}_S$ в результирующий магнитный момент $\boldsymbol{\mu}$ всей электронной оболочки представлена на рис.2 (в избранном на рисунке масштабе длина вектора $\boldsymbol{\mu}_L$ равна длине вектора \mathbf{P}_L : в силу гиромангнитной аномалии в этом масштабе длина вектора $\boldsymbol{\mu}_S$ вдвое больше длины \mathbf{P}_S). Однако физическое значение имеет не вектор $\boldsymbol{\mu}$, а только его слагающая $\boldsymbol{\mu}_J$ вдоль \mathbf{P}_J .

Таким образом, эффективный магнитный момент атома (или просто магнитный момент атома) $\boldsymbol{\mu}_J$ антипараллелен \mathbf{P}_J и численно равен:

$$\mu_J = \mu_L \cos(\boldsymbol{\mu}_L, \mathbf{P}_J) + \mu_S \cos(\boldsymbol{\mu}_S, \mathbf{P}_J).$$

Несложные вычисления (см. рис.2) дают:

$$\mu_J = \mu_0 g_J \sqrt{J(J+1)} = \mu_0 g_J J^*, \quad (8)$$

где

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (9)$$

–так называемый фактор Ланде, или фактор спектроскопического расщепления электронной оболочки атома. Из (9) следует, что величина фактора Ланде

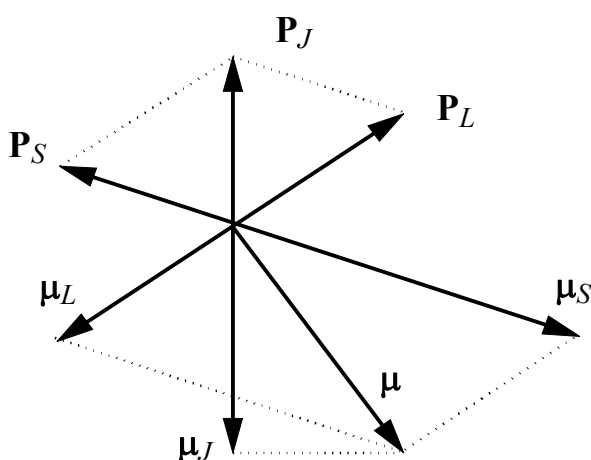


Рис. 2. Сложение механических и магнитных моментов
электронной оболочки атома

зависит от состояния атома. По величине этого множителя можно сделать качественные заключения о происхождении магнетизма данного атома: если $g_J = g_L = 1$, то это возможно при $S = 0$, но тогда $\mu_S = 0$, и магнетизм создается только за счет орбитального движения электронов; если же $g_J = g_S = 2$ (точнее 2,00238), то это возможно при $L = 0$, но тогда $\mu_L = 0$, и магнетизм имеет чисто спиновое происхождение. Разумеется, возможны и промежуточные случаи.

В случае же конденсированных веществ, когда взаимодействие данного атома с атомами вещества может быть значительным, g-фактор по своей величине может отличаться от того, что дает формула (9). Эти различия дают

возможность судить как о характере взаимодействия атомов, так и о природе магнетизма данного вещества.

Если мы имеем дело с атомом или ионом с частично заполненной оболочкой, характеризующейся главным и орбитальным квантовыми числами n и l , то, поскольку орбитальные моменты и спины электронов могут быть ориентированы по-разному, можно получить множество различных состояний (термов) атома или иона. Каждое из этих состояний будет иметь свое значение квантовых чисел L , S и J полных моментов. Каждый из термов будет иметь свою энергию. Поскольку любая система в отсутствие внешних воздействий стремится занять состояние с наименьшей энергией, заселенным оказывается только терм с наименьшей энергией (энергетический зазор между нижним и первым возбужденным термом, как правило, значительно превышает энергию теплового движения при температурах порядка сотен кельвин).

Выбрать из всех возможных термов атома или иона терм с наименьшей энергией можно пользуясь известными эмпирическими правилами, установленными Хундом в 1927 году. Согласно этим правилам, наименьшей энергией обладает терм с наибольшим (при заданной электронной конфигурации атома или иона) значением суммарного спина S и наибольшим (при этом значении S) суммарным орбитальным моментом L . Если L и S не равны нулю и если в слое n оболочки l меньше половины максимально возможного числа электронов $2l + 1$, то наименьшую энергию имеет уровень мультиплета с $J = |L - S|$, а при числе электронов больше $2l + 1$ – уровень с $J = L + S$.

Правила Хунда можно записать еще и так:

- 1). Суммарное спиновое квантовое число $M_S = \sum_k m_{sk}$ в основном состоянии максимально в пределах, допускаемых принципом Паули.
- 2). Суммарное орбитальное квантовое число $M_L = \sum_k m_{lk}$ в основном состоянии максимально в пределах, допускаемых правилом 1.

3). Суммарное квантовое число полного момента J для не полностью застроенной оболочки дается выражениями:

$J = |L - S|$, если оболочка заполнена менее чем наполовину,

$J = L + S$, если оболочка заполнена больше чем наполовину.

Рассмотрим применение правил Хунда на примере иона Mn^{2+} , имеющего электронную конфигурацию незаполненной оболочки $3d^5$ (в слое с $n = 3$ имеется 5 электронов с орбитальным квантовым числом $l = 2$; напомним, что значение числа l зашифровано буквой d). Согласно принципу Паули в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми квантовыми числами n, l, m_s и m_l . Поскольку n и l для всех пяти электронов одинаковы, в оболочке не должно быть двух электронов с одинаковыми парами чисел m_s и m_l . Суммарный спин иона будет максимален, если спины отдельных электронов ориентированы одинаково, т.е. если для всех электронов $m_s = 1/2$; тогда $M_S = 5/2$ и $S = 5/2$. Но в таком случае числа m_l всех пяти электронов должны быть различными. Поскольку m_l может принимать $2l + 1$ значений, а $l = 2$, то $m_l = 2, 1, 0, -1, -2$ для пяти электронов, и суммарное квантовое число $M_L = 0$, т.е. $L = 0$. Наконец, суммарное квантовое число полного момента $J = L + S = 5/2$.

Итак, основное состояние иона Mn^{2+} характеризуется квантовыми числами $S = 5/2, L = 0, J = 5/2$. Спектроскопическое обозначение такого термина – ${}^6S_{5/2}$. Поскольку $L = 0$ в этом состоянии, g -фактор имеет, согласно соотношению (9), значение $g = 2$. Поскольку для иона Mn^{2+} $L = 0$ и $J = S$, часто вместо числа J ион характеризуют числом S .

Для получения полного, а следовательно, точного значения μ_F магнитного момента атома в целом, к величине (6) нужно добавить векторное значение магнитного момента μ_I атомного ядра:

$$\mu_F = \mu_L + \mu_S + \mu_I = \gamma_L (\mathbf{P}_L + 2\mathbf{P}_S) + \mu_I.$$

Собственный магнитный момент ядра равен $\mu_I = \gamma_I \mathbf{P}_I$, где γ_I – гиромангнитное

отношение ядра, равное $\gamma_I = g_I e/2m_p c$; g_I – его фактор спектроскопического расщепления, m_p – масса протона, \mathbf{P}_I – собственный момент количества движения ядра, численно равный:

$$P_I = \hbar \sqrt{I(I+1)} = \hbar I^*,$$

I – спиновое квантовое число ядра.

Используя определения γ_I и \mathbf{P}_I , запишем величину собственного магнитного момента ядра:

$$\mu_I = \mu_{0I} g_I \sqrt{I(I+1)} = \mu_{0I} g_I I^*.$$

Величина

$$\mu_{0I} = \frac{e\hbar}{2m_p c} = 5,05 \cdot 10^{-24} \text{ эрг/Э}$$

называется ядерным магнетонам и служит единицей для измерения магнитных моментов ядер.

Поскольку μ_{0I} приблизительно в 2000 раз меньше μ_0 (магнетона Бора), то ядерные магнитные моменты приблизительно в 2000 раз меньше электронных (g_I и I^* имеют значения порядка единицы). Поэтому ядерный магнетизм часто можно не принимать во внимание. Однако “часто” не означает “всегда”: в ряде случаев пренебрегать ядерным магнетизмом нельзя. Так, в ЭПР он обуславливает возникновение сверхтонкой структуры резонансных линий поглощения. Более того, существование ядерных магнитных моментов обеспечивает возможность очень важной разновидности магнитного резонанса – ядерного.

1.2. Природа парамагнитного резонанса

Энергия, механический и магнитный моменты атома квантованы по величине, т.е. могут принимать лишь определенные значения, образующие

дискретные наборы, а упомянутые моменты квантуются также и пространственно: они могут ориентироваться относительно, например, внешнего поля \mathbf{H} лишь под некоторыми, вполне определенными углами. Отсюда, естественно, следует вывод: во внешнем магнитном поле \mathbf{H} каждый энергетический уровень парамагнитного атома расщепится на ряд подуровней. В самом деле, энергия взаимодействия $\boldsymbol{\mu}_J$ с \mathbf{H} будет:

$$\Delta E_H = -\boldsymbol{\mu}_J \cdot \mathbf{H} = -\mu_0 g_J \sqrt{J(J+1)} H \cos(\boldsymbol{\mu}_J, \mathbf{H}). \quad (10)$$

В силу пространственного квантования величина

$$M_J = \sqrt{J(J+1)} \cos(\boldsymbol{\mu}_J, \mathbf{H}),$$

называемая магнитным квантовым числом атома, может принимать лишь некоторые значения, образующие следующий набор:

$$M_J = -J, -(J-1), \dots, (J-1), J,$$

т.е. при данном J , определяющем суммарный механический момент электронной оболочки атома (см. (7)), магнитное квантовое число может принимать любое из $2J + 1$ допустимых для него значений. Тогда

$$\Delta E_H = -\mu_0 g_J H M_J, \quad (11)$$

а это и означает, что энергетический уровень атома расщепится на $2J + 1$ подуровней, число которых, таким образом, равно числу возможных ориентаций атомного момента (см. рис.3).

Из рис.3 и (11) видно, что любые соседние два подуровня разделены равными энергетическими интервалами $\mu_0 g_J H$. Числа N_1 и N_2 (населенности) атомов, находящихся на двух любых подуровнях, разделенных энергетическим интервалом ΔE , в условиях термодинамического равновесия связаны известной формулой Больцмана:

$$N_2/N_1 = \exp(-\Delta E/kT).$$

Это означает, что атомы парамагнитного кристалла в магнитном поле \mathbf{H} заселяют магнитные подуровни с разной плотностью: их тем больше, чем меньше энергия данного подуровня.

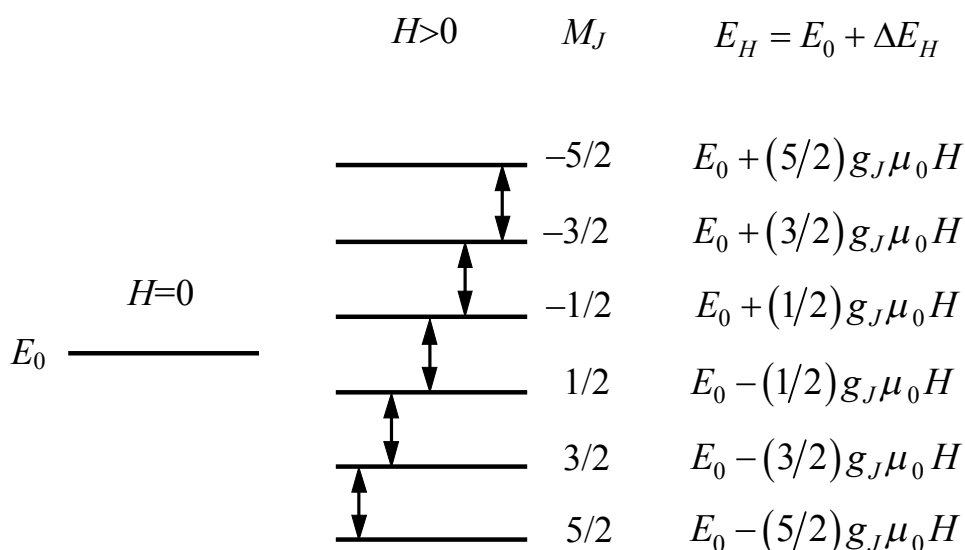


Рис.3. Расщепление основного терма иона Mn^{2+} магнитным полем H . Стрелками указаны разрешенные переходы между уровнями

Если кроме поля \mathbf{H} на парамагнетик действует переменное поле \mathbf{H}_ν , то оно будет перебрасывать атомы с нижних уровней на вышележащие и обратно, если только частота поля соответствует разности энергий между данными подуровнями:

$$h\nu = \Delta E. \quad (12)$$

Такого рода переходы управляются простым правилом отбора: осуществимы те из них, для которых магнитное квантовое число изменяется на единицу, т.е. $\Delta M_J = \pm 1$. Тогда условие (12) можно записать так:

$$h\nu_0 = \Delta E = \Delta E' - \Delta E'' = \mu_0 g_J H (M_{J''} - M_{J'}) = \mu_0 g_0 H \Delta M_J$$

или с учетом правила отбора:

$$h\nu_0 = \mu_0 g_J H, \quad \nu_0 = g_J \frac{\mu_0 H}{h} = g_J \frac{eH}{4\pi m_0 c}.$$

Таким образом, квантовое рассмотрение приводит к такой же частоте резонансного перехода, что и классическое.

Переменное магнитное поле H_V при выполнении резонансных условий переводит атомы преимущественно с нижних уровней на верхние, затрачивая на это часть своей энергии. Вследствие спин-решеточного взаимодействия частицы верхних уровней отдают излишек своей энергии решетке и переходят без излучения энергии снова на нижние уровни. При непрерывном воздействии магнитных полей между атомами, поднимающимися на верхние уровни и уходящими на нижние, установится динамическое равновесие. Энергия переменного магнитного поля будет непрерывно поглощаться веществом, нагревая его.

Из всего сказанного видно, что электронный парамагнитный резонанс является эффектом, родственным зеемановскому. Различие состоит в том, что при зеемановском эффекте переходы совершаются между магнитными подуровнями различных атомных уровней сверху вниз, то есть с излучением электромагнитной энергии в области высоких (оптических) частот. В случае электронного парамагнитного резонанса такие переходы осуществляются снизу вверх между подуровнями одного и того же атомного уровня и сопровождаются поглощением электромагнитной энергии, причем в области более низких частот.

1.3. Ширина, интенсивность и форма линий ЭПР.

Из опыта известно, что спектральные линии никогда не бывают бесконечно узкими. Конечная ширина линии и форма ее контура обусловлены размытием атомных энергетических уровней, между которыми осуществляется данный переход, действием различных физических причин, среди которых наибольшую важность имеют взаимодействия между излучающими атомами.

Обсуждая проблему ширины линии излучения или поглощения, нужно прежде всего иметь в виду общий для такой проблемы фактор – размытие энергетических уровней вследствие принципа неопределенностей: если атом находится на данном энергетическом уровне в течение времени Δt , то значение энергии этого состояния будет находиться в пределах полосы ΔE_r , определяемой соотношением:

$$\Delta E_r \Delta t \approx \hbar.$$

Поэтому, даже в условиях полного отсутствия межатомного взаимодействия спектральная линия имеет конечную, так называемую естественную ширину

$$\Delta \nu_{ест} = 1/2\pi \Delta t, \quad (13)$$

определяемую временем жизни спонтанно излучающего атома в возбужденном состоянии (т.е. на верхнем энергетическом уровне). Это остается справедливым и при наличии взаимодействий между излучающими (поглощающими) атомами или их окружением, когда время жизни Δt атома на исходном уровне определяется этими взаимодействиями. Нетрудно видеть, что в таких случаях время жизни атома укорачивается, размытость энергетических уровней возрастает и ширина спектральной линии значительно превосходит “естественную”, причем, как и для этой последней, она выражается формулой (13).

Как уже говорилось выше, основными типами взаимодействий в случае магнитного резонанса являются спин-спиновое и спин-решеточное. Обозначив соответствующие времена релаксации T_1 и T_2 , для ширины линии поглощения ЭПР на основании (13) можно написать:

$$\Delta \nu = (2\pi T_1)^{-1} + (2\pi T_2)^{-1}. \quad (14)$$

Соотношение это качественно правильно описывает ширину линий, и из него следует очень важный вывод о возможности наблюдения ЭПР в чистых конденсированных парамагнетиках. В таких веществах все атомы имеют магнитные моменты и расположены очень тесно – на расстояниях,

определяемых периодом решетки. Спин-спиновые взаимодействия очень сильны, обмен энергией между атомами происходит быстро, время релаксации T_2 очень мало, ширина резонансной линии определяется, в основном, вторым слагаемым в (14) и очень велика. Тем самым, более слабые взаимодействия – спин-решеточное и взаимодействия атомных электронов с ядром – фактически не скажутся на форме резонансного спектра. Поэтому изучение ЭПР на чистых парамагнетиках малоинформативно и не представляет интереса. Свое настоящее значение и развитие ЭПР получил, начиная с исследований магнитноразбавленных веществ, особенно кристаллов, парамагнитные свойства которых создаются небольшой примесью парамагнитных атомов (ионов) в диамагнитной решетке. Имеется огромное число таких кристаллов природного происхождения, например, рубин (Al_2O_3), содержащий в небольшой концентрации парамагнитные трехзарядные ионы хрома, замещающие в диамагнитной решетке корунда ионы алюминия; кальцит ($CaCO_3$), содержащий в качестве парамагнитной примеси чаще всего двухзарядные ионы марганца; алмаз, содержащий многие из парамагнитных примесей: ионы азота, алюминия, железа и т.д. Из этих кристаллов особо выдающуюся роль сыграл рубин: с исследования его радиоспектроскопических свойств началась важная отрасль современной технической физики – квантовая электроника. Возникшие в связи с этим потребности привели к развитию промышленности искусственных парамагнитных примесных кристаллов, в том числе рубина, более совершенных, чем природные.

Количественно ширина резонансной линии поглощения измеряется разностью частот $\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1$ между точками контура линии, взятыми на половине ее высоты (рис.4).

Интегральная интенсивность линии измеряется площадью, ограниченной ее контуром и осью частот. Величина поглощаемой энергии пропорциональна разности заселенности уровней, между которыми происходит данный переход. При заданных частоте и температуре эта разность пропорциональна общему числу магнитных атомов в исследуемом образце, что позволяет по

интегральной интенсивности линии поглощения измерять концентрацию

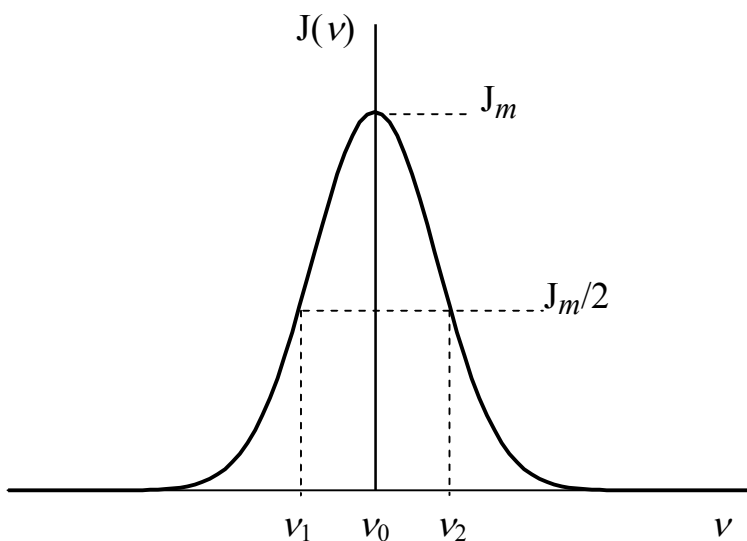


Рис.4. Ширина и интенсивность линии поглощения

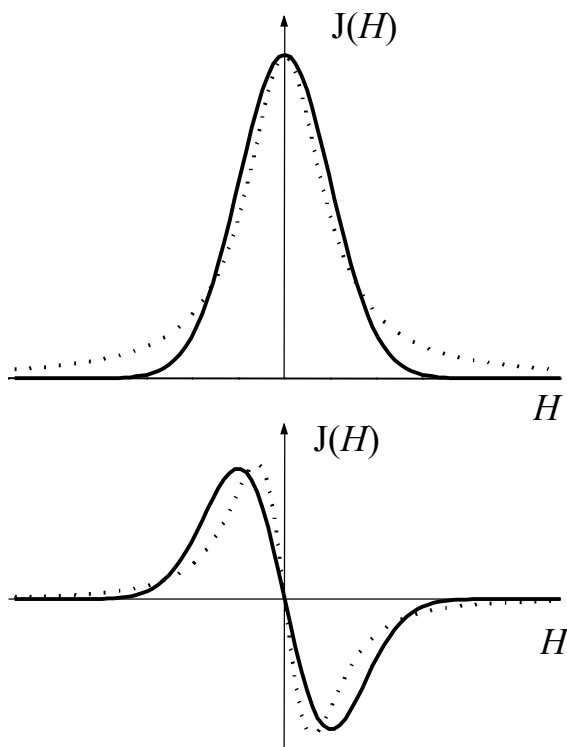


Рис.5. Форма линии поглощения и ее производной:

сплошная – линия гауссовой формы;

пунктир – линия лоренцевой формы

магнитных ионов в данном веществе.

Форма линии ЭПР может быть весьма различной при их одинаковой интегральной интенсивности. Различные типы взаимодействий вызывают не только разное уширение линий, но и обуславливают различие их формы. Для спектров ЭПР наиболее характерными являются линии гауссовой и лоренцевой формы. Из рис.5, где представлены эти линии и их производные, видно, что лоренцева линия уже в центре, но шире на “крыльях”, чем гауссова, и ширина их на половинной высоте различна. Не приводя здесь уравнений, описывающих названные типы линий, отметим, что линия гауссовой формы наблюдается в случаях сильного преобладания спин-спинового взаимодействия в парамагнетике над спин-решеточным, а лоренцева линия – при обратном соотношении этих взаимодействий.

2. Структура спектров ЭПР

2.1. Спиновый гамильтониан

В настоящее время спектры электронного парамагнитного резонанса описываются с помощью так называемого спинового гамильтониана, впервые введенного Прайсом и Абрагамом. В методе спинового гамильтониана принимается, что все уровни энергии, между которыми наблюдаются переходы, принадлежат состояниям с одним и тем же моментом количества движения, который называют “эффективным спином” S' или просто “спином”. В большинстве элементов группы железа он совпадает с настоящим спином основного терма. У ионов редкоземельной группы, наоборот, S' чаще бывает меньше, чем S , L или I .

Спиновый гамильтониан представляет собой многочлен из спиновых матриц, зависящий только от S'_x , S'_y , S'_z и некоторых постоянных параметров, в число которых входит и внешнее магнитное поле. Степень многочлена определяется величиной спина парамагнитного иона. Отсутствие орбитальных переменных и связанных с ним взаимодействий сильно упрощает вычисления и

позволяет представить экспериментальные данные в компактной форме. Вид операторов, входящих в спиновый гамильтониан, устанавливается из соображений симметрии, поскольку свойства парамагнитного иона в кристалле определяются симметрией и величиной действующего на него электрического поля.

Костер и Статц с помощью теории групп установили, какие именно спиновые матрицы (или операторы) должны входить в гамильтониан при той или иной симметрии кристалла. При этом выяснилось, что гамильтонианы, употребляющиеся до сих пор (назовем их “обычными”), должны, строго говоря, содержать еще некоторые члены с соответствующим количеством параметров. Подавляющее число экспериментальных данных описано с помощью обычных спиновых гамильтонианов. Здесь же мы приведем обычные спиновые гамильтонианы для различных симметрий электрического поля (без учета сверхтонкого взаимодействия):

а) кубическая симметрия –

$$H = B_4^0(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6^0(O_6^0 + 21O_6^4) + g\beta HS;$$

б) гексагональная симметрия –

$$H = B_2^0O_2^0 + B_4^0O_4^0 + B_6^0O_6^0 + B_6^6O_6^6 + g_{\parallel}\beta H_Z S_Z + g_{\wedge}\beta(H_X S_X + H_Y S_Y);$$

в) тетрагональная симметрия –

$$H = B_2^0O_2^0 + B_4^0O_4^0 + B_6^0O_6^0 + B_4^4O_4^4 + B_6^4O_6^4 + g_{\parallel}\beta H_Z S_Z + g_{\wedge}\beta(H_X S_X + H_Y S_Y);$$

г) тригональная симметрия –

$$H = B_2^0O_2^0 + B_4^0O_4^0 + B_6^0O_6^0 + B_4^3O_4^3 + B_6^3O_6^3 + B_6^6O_6^6 + g_{\parallel}\beta H_Z S_Z + g_{\wedge}\beta(H_X S_X + H_Y S_Y);$$

д) ромбическая и низшие симметрии –

$$H = B_2^0O_2^0 + B_2^2O_2^2 + B_4^0O_4^0 + B_4^2O_4^2 + B_4^4O_4^4 + B_6^0O_6^0 + B_6^2O_6^2 + B_6^4O_6^4 + B_6^6O_6^6 + g_x\beta H_X S_X + g_y\beta H_Y S_Y + g_z\beta H_Z S_Z.$$

Вид операторов O_n^m и их матричные элементы приведены в приложении.

Члены с B_n^m определяют тонкую структуру спектра ЭПР. Соответственно

этому они называются константами тонкой структуры спектра ЭПР. Решение спинового гамильтониана проводится либо методом теории возмущений, либо диагонализацией векового уравнения на ЭВМ.

2.2. Тонкая структура спектра ЭПР

Как видно из формул (11), (12) и рис.3, интервалы между соседними зеемановскими подуровнями системы невзаимодействующих атомов одинаковы, и допустимые переходы между ними в заданном поле \mathbf{H} происходят на одной и той же частоте, т.е. дают одну линию поглощения. Картина будет существенно иной, когда магнитный атом (ион) с магнитным квантовым числом $J > 1/2$ входит в состав твердого вещества и подвергается сильным воздействиям со стороны своего окружения. И в кристалле, и в аморфном веществе существуют сильные внутренние электрические поля, создаваемые соседними ионами и действующие на магнитный ион так, что его энергетические уровни расщепляются (в этом проявляется известный из оптики эффект Штарка).

Рассмотрим влияние кристаллического поля на примере иона марганца в апатите. У иона Mn^{2+} пять неспаренных электронов, дающих суммарный спиновый магнитный момент $\mu_S = \sqrt{35}\mu_0$. Магнитное спиновое число M_J (или M_S , что, как уже отмечалось, одно и то же для иона Mn^{2+}) имеет шесть различных значений: $\pm 5/2$; $\pm 3/2$; $\pm 1/2$. (У двухвалентного иона марганца орбитальный момент равен нулю и, следовательно, не дает вклада в ЭПР. Для других ионов переходных элементов, как будет установлено ниже, орбитальный магнитный момент также не будет принимать участия в ЭПР из-за эффекта “замораживания” орбит). Действие кристаллического поля приводит к расщеплению энергетических уровней иона уже при $H = 0$ на три штарковских подуровня. При наложении внешнего магнитного поля H каждый из этих подуровней расщепляется на два зеемановских подуровня. Причем действие кристаллического поля приводит к различным сдвигам зеемановских

подуровней (вследствие эффекта Штарка), к нарушению равенства энергетических интервалов между ними. Поэтому переходы между подуровнями в одном и том же поле H будут происходить на различных частотах, линия поглощения распадается на группу линий (согласно правилам отбора $\Delta M_S = \pm 1$ – на пять линий (см. рис.6а)).

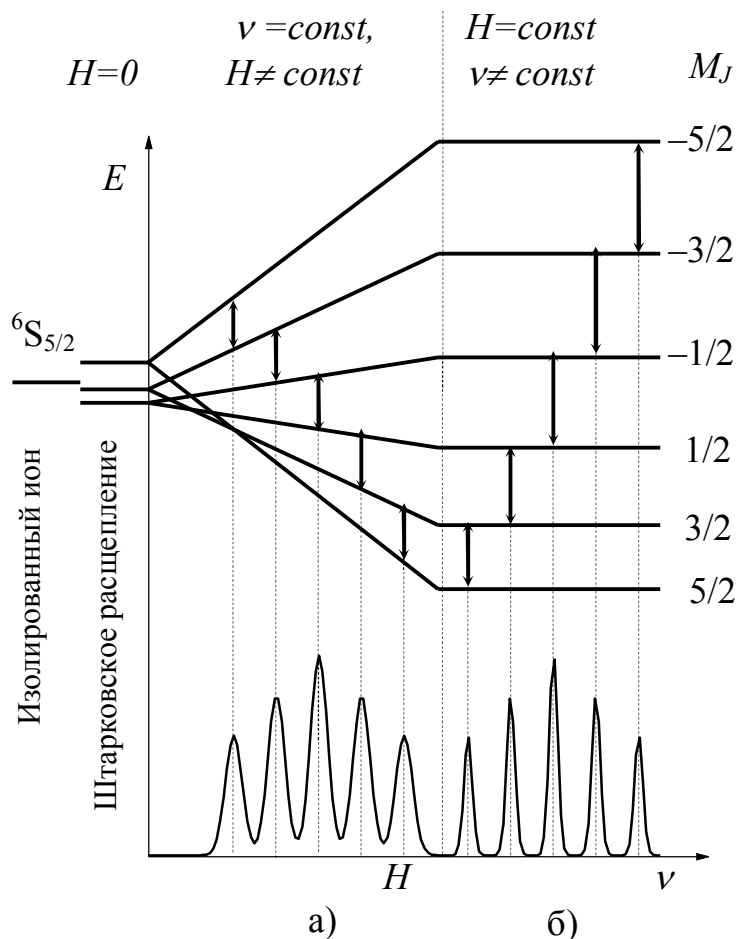


Рис.6. Тонкая структура линии ЭПР иона Mn^{2+} в апатите

Такое расщепление линии ЭПР кристаллическим полем называется тонкой структурой ЭПР-спектра. Исследовать ЭПР-спектр экспериментально удобнее при неизменной частоте ν высокочастотного электромагнитного поля и медленно изменяющемся во времени намагничивающем поле H . Переходы между зеемановскими подуровнями иона в этом случае тоже происходят только при резонансе, т.е. при совпадении частоты ν высокочастотного поля H_ν с ν_0 – частотой кванта, поглощаемого при переходе между соседними подуровнями

($\Delta M_S = \pm 1$). Но поскольку из-за действия кристаллического поля равенство энергетических интервалов между подуровнями иона Mn^{2+} нарушено, то переходы между соседними подуровнями будут происходить только в те моменты времени, когда поле H будет обладать такой напряженностью, при которой

$$\nu_0 = g_{кр}^i eH / 4\pi mc$$

($g_{кр}^i$ – фактор спектроскопического расщепления соседних подуровней иона в поле решетки), т.е. при пяти различных значениях поля H (см. рис.6б). Таким образом, в результате будем наблюдать тонкую структуру линии ЭПР – линия поглощения будет состоять из группы линий (пяти линий).

Кристаллическое поле вызывает еще два весьма важных эффекта: так называемое “замораживание” орбитальных моментов и угловую зависимость резонансного спектра.

Первый эффект состоит в том, что сильное кристаллическое поле, действуя на движущийся в атоме электрон, пространственно закрепляет его орбиту, в результате чего орбитальный магнитный момент не может реагировать на внешнее магнитное поле и перестает принимать участие в процессе электронного парамагнитного резонанса. Между тем, спиновый магнитный момент электронов не подвергается действию электрического поля кристалла и, как в случае свободного атома, свободно ориентируется в поле H соответственно правилам пространственного квантования. Он и обуславливает все особенности электронного парамагнитного резонанса.

Второй эффект связан с симметрией внутреннего электрического поля кристалла, зависящей от вида симметрии решетки последнего. Магнитное поле H , действуя на ион под разными углами относительно кристаллического поля, по разному расщепляет его энергетические уровни, вследствие чего положение и число резонансных линий будет зависеть от угла θ между H и осями кристалла.

В первом приближении зависимость расстояний (по полю \mathbf{H} при неизменной частоте ν_0) от указанного угла описывается функцией $3\cos^2\theta - 1$.

Исследование тонкой структуры ЭПР-спектра дает многое как для понимания свойств парамагнитного иона, так и для суждения об особенностях внутрикристаллического поля, его симметрии.

Характер взаимодействий парамагнитного иона с его диамагнитным окружением может быть таким, что наблюдение как одиночной линии, так и тонкой структуры может оказаться невозможным при обычных условиях: тепловые колебания решетки кристалла так расширяют линию поглощения, что для наблюдения их необходимо охлаждать кристалл до возможно более низких (гелиевых или азотных) температур.

Тонкая структура ЭПР наблюдается только тогда, когда окружающие парамагнитный ион заряды создают в месте расположения иона неоднородное электростатическое поле, т.е. поле с отличным от нуля градиентом. Если окружающие ионы расположены очень симметрично, может случиться, что градиент создаваемого ими электрического поля в месте расположения парамагнитного иона равен нулю, и тонкая структура спектра ЭПР отсутствует. Это имеет место, например, для случая иона Mn^{2+} , замещающего ионы Ca^{2+} в кристалле флюорита (CaF_2). Таким образом, спектр ЭПР Mn^{2+} в кристалле CaF_2 должен состоять из одной линии, как и для свободного иона (рис.3).

2.3. Сверхтонкая структура спектра ЭПР

Весьма существенной особенностью спектров ЭПР во многих случаях является сверхтонкая структура, возникающая, как и в случае оптических спектров, в результате взаимодействия магнитных моментов неспаренных электронов с магнитным моментом ядра. Рассмотрим это на примере иона марганца во флюорите.

Спин ядра марганца $I = 5/2$. Это значит, что во внешнем поле \mathbf{H} магнитный момент ядра может принимать $2I + 1 = 6$ различных направлений.

А это, в свою очередь, означает, что на электронный магнитный момент будет действовать суммарное магнитное поле $\mathbf{H} + \mathbf{H}_1$, могущее принимать шесть различных значений. В этом поле магнитный момент μ_S (или μ_J) будет обладать шестью возможными значениями энергии, в результате чего каждый электронный зеемановский подуровень расщепится на шесть подуровней сверхтонкой структуры. Под воздействием высокочастотного поля \mathbf{H}_ν возникнут переходы, управляемые следующими правилами отбора: $\Delta M_S = \pm 1$; $\Delta M_I = 0$ (ядерный момент во время электронного перехода не

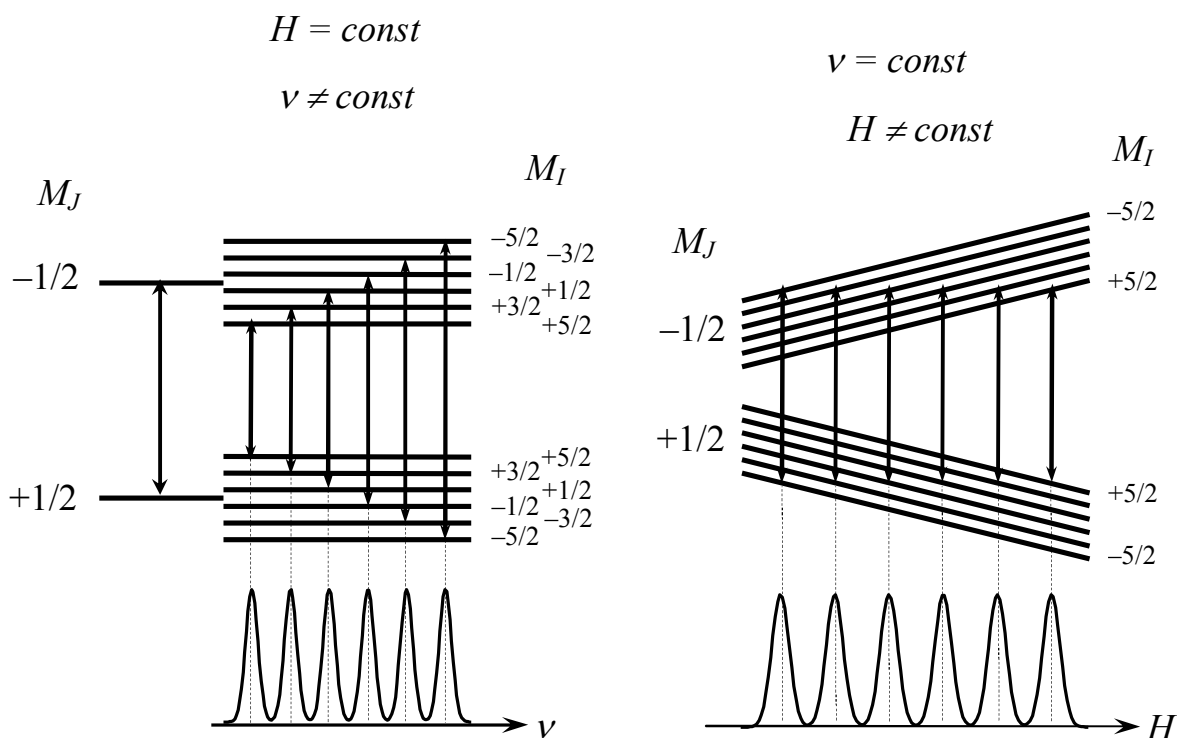


Рис.7. Сверхтонкое расщепление электронных зеемановских подуровней с квантовыми числами $M_J = 1/2$ и $M_J = -1/2$ иона Mn^{2+} и переходы между ними.

меняет своей ориентации). В результате данная линия ЭПР тонкой структуры расщепится на шесть компонент (см. рис.7). У иона марганца в апатите, как мы видели, имеется пять линий тонкой структуры; каждая из них расщепится на

шесть линий сверхтонкой структуры. Следовательно, спектр ЭПР иона Mn^{2+} в апатите будет состоять из тридцати линий поглощения.

В отличие от апатита, спектр ЭПР Mn^{2+} во флюорите не будет обладать тонкой структурой, т.е. будет состоять из шести линий сверхтонкой структуры, каждая из которых будет, в свою очередь, иметь суперсверхтонкую (лигандную) структуру.

2.4. Суперсверхтонкая (лигандная) структура спектра ЭПР

В спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) помимо тонкой и сверхтонкой структуры нередко наблюдается суперсверхтонкая (лигандная) структура, обязанная взаимодействию магнитного момента парамагнитного иона с магнитными моментами ядер лигандов.

Если рассмотреть парамагнитный ион с одним лигандом, то феноменологически их взаимодействие можно записать так

$$T_{\parallel} \hat{S}_{z'} \hat{I}_{z'} + T_{\perp} (\hat{S}_{x'} \hat{I}_{x'} + \hat{S}_{y'} \hat{I}_{y'}),$$

где \hat{S}_i и \hat{I}_i – компоненты спиновых операторов электронной оболочки иона и ядра лиганда соответственно; T_{\parallel} и T_{\perp} – параметры, характеризующие величину взаимодействия; ось z' выбрана вдоль направления парамагнитный ион – лиганд; x', y', z' – локальная система координат.

В общем случае параметры T_{\parallel} и T_{\perp} оказываются компонентами тензора $T_{i,j}$ и оператор взаимодействия принимает форму:

$$\sum_{i,j} \hat{S}_i T_{i,j} \hat{I}_i.$$

Здесь $i, j = x', y', z'$. Тензор $T_{i,j}$ может оказаться антисимметричным. Обычные величины $T_{i,j} \sim 0,001 \text{ см}^{-1}$.

При изовалентном замещении диамагнитного иона парамагнитным в кристалле с кубической симметрией нарушения симметрии как правило не происходит, однако понятно, что в локальной системе координат лигандное взаимодействие будет иметь форму с осевой симметрией. Подобная ситуация осуществляется при легировании ионами Mn^{2+} кристаллов MeF_2 , имеющих структуру флюорита, где ближайшее окружение формируется восемью ионами фтора, расположенными в вершинах правильного куба, в центре которого располагается парамагнитный ион.

Рассматривая взаимодействие парамагнитного иона с восемью ионами фтора, следует принять во внимание следующее обстоятельство. Взаимодействием ядерных магнитных моментов фтора друг с другом можно пренебречь, т.к. оно мало (10^{-7} см^{-1}) и учитывать взаимодействие парамагнитного иона только с одним ионом фтора независимо от других. В некоторых случаях, когда лигандное взаимодействие оказывается уникально большим $\sim 0,01 \text{ см}^{-1}$, при расшифровке лигандной структуры спектров ЭПР приходится принимать во внимание “косвенное” взаимодействие ионов фтора. Оно осуществляется через парамагнитный ион и всегда учитывается при изучении лигандного взаимодействия методом двойного электроно - ядерного резонанса (ДЭЯР), поскольку этот метод обладает значительно большей разрешающей способностью по сравнению с обычным ЭПР. Расчеты “косвенного” взаимодействия проводятся по теории возмущения во втором порядке по электронной зеемановской энергии. Они показывают, что взаимодействие парамагнитного иона, например с лигандом 1 зависит от ориентации ядерного спина лиганда 2.

Принимая во внимание кубическую симметрию внутрикристаллического электрического поля, спиновый гамильтониан для комплекса запишем в следующей форме

$$H = g\beta\mathbf{HS} - g_N\beta_N\mathbf{HI} + B_4[O_4^0 + 5O_4^4] + A(\mathbf{SI}) + \sum_{i,j} \hat{S}_i T_{i,j} \hat{I}_j. \quad (15)$$

Здесь первый член – зеемановская энергия электронной оболочки, второй член представляет зеемановскую энергию магнитных моментов ядер фтора (^{19}F : $I = 1/2$, естественное содержание – 100%), третий член описывает начальные расщепления основного состояния иона Mn^{2+} ($S = 5/2$) внутрикристаллическим электрическим полем, четвертый – ”собственное” сверхтонкое взаимодействие иона Mn^{2+} (^{55}Mn : $I = 5/2$, естественное содержание – 100%), последний – лигандное взаимодействие с восемью ионами фтора (T_i – тензор лигандного взаимодействия с i -ым лигандом).

Величина параметра сверхтонкого взаимодействия A иона в ионных кристаллах обычно порядка $\sim 0,01 \text{ см}^{-1}$. Потому, при определении собственных значений гамильтониана (15) зеемановскую энергию ($0,3 \dots 1 \text{ см}^{-1}$) можно принять за нулевое приближение, а остальные слагаемые – за возмущение.

Примем $\mathbf{H} \parallel z$ (x, y, z – лабораторная система координат).

$$E_M^0 = g\beta HM, \quad (18)$$

где $M = S, S - 1, \dots, -S$. Тогда для иона Mn^{2+} получаем шесть эквидистантных магнитных электронных уровней ($S = 5/2$). Используя правила отбора для магнитных дипольных переходов $\Delta M = \pm 1$, получаем пять электронных переходов, дающих одну линию поглощения с резонансным условием $h\nu = g\beta H$ или $H = H_0$, где $H_0 = h\nu/g\beta$.

Учет сверхтонкого взаимодействия в первом, втором и третьем приближениях дает следующие выражения резонансных величин постоянного магнитного поля для компонент сверхтонкой структуры спектра ($\Delta m = 0$):

$$H_{M,m;M-1,m} = H_0 - Am - \frac{A^2}{2H_0} [I(I+1) - m^2 + m(2M-1)] - \\ - \frac{A^3}{2H_0^2} \{ (2M-1) [2I(I+1) - 3m^2] - \\ - m [S(S+1) + I(I+1) - 2 - m^2] + 3mM(M-1) \}. \quad (19)$$

Здесь M и m – магнитные квантовые числа электронного и ядерного спинов иона Mn^{2+} , соответственно.

Зависимость поправок второго и третьего приближения от M при данном m приводит к расщеплению каждой компоненты сверхтонкой структуры (СТС) на 5 линий ($M = 5/2, 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$). Очевидно, что эти расщепления разных компонент СТС ($m = 5/2, 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$) будут различными. Например, суммы поправок $\Delta H (M)$ второго и третьего приближений при длине волны СВЧ поля ~ 3 см для компоненты $m = 1/2$ ($H_0 = 3425$ Э – величина H этой компоненты при отсутствии поправок) оказываются следующими:

$$\begin{aligned} \Delta H (M = 5/2) &= -12,00 \quad \text{Э} \\ \Delta H (M = 3/2) &= -12,87 \quad \text{Э} \\ \Delta H (M = 1/2) &= -12,96 \quad \text{Э} & \Delta H = -12,67 \quad \text{Э} \\ \Delta H (M = -1/2) &= -12,87 \quad \text{Э} \\ \Delta H (M = -3/2) &= -12,65 \quad \text{Э} \end{aligned}$$

Видно, что компонента с $m = 1/2$, почти не расщепляясь, смещается примерно на 12 эрстед в сторону слабого поля.

Аналогичные расчеты для компоненты с $m = -5/2$ ($H_0 = 3125$ Э) дают

$$\begin{aligned} \Delta H (M = 5/2) &= -11,67 \quad \text{Э} \\ \Delta H (M = 3/2) &= 4,85 \quad \text{Э} \\ \Delta H (M = 1/2) &= -2,75 \quad \text{Э} \\ \Delta H (M = -1/2) &= -11,14 \quad \text{Э} \\ \Delta H (M = -3/2) &= -20,32 \quad \text{Э} \end{aligned}$$

Ясно, что эта компонента СТС расщепится на пять линий с относительными интенсивностями $5 : 8 : 9 : 8 : 5$.

Приняв во внимание расщепление каждой из этих пяти компонент лигандным взаимодействием, приходим к следующему выводу: структура линий групп спектра, принадлежащих разным m , должна быть различной. Это хорошо видно на спектре, снятом при $\lambda \sim 3$ см. Группа с $m = 1/2$ оказывается наиболее симметричной (“чистой”), поскольку лигандным взаимодействием расщепляется практически одна линия, а не пять, как при $m = -5/2$.

Положение резонансных линий и их интенсивности зависят от угла θ (угол между магнитным полем \mathbf{H} и z'). В таблице 1 приведены величины углов θ при условии, что поле \mathbf{H} направлено вдоль главных кристаллографических осей.

В этой таблице указано также число “эквивалентных” ядер фтора. Например, при $\mathbf{H} \parallel [100]$ все восемь ядер фтора эквивалентны, т.е. угол $\theta = 54,7^\circ$ одинаков для всех восьми направлений парамагнитный ион – лиганд. При $\mathbf{H} \parallel [110]$ имеем две группы эквивалентных лигандов – по четыре лиганда в каждой. Для $\mathbf{H} \parallel [111]$ также имеем две группы: в одной из них – два лиганда, а в другой – шесть ($70,5^\circ$ и $109,5^\circ$ в сумме равны 180°).

Таблица 1

θ (град)	$\mathbf{H} \parallel [100]$	$\mathbf{H} \parallel [110]$	$\mathbf{H} \parallel [111]$
0	–	–	2
35,3	–	4	–
54,7	8	–	–
70,5	–	–	3
90	–	4	–
109,5	–	–	3

Выше отмечалось, что у всех электронных переходов $M \rightarrow M - 1$ компоненты СТС с $m = 1/2$ практически сливаются при любой ориентации \mathbf{H} . Ясно, что это обстоятельство и обеспечивает проявление “чистой” структуры спектра ЭПР (одна линия расщепляется лигандным взаимодействием). Поэтому сосредоточим свое внимание на конструировании лигандной структуры спектра этой компоненты СТС.

Построим ожидаемый спектр ЭПР (рис.8).

здесь: линии 1, 7 – “запрещенные”, $M = 3/2 \rightarrow 1/2$, интервал между ними 15,5 Э;

линии 2, 6 – “разрешенные”, $M \rightarrow M - 1$, интервал между ними 11,1 Э;

линии 1, 7 – “запрещенные”, $M = 1/2 \rightarrow -1/2$, интервал между ними 8 Э;

точка 4 – центр группы.

Интервалы между линиями 1, 2 и 6, 7 равны $1,7 \text{ Э}$, а между 2, 3 и 5, 6 – $1,6 \text{ Э}$.

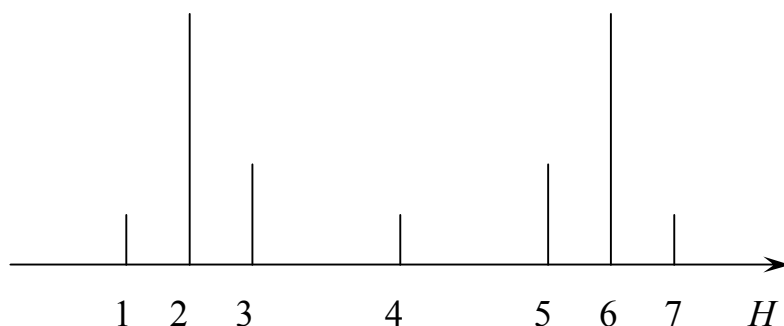


Рис.8

Принимая во внимание относительные интенсивности и ширину линий поглощения, приходим к выводу, что следует ожидать две линии поглощения – 2 и 6. Исходя из этого построим ожидаемый спектр при $\mathbf{H} \parallel [100]$ с учетом всех восьми эквивалентных ядер фтора, для чего используем простую “сотовую”

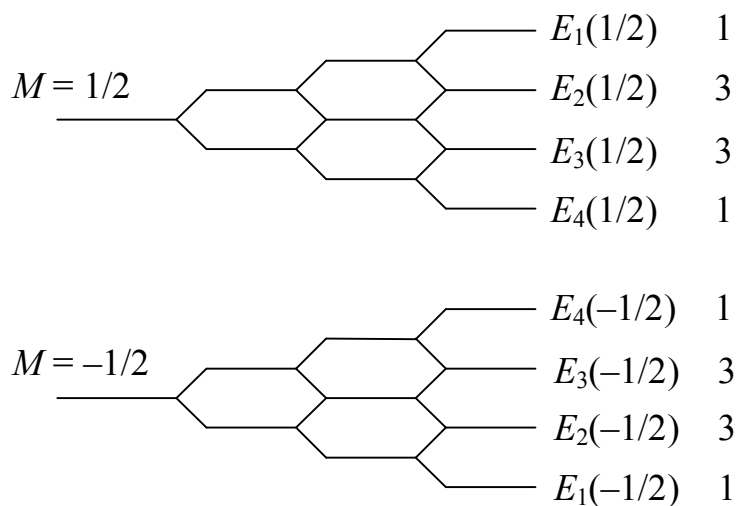


Рис.9

структуру уровней энергии (рис.9).

На схеме указаны расщепления электронных состояний $M = \pm 1/2$ одним, двумя и тремя эквивалентными лигандами. Цифры указывают кратность состояний. Разрешенные переходы соответствуют разностям $E(1/2) - E(-1/2)$. Спектры изображены на рис.10.

Интервалы между соседними компонентами одинаковы и равны $11,1 \text{ \AA}$, цифры указывают относительные интенсивности. Видно, что интенсивности линий определяются коэффициентами разложения бинома в степень равной числу лигандов. В нашем случае лигандов восемь. Поэтому относительные интенсивности определяются как C_8^m ,

где $m = 0, 1, 2, \dots, 8$, т.е. $1 : 8 : 28 : 56 : 70 : 56 : 28 : 8 : 1$.

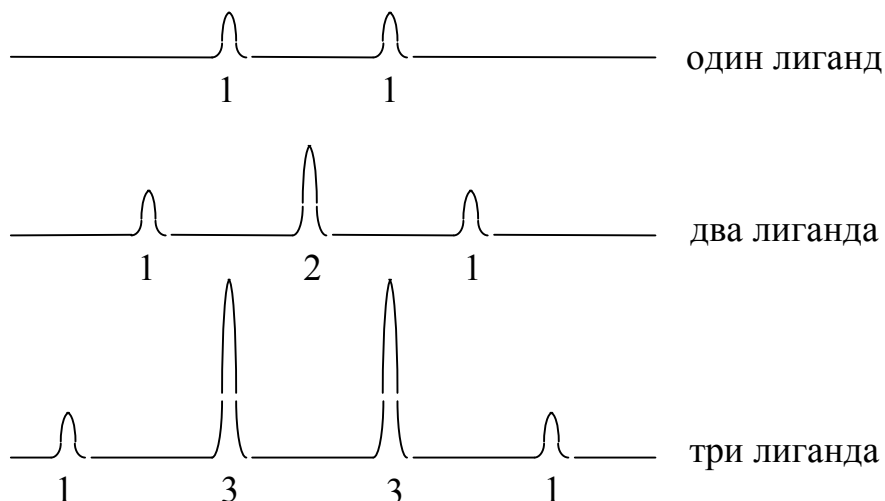


Рис.10

Таким образом, компонента СТС Mn^{2+} с $m = 1/2$ в CaF_2 при $\mathbf{H} \parallel [100]$ расщепляется в симметричную группу, состоящую из девяти линий с интервалами, равными $11,1 \text{ \AA}$. Заметим, что интенсивности крайних линий составляют лишь $1/256$ суммарной интенсивности всех девяти линий.

3. Возможности метода ЭПР

Какие же сведения о состоянии примесного иона в кристаллической решетке и его взаимодействии с окружением могут быть получены путем изучения ЭПР?

Прежде всего, по виду спектра ЭПР сразу же, почти всегда, можно определить, ионам какого элемента обязан эффект. Об этом можно судить по

тонкой структуре спектра ЭПР – ведь число линий тонкой структуры непосредственно связано с величиной спина электронной оболочки.

Очень яркой характеристикой элемента, или, точнее, его изотопов, является число компонент сверхтонкой структуры. Если ядра парамагнитных ионов состоят из одного изотопа, например ^{55}Mn ($I = 5/2$), ^{59}Co ($I = 7/2$), ^{141}Pr ($I = 5/2$), ^{159}Tb ($I = 3/2$), то опять-таки в условиях сильного магнитного поля каждая линия тонкой структуры расщепляется на $2I + 1$ почти эквидистантных компонент равной интенсивности. На рис.3 изображен спектр ЭПР иона Mn^{2+} , основное состояние которого $3d^5$, т.е. $^6\text{S}_{5/2}$. Каждая из пяти линий ($S = 5/2$) тонкой структуры расщеплена на шесть сверхтонких компонент. В тех случаях, когда имеется несколько изотопов, происходит наложение отдельных спектров. Относительные интенсивности компонент СТС следуют естественной распространенности соответствующих изотопов.

Нередко интерес вызывает определение валентного состояния примесных ионов. Наблюдения ЭПР обычно позволяют легко определить число d- или f- электронов парамагнитного иона. Достаточно напомнить следующие особенности парамагнитного резонанса. Во-первых, вид спектра и форма линий сильно зависят от того, является ли число электронов четным или нечетным. Эта особенность спектра вытекает из известной теоремы Крамерса. Ионы с четным числом электронов имеют, как правило, большие начальные расщепления и широкие линии поглощения. Во-вторых, число неспаренных электронов однозначно определяет количество магнитных подуровней и, следовательно, тонкую структуру спектра ЭПР. Для сравнения с Mn^{2+} , рассмотрим спектр ЭПР Mn^{4+} . Основное состояние $\text{Mn}^{4+} - 3d^3$, т.е. ^4F ; в соответствии с величиной $S = 3/2$ получаем три эквидистантно расположенных линий тонкой структуры, каждая из которых расщеплена на шесть компонент ($I = 5/2$). В-третьих, наконец, от валентного состояния очень сильно зависит скорость процессов спин-решеточной релаксации. Например, времена релаксации ионов трех- и четырехвалентного хрома, двух- и трехвалентных железа и ванадия при прочих равных условиях различаются на несколько

порядков. Из ионов группы редких земель только Eu^{2+} и Gd^{3+} дают эффект при комнатной температуре.

Методом ЭПР иногда пользуются для определения концентрации примесных ионов. Это можно сделать, если провести измерения интенсивностей линии ЭПР.

Хорошо известно, что даже в ионных кристаллах химическая связь между атомами, расположенными в соседних узлах решетки, не является чисто ионной, а носит частично ковалентный характер. ЭПР позволяет во многих случаях обнаружить ковалентность и оценить, какую долю времени валентные электроны парамагнитного атома проводят у соседних диамагнитных атомов. Понятно, что увеличение ковалентности приводит к ослаблению сверхтонкого взаимодействия, к уменьшению интервала между компонентами сверхтонкой структуры. Наиболее подходящим индикатором ковалентности является ион Mn^{2+} , поскольку спектр ЭПР этого иона, как правило, легко наблюдается при комнатной температуре.

Для характеристики сверхтонкого взаимодействия в электронном парамагнитном резонансе введена константа сверхтонкой структуры. Величина ее примерно равна интервалу между соседними компонентами. В таблице приведены величины этой константы A для иона Mn^{2+} в некоторых соединениях. Установлено что, с ростом степени ковалентности связи величина A уменьшается.

Кристалл	CaF_2	SrF_2	BaF_2	CaO	MgO	CaS	ZnS	CdS	CdTe
A (10^{-4} см^{-1})	96	94	92	86	81	76	64	61	55

Ковалентность связи парамагнитного иона с атомами-лигандами нередко приводит к образованию суперсверхтонкой структуры спектра ЭПР. Характер этой структуры чрезвычайно сильно зависит от симметрии ближайшего окружения парамагнитного иона. Например, если n атомов-лигандов имеют

спин ядер, равные I , и занимают эквивалентные положения по отношению к парамагнитному иону, то каждая линия обычной сверхтонкой структуры расщепится на $2nI + 1$ компонент, интенсивность которых подчиняется биномиальному закону. В соответствии с тем, что ион Mn^{2+} во флюорите окружен восемью атомами фтора с $I = 1/2$, каждая линия СТС расщеплена на девять компонент. С ростом постоянной кристаллической решетки константа суперсверхтонкого взаимодействия убывает.

Вид спектра ЭПР, положение линий поглощения, их зависимость от ориентации кристалла с большой точностью могут быть рассчитаны при помощи спинового гамильтониана. Спиновый гамильтониан содержит ряд феноменологических констант, величина которых определяется из опыта, например, исходя из положения линий в какой-либо определённой ориентации кристалла. Спектр ЭПР может быть рассчитан для любой ориентации кристалла. Таким образом, ЭПР позволяет установить структуру основного энергетического уровня парамагнитной частицы, определить соответствующие волновые функции. Больше того, иногда знание параметров спинового гамильтониана достаточно для восстановления всей структуры штарковских подуровней парамагнитного иона, образующихся в электрическом поле кристалла. В большинстве случаев для решения этой сложной задачи требуется привлечение результатов оптических и других исследований.

Число параметров спинового гамильтониана непосредственно связано с величиной эффективного спина парамагнитного иона на нижнем штарковском подуровне и с симметрией локального электрического поля. Ведь спиновый гамильтониан должен быть инвариантен в отношении преобразований симметрии кристалла. Обычно симметрия кристаллического поля находится из данных рентгеноструктурного анализа. В тех случаях, когда этих данных нет, симметрию электрического поля легко определить из изучения угловой зависимости спектра ЭПР.

В современных установках по исследованию спектров ЭПР в кристаллах предусматривается вращение постоянного магнитного поля в горизонтальной

плоскости и вращение кристалла вокруг горизонтальной оси. Таким образом обеспечивается любая ориентация кристалла по отношению к направлению постоянного магнитного поля.

Простота определения симметрии кристаллического поля по характеру перемещения резонансных линий при вращении магнита и кристалла подсказывает удобный метод установления числа неэквивалентных парамагнитных комплексов и способов компенсации заряда при гетерополярном замещении диамагнитного атома парамагнитным.

Спектры ЭПР очень чувствительны к изменениям структуры кристаллической решётки. Это открывает интересную возможность изучения фазовых переходов второго рода.

На виде спектров ЭПР сильно сказывается несовершенство кристалла, блочность, мозаичность и другие дефекты. Ведь все эти дефекты, вызывающие изменения локальных полей, во всяком случае, служат причиной появления локальных полей, различающихся ориентацией осей симметрии. Дефекты кристалла заметно сказываются также на форме линий. Важно отметить, что уширение различных линий происходит неодинаково. Благодаря этому, обычно, легко отделить уширение, обусловленное дефектами кристаллической решетки, от уширения, вызванного другими причинами.

Довольно усиленно изучаются спектры ЭПР всевозможных пар. По спектрам этих пар легко выяснить, какие силы действуют между спинами соседних атомов. Для изучения обменных, магнитных, дипольных, электрических квадрупольных взаимодействий и, наконец, взаимодействий через поле фононов измерения спектров ЭПР пар открывают большие возможности.

В заключение остановимся на факторах, ограничивающих применение метода ЭПР, и на некоторых перспективах развития этого метода. Прежде всего, рассмотрим, по каким причинам эффект ЭПР может не обнаруживаться в кристаллах, содержащих достаточное количество атомов переходных

элементов, не смотря на то, что эти атомы имеют неравные нулю магнитные моменты.

1) Отсутствие эффекта может быть вызвано сильным спин-фононными взаимодействиями, обуславливающими полное расплывание линий ЭПР. Это препятствие может быть преодолено путем перехода к низким температурам. Исследования при гелиевых температурах, однако, намного более трудоемки.

2) Расщепление спиновых уровней кристаллическим полем может оказаться много большим, чем частота, генерируемая радиоспектрометром. Этот случай, понятно, относится лишь к ионам с четным числом электронов. При этом возможны два пути: во-первых, переход к более высоким частотам, во-вторых, применение сильных магнитных полей порядка сотен тысяч гаусс.

3) Для ионов с четным числом электронов нижний штарковский подуровень может оказаться простым, немагнитным. В этом случае открывается возможность наблюдения ЯМР на ядрах, принадлежащих парамагнитным атомам. Обычно наблюдение ЯМР на ядрах парамагнитных атомов невозможно из-за большой ширины линии. Исследования ЯМР могут дать примерно ту же информацию, что и измерения спектров ЭПР.

4) Отсутствие эффекта может объясняться тем, что между подуровнями нижнего спинового дублета запрещены магнитные дипольные переходы. Здесь выход, видимо, может быть найден лишь путем повышения чувствительности аппаратуры.

4. Методика расчета констант спинового гамильтониана и задания к работе

4.1. Ион Mn^{2+} в кристалле апатита.

Апатит кристаллизуется в центральном виде симметрии гексагональной сингонии. Элементарная ячейка содержит

$2[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})]$. Параметры ячейки следующие: $a = 9,37 \text{ \AA}$ и $c = 6,88 \text{ \AA}$; симметрия единичной ячейки отвечает пространственной группе $C-P_6$.

Для естественных кристаллов апатита характерны колебания химического состава как в катионной, так и в анионной частях. Известно, что марганец может изоморфно замещать кальций до отношения, равного 0,18.

Из рентгеноструктурных данных следует, что в единичной ячейке имеются два типа ионов Ca^{2+} . Четыре иона Ca^{2+} расположены на тройных поворотных осях, а остальные шесть – симметрично около шестерных винтовых осей. Ионы Ca^{2+} первого типа окружены девятью ($6 + 3$) ионами, образующими координационный комплекс Ca-O_9 . Каждый из них ограничен сверху и снизу шестью ионами O^{2-} , равноудаленными от иона Ca^{2+} и расположенными в вершинах одинаковых равносторонних треугольников, лежащих в плоскости.

Верхний и нижний треугольники свернуты относительно друг друга вокруг оси C_3 примерно на 20 градусов. Остальные три иона также равноудалены от Ca^{2+} . Они расположены по вершинам большего равностороннего треугольника, лежащего в плоскости, параллельной (001). Особенностью в расположении этих трех ионов O^{2-} является то обстоятельство, что они не лежат в плоскости, содержащей ион Ca^{2+} .

Все четыре координационных комплекса Ca-O_9 оказываются эквивалентными в магнитном отношении.

Симметрия ближайшего окружения комплекса Ca-O_9 отвечает точечной группе C_3 , поэтому можно считать, что кристаллическое электрическое поле, действующее на Ca^{2+} , обладает тригональной симметрией.

Шесть остальных ионов Ca^{2+} образуют комплексы $\text{Ca-O}_6\text{-F}$ или $\text{Ca-O}_6\text{-Cl}$ (второй тип комплексов).

В соответствии с симметрией ближайшего окружения спектр Mn^{2+} в апатитах описывается спиновым гамильтонианом тригональной симметрии [1]:

$$H = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + (1/3) b_2^0 O_2^0 + (1/60) b_4^0 O_4^0 + (1/60) b_4^3 O_4^3 + \\ + A S_z I_z + B (S_x I_x + S_y I_y),$$

где первые два члена описывают анизотропное взаимодействие с внешним магнитным полем (зеemanовское расщепление), следующие три члена – взаимодействие с кристаллическим полем (тонкая структура спектра) и последние два члена – взаимодействие с магнитным моментом ядра (сверхтонкая структура спектра).

Здесь g_{\parallel} и g_{\perp} – факторы спектроскопического расщепления, β – магнетон Бора, H_x, H_y, H_z – составляющие вектора внешнего постоянного магнитного поля, S_x, S_y, S_z – операторы магнитного момента электронной оболочки иона, b_2^0, b_4^0, b_4^3 – параметры гамильтониана, O_2^0, O_4^0, O_4^3 – операторы кристаллического поля, A и B – константы сверхтонкой структуры, I_x, I_y, I_z – операторы магнитного

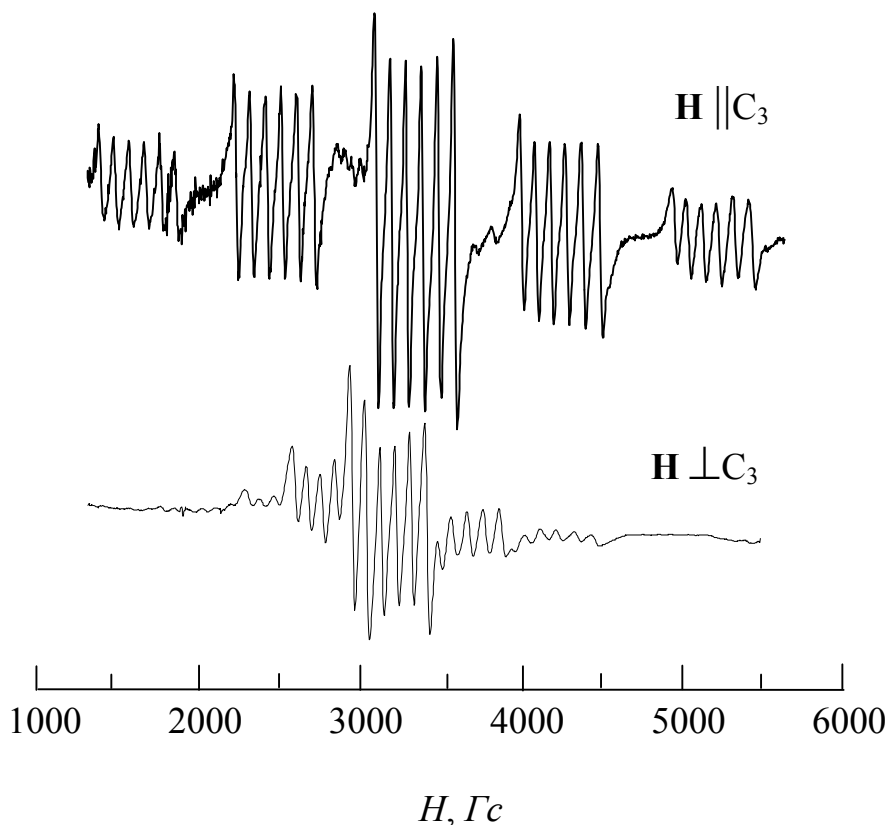


Рис.11. Спектр ЭПР Mn^{2+} в апатите (производная)

момента ядра иона.

Наблюдаемый спектр ЭПР в ориентации $\mathbf{H} \parallel z$ (рис.11) свидетельствует о том, что члены гамильтониана, описывающие тонкую и сверхтонкую

структуру, имеют одинаковый порядок по величине и малы по сравнению с зеемановской энергией. Поэтому интерпретация спектров проводится в предположении, что зеемановская энергия является основной невозмущенной частью гамильтониана, а остальные члены учитываются в виде возмущения V .

Нахождение собственных значений энергии гамильтониана проведем следующим образом. С помощью электронных волновых функций оператора S_z находим собственные значения энергии с учетом второго порядка теории возмущений. В результате, энергия оказывается зависящей от ядерных операторов I_x, I_y, I_z ; получаем ядерный гамильтониан. Применяя далее теорию возмущений, находим положение уровней с учетом влияния взаимодействия с ядром.

Таким образом:

$$E_M = E_M^{(0)} + E_M^{(1)} + E_M^{(2)} = \\ = g\beta HM + \langle M|V|M \rangle + \sum_{M'} \left[\frac{|\langle M|V|M' \rangle|^2}{(E_M^{(0)} - E_{M'}^{(0)})} \right],$$

где $E_M^{(0)}, E_M^{(1)}, E_M^{(2)}$ – значения уровней энергии в нулевом, первом и втором приближениях; M и M' – магнитные квантовые числа электронной оболочки иона.

Резонансные значения переходов при $\mathbf{H} \parallel z, M, m \rightarrow M - 1, m$ (m – магнитное квантовое число ядерного момента иона), с точностью до второго приближения запишутся в виде:

$$H_{M,m \rightarrow M-1,m} = H_0 - b_2^0(2M-1) + f(M) - Am - (B^2/2H_0) \left[(35/4) - m^2 - m(2M-1) \right],$$

где $f(5/2) = -f(-3/2) = 4b_4^0$; $f(3/2) = -f(-1/2) = -5b_4^0$; $f(1/2) = 0$.

Здесь мы пренебрегли разницей между g_{\perp} и g_{\parallel} , считая, что фактор спектроскопического расщепления Mn^{2+} изотропен и равен g .

$H_0 = h\nu/g\beta$, где ν – частота, на которой проводится измерение, а параметры спинового гамильтониана выражены в единицах $g\beta$.

Нахождение констант гамильтониана лучше всего проводить по следующей схеме. Если расписать значения полей для каждой группы линий спектра, то получим такие уравнения:

$$H_{5/2,m \rightarrow 3/2,m} = H_0 - 4b_2^0 + 4b_4^0 - Am - (B^2/2H_0)(35/4 - m^2 - 4m);$$

$$H_{3/2,m \rightarrow 1/2,m} = H_0 - 2b_2^0 - 5b_4^0 - Am - (B^2/2H_0)(35/4 - m^2 - 2m);$$

$$H_{1/2,m \rightarrow -1/2,m} = H_0 - Am - (B^2/2H_0)(35/4 - m^2);$$

$$H_{-1/2,m \rightarrow -3/2,m} = H_0 + 2b_2^0 + 5b_4^0 - Am - (B^2/2H_0)(35/4 - m^2 + 2m);$$

$$H_{-3/2,m \rightarrow -5/2,m} = H_0 + 4b_2^0 - 4b_4^0 - Am - (B^2/2H_0)(35/4 - m^2 + 4m).$$

Нетрудно видеть, что если взять разности:

$$\begin{aligned} &H_{5/2,m \rightarrow 3/2,m} - H_{-3/2,-m \rightarrow -5/2,-m} \\ &H_{3/2,m \rightarrow 1/2,m} - H_{-1/2,-m \rightarrow -3/2,-m} \end{aligned}$$

то они окажутся с точностью до второго порядка теории возмущений не зависящими от поправок, а именно:

$$\begin{aligned} H_{5/2,m \rightarrow 3/2,m} - H_{-3/2,-m \rightarrow -5/2,-m} &= -8b_2^0 - 8b_4^0 - 2Am, \\ H_{3/2,m \rightarrow 1/2,m} - H_{-1/2,-m \rightarrow -3/2,-m} &= -4b_2^0 + 10b_4^0 - 2Am. \end{aligned} \quad (18)$$

Придавая m значения от $+5/2$ до $-5/2$, получаем, что каждое из равенств (18) повторяется шесть раз; они отличаются друг от друга на $2A$:

$$\begin{aligned} H_{5/2, 5/2 \rightarrow 3/2, 5/2} - H_{-3/2, -5/2 \rightarrow -5/2, -5/2} &= -8b_2^0 - 8b_4^0 - 5A; \\ H_{5/2, 3/2 \rightarrow 3/2, 3/2} - H_{-3/2, -3/2 \rightarrow -5/2, -3/2} &= -8b_2^0 - 8b_4^0 - 3A. \\ H_{5/2, 1/2 \rightarrow 1/2, 1/2} - H_{-3/2, -1/2 \rightarrow -5/2, -1/2} &= -8b_2^0 - 8b_4^0 - A; \\ H_{5/2, -1/2 \rightarrow 3/2, -1/2} - H_{-3/2, 1/2 \rightarrow -5/2, 1/2} &= -8b_2^0 - 8b_4^0 + A. \\ H_{5/2, -3/2 \rightarrow 3/2, -3/2} - H_{-3/2, 3/2 \rightarrow -5/2, 3/2} &= -8b_2^0 - 8b_4^0 + 3A; \\ H_{5/2, -5/2 \rightarrow 3/2, -5/2} - H_{-3/2, 5/2 \rightarrow -5/2, 5/2} &= -8b_2^0 - 8b_4^0 + 5A. \end{aligned}$$

Подставляя слева экспериментальные значения и сложив все шесть равенств, получаем следующее выражение:

$$\sum = -48b_2^0 - 48b_4^0. \quad (19)$$

Взяв разности между равенствами, получаем значения удвоенного A , которые затем усредняем.

Проделив то же самое для другой группы равенств, имеем

$$\sum = -24b_2^0 - 60b_4^0. (20)$$

Совместное решение равенств (19) и (20) позволяет определить значения двух констант b_2^0 и b_4^0 спинового гамильтониана.

Для нахождения фактора спектроскопического расщепления g полагают, что g -фактор иона Mn^{2+} равен g -фактору свободного радикала (α -дифенил- β -пикрилгидразил) и равен 2,0036, и рассчитывают теоретические положения линий с этим g -фактором для $\mathbf{H} \parallel z$. Взяв разности теоретических расчетов с экспериментально найденными резонансными значениями полей, получаем какой-то постоянный сдвиг ΔH , обязанный отклонению g -фактора иона Mn^{2+} от g -фактора свободного радикала, а также некоторый разброс, зависящий от точности нахождения констант.

По сдвигу ΔH и находим истинное значение фактора спектроскопического расщепления:

$$g = \frac{g_{rad} H_{rad}}{H_{rad} \pm \Delta H}.$$

Поле радикала обычно всегда замеряется при проведении эксперимента. Знак ΔH берется в зависимости от того, что превалирует: теоретические расчеты или эксперимент. Если теоретические расчеты дают завышенные значения резонансных полей, то берут знак минус, если заниженные, то – плюс.

З а д а н и е к р а б о т е

Исследовать спектр ЭПР иона Mn^{2+} в апатите:

1. Измерить резонансные значения постоянного магнитного поля $H_{рез}$ для всех наблюдаемых переходов в ориентации $\mathbf{H} \parallel z$;
2. Рассчитать константы спинового гамильтониана: g , b_2^0 , b_4^0 , A

4.2. Ион Mn^{2+} в кристалле CaF_2

Кристалл CaF_2 (флюорит) относится к кубической сингонии и имеет гранецентрированную пространственную решетку (пространственная группа O_h^5). Каждый ион Ca^{2+} (или изоморфно замещающий его ион Mn^{2+}) расположен в центре куба, вершины которого заняты ионами фтора. В решетке такие кубы в направлении оси четвертого порядка чередуются с кубами, в центре которых катион отсутствует, а катионы, ближайšie к данному катиону, расположены в центре соседних по оси второго порядка таких же кубов.

Марганец принадлежит к группе железа. Электронная конфигурация $Mn^{2+}-3d^5$. Электронная оболочка, заполнена наполовину. Основное состояние – ${}^6S_{5/2}$. Изотоп ${}^{55}Mn$ ($\approx 100\%$) имеет ядерный магнитный момент с ядерным спином $I = 5/2$. При внедрении в решетку ионы Mn^{2+} изоморфно замещают ионы Ca^{2+} , при этом компенсации заряда не требуется. Марганец находится в кубическом поле в окружении восьми ионов F^- . Расщепление, производимое кубическим полем кристалла, очень мало (менее одного эрстеда); основной интерес представляет сверхтонкая структура, обусловленная взаимодействием $3d$ -электронов Mn^{2+} с ядром ${}^{55}Mn$ и с ядрами соседних фторов.

Существует два основных типа сверхтонкого взаимодействия: анизотропное сверхтонкое взаимодействие, обусловленное диполь-дипольным взаимодействием магнитных моментов электрона и ядра, и изотропное или контактное сверхтонкое взаимодействие, обусловленное наличием не равной нулю плотности неспаренного электрона в точке ядра. В очень большом числе случаев анизотропное сверхтонкое взаимодействие не приводит к возникновению разрешимой СТС. Поэтому часто величину СТС определит только контактное взаимодействие Ферми, которое имеет следующий вид

$$(8/3)g_L g_N \beta \beta_N \delta (r_L - r_N)IS,$$

где g_N – ядерный g -фактор, β_N – ядерный магнетон, g_L – электронный g -фактор, β – магнетон Бора.

Плотность электронного облака на ядре не обращается в нуль только для s -электронов. Для конфигурации $3d^5$, соответствующей 6S -терму иона Mn^{2+} электронная волновая функция в месте нахождения ядра обращается в нуль.

Поэтому δ -функция обеспечивает исчезающе малый коэффициент перед произведением IS . Однако эксперимент обнаруживает изотропное сверхтонкое взаимодействие, имеющее постоянную СТС A порядка 100 Э. Абрагам предположил, что это аномальное сверхтонкое взаимодействие возникает благодаря межконфигурационному взаимодействию, за счет которого к состоянию $3s^23d^5$ примешивается состояние $3s^23d^54s$. В результате неспаренный s -электрон, волновая функция которого отлична от нуля в месте расположения ядра, может привести к ожидаемому значению констант СТС.

Наблюдаемый спектр Mn^{2+} в CaF_2 можно описать спин-гамильтонианом

$$H = g\beta HS + AIS + \sum I^N A^N S + (B_4/120)(O_4^0 + 5O_4^4),$$

где первый член есть зеемановская энергия, второй член описывает сверхтонкое взаимодействие (A – изотропная константа СТС), третий – описывает взаимодействие электронного магнитного момента парамагнитного атома с магнитными моментами ядер окружающих ионов F^- , ядерный спин которых $I = 1/2$. Это так называемая суперсверхтонкая структура (ССТС).

Последний член спин-гамильтониана описывает взаимодействие парамагнитного иона с кристаллическим полем. Константа B_4 очень мала, из эксперимента ее определить трудно.

З а д а н и е к р а б о т е

1. Изучить описание радиоспектрометра РЭ1301, измерителя магнитной индукции Ш1–1 и частотомера ЧЗ–34.
2. Изучить описание работы и модель решетки флюорита.
3. Исследовать угловую зависимость спектра ЭПР ионов Mn^{2+} в CaF_2 . Научиться, пользуясь двумя вращениями образца, выводить ось четвертого порядка.

4. Замерить резонансные значения магнитных полей для переходов, соответствующих иону марганца при ориентации магнитного поля вдоль направления [100] (ось четвертого порядка), а также положение линии, принадлежащей свободному радикалу.

5. Записать спектры иона Mn^{2+} на диаграммной ленте самописца.

6. Провести идентификацию линий, построить диаграмму зависимости уровней энергии от величины магнитного поля, показать на диаграмме переходы.

7. Вычислить константу СТС для Mn^{2+} . (Константа равна среднему расстоянию между центрами линий сверхтонкой структуры).

8. Вычислить изотропную часть константы ССТС для Mn^{2+} . (Константа равна среднему расстоянию между линиями суперсверхтонкой структуры).

9. Сравнить полученную константу ССТС Mn^{2+} в CaF_2 с константами в других кристаллах со структурой флюорита.

Приложение

Операторы

$$O_4^0 = 35S_z^4 - 30S(S+1)S_z^2 + 25S_z^2 - 65(S+1) + 35^2(S+1)^2,$$

$$O_4^4 = (1/2)(S_+^4 - S_-^4),$$

$$O_6^0 = 231S_z^6 - 105[3S(S+1) - 7]S_z^4 + [105S^2(S+1) - 525S(S+1) + 294]S_z^2 - 5S^3(S+1)^3 + 40S^2(S+1)^2 - 60S(S+1),$$

$$O_6^4 = (1/4)\{[11S_z - S(S+1) - 38](S_+^4 + S_-^4) + (S_+^4 + S_-^4)[11S_z^2 - S(S+1) - 38]\},$$

где $S_+ = S_x + iS_y$ и $S_- = S_x - iS_y$.

Матричные элементы

O_4^0

S	F	S_z				
		$\pm 1/2$	$\pm 3/2$	$\pm 5/2$	$\pm 7/2$	$\pm 9/2$
1/2	0	0	-	-	-	-
3/2	0	0	0	-	-	-
5/2	60	2	-3	1	-	-
7/2	60	9	-3	-13	7	-
9/2	84	18	-3	-17	-22	18

O_4^4

		5/2	-3/2	7/2	-1/2	9/2	1/2
3/2	12	-	-	-	-	-	-
5/2	12	$5^{1/2}$	-	-	-	-	-
7/2	12	$5*3^{1/2}$	-	$35^{1/2}$	-	-	-
9/2	$12*7^{1/2}$	$5*3^{1/2}$	-	$5*2^{1/2}$	-	$3*2^{1/2}$	-

0_6^0

		$\pm 1/2$	$\pm 3/2$	$\pm 5/2$	$\pm 7/2$	$\pm 9/2$
1/2	0	0	–	–	–	–
3/2	0	0	0	–	–	–
5/2	0	0	0	0	–	–
7/2	1260	–5	9	–5	1	–
9/2	5040	–8	6	10	–11	3

 0_6^4

		$\mp 5/2$	$\pm 3/2$	$\mp 7/2$	$\pm 1/2$	9/2	1/2
3/2	60	–	–	–	–	–	–
5/2	60	–	–	–	–	–	–
7/2	60	$-7*3^{1/2}$		$3*35^{1/2}$		–	–
9/2	$6*7^{1/2}$	$16*3^{1/2}$		$6*2^{1/2}$		$30*2^{1/2}$	

Здесь F являются множителями, общими для всех элементов соответствующих строк.

Л и т е р а т у р а

1. Вонсовский, С. В. Магнетизм микрочастиц / С. В. Вонсовский. – М. : Наука, 1973. – с.
2. Альтшулер, С. А. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп / С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев. – М. : Наука, 1972. – 672 с.
3. Пул, Ч. Техника ЭПР-спектроскопии / Ч. Пул. – М. : Мир, 1970. – с.
4. Винокуров, В. М. Изучение некоторых марганецсодержащих карбонатов методом ЭПР / В. М. Винокуров, М. М. Зарипов, В. Г. Степанов // Кристаллография. – 1961. – Т. 6, вып. 1. – С. 104 – 108.

5. Радиоспектрометр ЭПР РЭ1301. Техническое описание и инструкция по эксплуатации.
6. Измеритель напряженности магнитного поля Ш1–1. Техническое описание и инструкция по эксплуатации.
7. Частотомер электронносчётный ЧЗ–34. Техническое описание и инструкция по эксплуатации.