

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО КУРСУ
МАГНИТНАЯ РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ
(ЧАСТЬ ЧЕТВЁРТАЯ)

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

КАЗАНЬ 2004

Печатается по решению Редакционно-издательского совета физического факультета

УДК 537.635; 537.611.43

**Лабораторный практикум по курсу “Магнитная радиоспектроскопия”
(часть четвёртая)**

Аннотация

В методическом пособии к лабораторной работе для студентов четвёртого курса “Электронный парамагнитный резонанс редкоземельных ионов в ионных кристаллах” изложены основы теории спектров ЭПР редкоземельных ионов в ионных кристаллах и приведены методика и примеры расчёта этих спектров.

Составитель: Теплов М.А.,

(Подготовил к изданию Кудряшов А.А.)

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.
П р е д и с л о в и е.....	4
1. ОСНОВЫ ТЕОРИИ ЭПР РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ.....	4
1.1. Свободные ионы.....	4
1.2. Соединения лантанидов.....	7
1.3. Кристаллическое электрическое поле.....	10
1.4. Эквивалентные операторы.....	17
1.5. Эффект Зеемана.....	21
1.6. Магнитное сверхтонкое взаимодействие.....	23
2. ПРИМЕРЫ РАСЧЁТА СПЕКТРОВ ЭПР РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ.....	26
2.1. Ион Nd^{3+} в этилсульфате неодима.....	26
2.2. Ион Ce^{3+} в кристаллическом поле кубической симметрии.....	28
3. З а д а н и е.....	29

Предисловие

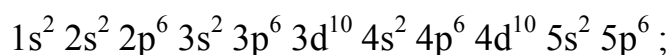
Данная работа имеет своей целью ознакомление студентов с теорией и практикой электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) редкоземельных ионов в ионных кристаллах. Прежде чем приступить к экспериментальной части работы, студент должен внимательно ознакомиться с теорией ЭПР (раздел 1), проверить свою способность к самостоятельным расчётам на двух примерах (раздел 2) и произвести полный расчёт спектра ЭПР примесных кубических центров Yb^{3+} в кристалле PbF_2 . Вопросы теории ЭПР изложены ниже в объёме, достаточном для понимания существа дела, но не деталей его. Подробности теории и необходимые справочные данные (таблицы матричных элементов и т.п.) студент найдёт в книгах:

1. С.А.Альтшулер, Б.М.Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М., Наука, 1972.
2. А.Абрагам, Б.Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М., Мир, т.1, 1972; т.2, 1973.

1. Основы теории ЭПР редкоземельных ионов в ионных кристаллах

1.1. Свободные ионы

Семейство редких земель или лантанидов образует особую группу элементов, химические свойства которых очень сходны. Валентность их обычно равна трём. Замкнутые электронные оболочки соответствуют атомному остову ксенона:



в этом состоянии находится ион La^{3+} . В последующих ионах электроны постепенно заполняют 4f-оболочку; заполненной 4f-оболочкой обладает ион Lu^{3+} . В таблице 1.1 приведены основные характеристики трёхзарядных ионов.

Вне атомного остова ксенона электроны имеют конфигурацию $4f^n$, где

$n = Z - 57$ и Z – атомный номер лантанида. Почти во всех случаях магнитные свойства ионов определяются числом электронов в 4f-оболочке. Связь между электронами близка к LS -типу (связь Рессела-Саундерса), при этом основное состояние иона определяется по правилу Хунда. Полный момент вращения (угловой момент) описывается квантовым числом $J = L + S$ (L и S – орбитальный и спиновый моменты) и соответствующим значением фактора Ланде:

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

Результирующий электронный магнитный дипольный момент равен

$$\boldsymbol{\mu}_J = -g_J \mu_B \mathbf{J}, \quad (2)$$

где $\mu_B = e\hbar/2mc$ – магнетон Бора. Формула (2) справедлива, пока можно пренебречь всеми взаимодействиями, которые смешивают состояния с различными J .

Гамильтониан спин-орбитального взаимодействия $\xi(\mathbf{l}\mathbf{s})$ в приближении LS – связи записывают в виде

$$H_{SO} = \lambda (\mathbf{L}\mathbf{S}). \quad (3)$$

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

Энергия уровня J определяется формулой

$$E_J = \frac{1}{2} \lambda \{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)\}, \quad (4)$$

из которой следует правило интервалов Ланде:

$$E_J - E_{J-1} = \lambda J. \quad (5)$$

Экспериментально эти интервалы определяют из оптических спектров

Таблица 1.1

Элемент	Атомный номер Z	Ион	Электронная конфигурация	Основное состояние	Фактор Ланде g_J	Возбуждённое состояние	Энергия возбуждённого состояния, см^{-1}
Лантан	57	La^{3+}	$4f^0$				
Церий	58	Ce^{3+}	$4f^1$	$^2F_{5/2}$	6/7	$^2F_{7/2}$	2200
Празеодим	59	Pr^{3+}	$4f^2$	3H_4	4/5	3H_5	2100
Неодим	60	Nd^{3+}	$4f^3$	$^4I_{9/2}$	8/11	$^4I_{11/2}$	1900
Прометий	61	Pm^{3+}	$4f^4$	5I_4	3/5	5I_5	1600
Самарий	62	Sm^{3+}	$4f^5$	$^6H_{5/2}$	2/7	$^6H_{7/2}$	1000
Европий	63	Eu^{3+}	$4f^6$	7F_0	0	7F_1	400
Гадолиний	64	Gd^{3+}	$4f^7$	$^8S_{7/2}$	2	$^6P_{7/2}$	30000
Тербий	65	Tb^{3+}	$4f^8$	7F_6	3/2	7F_5	2000
Диспрозий	66	Dy^{3+}	$4f^9$	$^6H_{15/2}$	4/3	$^6H_{13/2}$	3400
Гольмий	67	Ho^{3+}	$4f^{10}$	5I_8	5/4	5I_7	5000
Эрбий	68	Er^{3+}	$4f^{11}$	$^4I_{15/2}$	6/5	$^4I_{13/2}$	6500
Тулий	69	Tm^{3+}	$4f^{12}$	3H_6	7/6	3H_5	8200
Иттербий	70	Yb^{3+}	$4f^{13}$	$^2F_{7/2}$	8/7	$^2F_{5/2}$	10000
Лютеций	71	Lu^{3+}	$4f^{14}$				

поглощения и люминесценции.

1.2. Соединения лантанидов

Ионы лантанидов входят во многие химические соединения, но мы ограничимся обсуждением лишь нескольких типов соединений, в которых локальная симметрия не ниже аксиальной и в которых был изучен длинный ряд ионов Ln^{3+} .

Первыми из таких соединений являются этилсульфаты лантанидов $\text{Ln}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Пространственная группа симметрии этилсульфатов – Rb_3/m , точечная группа симметрии окружения иона Ln^{3+} – C_{3h} . Этот ион имеет ближайшими соседями девять молекул воды: шесть из них образуют треугольную призму, причём три молекулы расположены выше, а три – ниже зеркальной плоскости, содержащей три оставшиеся молекулы воды и ион Ln^{3+} . В молекулах воды ближайшими к редкоземельному иону являются атомы кислорода; в этилсульфате эрбия, например, расстояния от иона Er^{3+} до шести ионов O^{-2} , образующих призму, равны 2,37 Å, а расстояния до трёх ионов O^{-2} , лежащих в плоскости симметрии, – 2,52 Å. Симметрия ближайшего окружения иона Ln^{3+} , близка к D_{3h} (элементы симметрии группы D_{3h} – вертикальная ось третьего порядка, горизонтальная плоскость и три вертикальные плоскости симметрии).

Второй ряд соединений, очень сходных с этилсульфатами по результатам исследований ЭПР, образуют безводные трихлориды типа LaCl_3 , которые кристаллизуются в структуре с пространственной симметрией C_{63}/m ; точечная симметрия окружения иона есть C_{3h} . Ближайшими соседями иона La^{3+} являются девять приблизительно равноудалённых ионов Cl. Три иона хлора лежат в одной плоскости с La^{3+} на расстоянии 2,97 Å от него; шесть остальных расположены на расстоянии 2,99 Å от иона La^{3+} , причём три из них лежат в параллельной плоскости выше, а три – в параллельной плоскости ниже La^{3+} .

Все ионы редкоземельного ряда, вводимые в LaCl_3 в качестве примеси, не изменяют структуру этого соединения, но большая часть неразбавленных водных трихлоридов более тяжёлых ионов имеет отличную структуру (орторомбическую), подобную структуре YCl_3 .

Третий ряд с несколько иной симметрией образуют двойные нитраты типа $\text{Ln}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Это ромбоэдрические кристаллы с пространственной группой $R\bar{3}$. Ион Ln^{3+} окружён двенадцатью атомами кислорода, расстояния до которых составляют в среднем 2,64 Å; эти атомы, принадлежащие ионам $(\text{NO}_3)^-$, расположены в углах искажённого икосаэдра. Исследования оптических спектров и ЭПР подтвердили, что кристаллическое электрическое поле имеет симметрию, близкую к икосаэдрической. Точечная группа симметрии окружения иона Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) есть C_3 , но в основном данные оптической спектроскопии и магнитного резонанса были интерпретированы в предположении симметрии C_{3v} . Двойные нитраты замечательны в том отношении, что в них редкоземельные ионы разделены большими расстояниями: например, в церий-магниево нитрате ближайшие ионы Ce^{3+} располагаются на расстоянии 8,56 Å. Благодаря сильному естественному разбавлению двойные нитраты (в особенности, церий-магниево) нашли применение в технике сверхнизких температур – как парамагнитные соли в рефрижераторах адиабатического размагничивания и как термометрические вещества. Этилсульфаты лантанидов также магнитно разбавлены, в них ближайшие ионы Ln^{3+} разделены расстоянием 7,1 Å (вдоль оси c). В трихлоридах ближайшие редкоземельные ионы тоже расположены вдоль оси c , но расстояние между ними намного меньше – 4,3 Å.

Четвёртую группу соединений образуют тетрафториды лантанидов LiLnF_4 ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ и Y). Они имеют тетрагональную структуру шеелита (CaWO_4), пространственную группу симметрии $I4_1/a$. Точечная группа симметрии иона Ln^{3+} есть S_4 ; ион лантанида занимает в единичной ячейке два положения, но эти положения связаны отражением в плоскости (001) и поэтому

магнитно эквивалентны. Ближайшее окружение иона Ln^{3+} составляют восемь ионов F^- , удалённые от него на расстояния порядка 2,3 Å, тогда как литий имеет тетраэдрическое окружение с тетрагональным искажением.

К пятой группе кристаллов мы отнесём фосфаты, арсенаты и ванадаты лантанидов LnBO_4 ($\text{B} = \text{P}, \text{As}, \text{V}$). При комнатной температуре эти кристаллы имеют тетрагональную структуру циркона (ZrSiO_4), пространственную группу симметрии $I4_1/amd$. Точечная симметрия окружения иона Ln^{3+} – D_{2d} , ближайшее окружение составляют четыре иона O^{2-} на расстоянии около 2,3 Å.

Наконец, шестую группу составляют кристаллы с кубической структурой альпасолита. Их общая формула – A_2BLnCl_6 , пространственная группа симметрии (при комнатной температуре) – $Fm\bar{3}m$, точечная симметрия окружения иона Ln^{3+} (как, впрочем, и одновалентных ионов A^+ и B^+) – кубическая. Ионы Ln^{3+} располагаются в узлах ГЦК-решётки, расстояние между ними составляет приблизительно 7 Å. Каждый ион лантанида находится в центре правильного октаэдра из ионов Cl^- , такое же окружение имеет ион B^+ . Ион A^+ располагается в центре куба, причём в углах этого куба находятся четыре иона B^+ и четыре иона Ln^{3+} , а в центре каждой грани – Cl^- .

Во многих случаях ионы лантанидов удаётся внедрить в чужеродные соединения вместо двухвалентных ионов металлов типа кадмия, кальция, свинца, магния и др. Так, например, ионами Ln^{3+} могут быть легированы соединения CdF_2 , CaF_2 , SrF_2 , PbF_2 и BaF_2 ; это кристаллы кубической симметрии, их решёточные параметры равны, соответственно, 5,40 Å, 5,45 Å, 5,86 Å, 5,93 Å и 6,19 Å. Структуру CaF_2 можно рассматривать как простую последовательность кубов, образованных ионами F^- , с ионами Ca^{2+} , находящимися в центре каждого второго куба. Таким образом, ион кальция располагается в центре куба из восьми ионов фтора, причём расстояние $\text{Ca} - \text{F}$ равно 2,36 Å. Редкоземельные ионы замещают кальций, однако симметрия их окружения не всегда оказывается кубической. Если ближайшее вакантное междоузлие (центр соседнего куба) занимает избыточный ион F^- , то имеет

место тетрагональная симметрия. Тригональная симметрия центра Ln^{3+} реализуется в том случае, когда место иона F^- в одной из вершин куба занимает ион кислорода (O^{2-}). Парамагнитные центры La^{3+} кубической симметрии наблюдаются тогда, когда компенсация электрического заряда происходит не вблизи редкоземельного иона, а на удалённых узлах. Следует отметить, что кристаллы типа CaF_2 , CaWO_4 , KMgF_3 и др., легированные трёхзарядными редкоземельными ионами, нашли широкое применение в качестве активных веществ оптических квантовых усилителей и генераторов (лазеров).

1.3. Кристаллическое электрическое поле

Взаимодействие между свободными ионами в кристалле мы будем приближённо учитывать, считая, что каждый ион находится в некотором электростатическом поле, создаваемом всеми окружающими частицами. Это поле назовём кристаллическим. Идея о кристаллическом поле, выдвинутая Беккерелем, благодаря трудам Бете, Крамерса, Ван-Флека, Эллиота и Стивенса превратилась в хорошо разработанную теорию, позволившую объяснить разнообразные физические и химические свойства соединений элементов переходных групп.

Действие кристаллического поля всегда слабее кулоновского взаимодействия между электронами внутри атома. Поэтому мы можем пользоваться методом самосогласованного поля и говорить о конфигурации электронов, образующих незаполненную оболочку парамагнитного иона. Метод самосогласованного поля не учитывает полностью электростатическое взаимодействие между электронами. Поэтому для расчётов, проводимых обычно методом возмущений, необходимо знать, в каком соотношении находятся между собой неучтённая часть электростатического отталкивания между электронами, магнитные связи между их спиновыми и орбитальными моментами и силы кристаллического поля. Кристаллическое поле считают средним, если его действие сильнее спин-орбитальной связи электронов, но на

много слабее взаимодействия между отдельными электронами. Этот случай реализуется в соединениях элементов группы железа. Что же касается соединений редких земель, то в них действует слабое кристаллическое поле, которое не в состоянии нарушить связь между орбитальными и спиновыми моментами всей незаполненной электронной оболочки.

Характер расщепления энергетических уровней парамагнитных ионов кристаллическим полем зависит от симметрии этого поля и легко определяется с помощью методов теории групп. В таблицах 1.2а и 1.2б для целых и полуцелых значений квантового числа J показано, сколько подуровней энергии возникает в поле соответствующей симметрии; числа в скобках означают степень вырождения этих подуровней.

Таблица 1.2а

J	Расщепление в кристаллическом поле			
	кубической симметрии	тригональной симметрии	тетрагональной симметрии	ромбической симметрии
0	1(1)	1(1)	1(1)	Полное расщепление
1	1(3)	2=1(1)+1(2)	2=1(1)+1(2)	
2	2=1(2)+1(3)	3=1(1)+2(2)	4=3(1)+1(2)	
3	3=1(1)+2(3)	5=3(1)+2(2)	5=3(1)+2(2)	
4	4=1(1)+1(2)+2(3)	6=3(1)+3(2)	7=5(1)+2(2)	
5	4=1(2)+3(3)	7=3(1)+4(2)	8=5(1)+3(2)	
6	6=2(1)+1(2)+3(3)	9=5(1)+4(2)	10=7(1)+3(2)	
7	6=1(1)+1(2)+4(3)	10=5(1)+5(2)	11=7(1)+4(2)	
8	7=1(1)+2(2)+4(3)	11=5(1)+6(2)	13=9(1)+4(2)	

Из таблицы 1.2б мы видим, что в случае полуцелого спина энергетические подуровни остаются всегда по крайней мере двукратно вырожденными. Этот факт является следствием общей теоремы Крамерса,

имеющей фундаментальное значение для теории парамагнетизма. Теорема гласит: электрические силы не в состоянии полностью снять вырождение

Таблица 1.2б

J	Распределение в кристаллическом поле	
	кубической симметрии	более низкой симметрии
1/2	1=1(2)	1(2)
3/2	1=1(4)	2(2)
5/2	2=1(2)+1(4)	3(2)
7/2	3=2(2)+1(4)	4(2)
9/2	3=1(2)+2(4)	5(2)
11/2	4=2(2)+2(4)	6(2)
13/2	5=3(2)+2(4)	7(2)
15/2	5=2(2)+3(4)	8(2)

энергетического уровня системы, содержащей нечётное число электронов.

Отсюда вытекает, что парамагнитный резонанс, как правило, может быть наблюден на парамагнитных ионах, содержащих нечётное число электронов, ибо магнитное поле, снимая вырождение основного энергетического уровня, может вызвать расщепления, лежащие в радиочастотной области. Необходимо лишь, чтобы переходы между магнитными подуровнями не были запрещены. Если число электронов чётно, то уже в отсутствие магнитного поля все уровни могут оказаться невырожденными и так далеко отстоящими друг от друга, что парамагнитный резонанс не удаётся наблюдать ни при каких значениях реально достижимых магнитных полей.

Для расчёта методом возмущений действия кристаллического поля на энергетические уровни парамагнитных ионов необходимо сначала вычислить

матричные элементы энергии H_{KP} электронов незаполненной оболочки в электрическом поле кристалла. Энергию H_{KP} можно представить в виде

$$H_{KP} = \sum_i -eV(x_i, y_i, z_i), \quad (6)$$

где V – потенциал кристаллического поля, x_i, y_i, z_i – координаты i -го электрона незаполненной оболочки. Полагая, что электронные оболочки парамагнитного атома и окружающих его частиц не перекрывают друг друга и что, следовательно, потенциал V удовлетворяет уравнению Лапласа, мы можем разложить его в ряд по сферическим гармоникам:

$$V = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k B_k^q \gamma^k Y_k^q(\theta, \varphi) = \sum V_k^q. \quad (7)$$

Знаки сферических гармоник определены так, что $Y_k^{q*} = (-1)^q Y_k^{-q}$. Симметрия окружения накладывает на коэффициенты B_k^q некоторые ограничения. Например, при наличии центра инверсии в разложении (7) отсутствуют гармоники с нечётными k ; кроме того, вследствие вещественности потенциала необходимо, чтобы выполнялось условие $B_k^q = (-1)^q B_k^{q*}$.

Нас будут интересовать не абсолютные сдвиги уровней энергии, а лишь их расщепления в кристаллическом поле. Поэтому мы можем, не теряя общности, опустить член с $k = 0$ в разложении (7).

Теперь задача сводится к вычислению матричных элементов кристаллического поля (или кристаллического потенциала) между волновыми функциями Ψ , которые являются слэтеровскими детерминантами или их линейными комбинациями. Каждый детерминант будет типа $(\chi_1, \dots, \chi_N, \varphi_1, \dots, \varphi_P)$. Первые N одноэлектронных функций χ_1, \dots, χ_N соответствуют заполненным оболочкам; они одинаковы во всех слэтеровских детерминантах, появляющихся в разложении состояний Ψ парамагнитного иона. Остальные одноэлектронные волновые функции $\varphi_1, \dots, \varphi_P$ относятся к магнитным электронам незаполненных оболочек; следовательно, это функции

типа $|l, m_l, m_s\rangle$, где $l = 2$ для d-электронов и $l = 3$ для f-электронов. Потенциал кристаллического поля $V = \sum_i V_i$ является суммой одноэлектронных операторов. Соответственно, каждый матричный элемент $\langle \Psi | V | \Psi' \rangle$ является суммой одноэлектронных матричных элементов $\langle \Psi_a | V | \Psi_b \rangle$, где Ψ_a, Ψ_b – волновые функции χ электронов заполненных оболочек и функции φ электронов незаполненных оболочек. Вклад заполненных оболочек в матричный элемент $\langle \Psi | V | \Psi' \rangle$ имеет вид $\sum_{j=1}^N \langle \chi_j | V | \chi_j \rangle$ и обращается в нуль, поскольку мы опустили слагаемое с $k = 0$ в разложении (7). Поэтому мы вообще можем не рассматривать заполненные оболочки и писать наш слэтеровский детерминант в виде $(\varphi_1, \dots, \varphi_p)$, т.е. строить его только из волновых функций магнитных электронов. Тогда одноэлектронный матричный элемент записывается в виде

$$\sum_{k,q} \langle l, m_l, m_s | V_k^q | l, m'_l, m'_s \rangle = \sum_k \langle r^k \rangle \sum_q B_k^q \langle l, m_l | Y_k^q | l, m'_l \rangle \delta(m_s, m'_s), \quad (8)$$

$$\text{где } \langle r^k \rangle = \int_0^\infty |f_l(r)|^2 r^k r^2 dr, \quad (9)$$

а $f_l(r)$ – радиальная волновая функция. Матричные элементы оператора V_k^q обращаются в нуль, если нарушаются условия

$$k \leq l, \quad m_l = q + m'_l. \quad (10)$$

Правило отбора $k \leq l$ существенно уменьшает число параметров, необходимых для описания кристаллического потенциала. Кроме того, даже в отсутствие центра симметрии можно опустить члены V_k^q с нечётными k , так как соответствующие матричные элементы равны нулю.

Число членов ряда (7) уменьшается только вследствие симметрии окружения. Если окружение обладает осью симметрии второго порядка, параллельной оси квантования, или плоскостью симметрии, перпендикулярной ей, то остаются

только слагаемые с чётным индексом q . Если имеется ось третьего порядка, то встречаются только значения q , кратные трём.

При наличии плоскости симметрии, перпендикулярной оси квантования третьего порядка (симметрия C_{3h}), коэффициенты $B_k^{|q|}$ можно сделать вещественными путём соответствующего выбора плоскости xOz . В случае симметрии C_{3h} отсутствуют члены с $q \neq 0$ при $l = 2$, а при $l = 3$ имеется лишь один член

$$B_6^6 Y_6^6 + B_6^{-6} Y_6^{-6} = B_6^6 Y_6^6 + B_6^{6*} Y_6^{6*} = \frac{B_6^6 + B_6^{6*}}{2} (Y_6^6 + Y_6^{6*}) - \frac{B_6^6 - B_6^{6*}}{2i} \cdot \frac{Y_6^6 - Y_6^{6*}}{i};$$

преобразованием поворота вокруг оси z всегда можно добиться обращения в нуль величины $B_6^6 - B_6^{6*}$. Такого же рода соображения приводят к аналогичным соотношениям в случае симметрии C_{4h} или D_4 , когда отличны от нуля лишь члены с $|q| = 0$ и $|q| = 4$.

Если потенциал имеет кубическую симметрию, то существуют только одна комбинация сферических гармоник четвёртого порядка, инвариантная относительно кубической группы, и только одна – шестого порядка:

$$\underline{k=4}, \quad V_4 = b_4 r^4 \left\{ \sqrt{\frac{14}{24}} Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{24}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right\}; \quad (11)$$

$$\underline{k=6}, \quad V_6 = b_6 r^6 \left\{ \frac{2}{\sqrt{32}} Y_6^0 - \sqrt{\frac{14}{32}} (Y_6^4 + Y_6^{-4}) \right\}. \quad (12)$$

Коэффициенты b_4 и b_6 определяются так, чтобы функции V_4/b_4 и V_6/b_6 , были нормированы на единицу на единичной сфере.

Хотя разложение кристаллического потенциала типа (7) является более естественным, в литературе обычно принято разлагать его по однородным полиномам степени k , каждый из которых представляет собой определённую комбинацию сферических гармоник, не обращая особого внимания на нормировку этих полиномов. Если симметрия такова, что коэффициенты B_k^q в

разложении (7) вещественны, то это новое разложение выглядит следующим образом:

$$V = \sum_k \sum_{q>0} A_k^q P_k^q(x, y, z), \quad (13)$$

где P_k^q – ненормированные однородные полиномы, пропорциональные $r^k (Y_k^q + Y_k^{q*})$, которые не следует, однако, путать с полиномами Лежандра, обозначаемыми сходным образом. В таблице 1.3 приведены полиномы, встречающиеся в случае тетрагональной, гексагональной и кубической симметрии кристаллического поля, а также указана связь между коэффициентами A_k^q в выражении (13) и B_k^q в (7).

В случае кубической симметрии вводятся полиномы

$$P_4 = P_4^0 + 5P_4^4 = 20 \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right), \quad (14)$$

$$P_6 = P_6^0 - 21P_6^4 = -14 \cdot 16 \left\{ x^6 + y^6 + z^6 + \frac{15}{4} (x^4 y^2 + y^4 x^2 + x^4 z^2 + z^4 x^2 + y^4 z^2 + z^4 y^2) - \frac{15}{4} r^6 \right\}, \quad (15)$$

и кубический потенциал записывается в виде

$$V_{КУБ} = A_4 P_4 + A_6 P_6, \quad (16)$$

где коэффициенты A_4 и A_6 связаны с коэффициентами b_4 и b_6 выражений (11) и (12) соотношениями:

$$A_4 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{3}{16} \sqrt{\frac{7}{6}} b_4, \quad A_6 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{\sqrt{13}}{64} b_6. \quad (17)$$

Коэффициенты A_4 и A_6 можно вычислить в так называемом “приближении точечных зарядов” путём разложения величины $\sum_i \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|}$; здесь векторы \mathbf{R}_i определяют положение зарядов, создающих потенциал. Электростатическая энергия электрона с зарядом $-e$ в поле шести зарядов $-Ze$, расположенных в вершинах правильного октаэдра, даётся формулами (14)...(17), причём

$$A_{4(\text{ОКТАЭДР})} = \frac{7}{16} \cdot \frac{Ze^2}{R^5}, \quad A_{6(\text{ОКТАЭДР})} = \frac{3}{64} \cdot \frac{Ze^2}{R^7}. \quad (18)$$

Таблица 1.3

$P_2^0 = 3z^2 - r^2$	$P_4^4 = x^4 - 6x^2y^2 + y^4$
$P_4^0 = 35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4$	$P_6^4 = (11z^2 - r^2)(x^4 - 6x^2y^2 + y^4)$
$P_6^0 = 231z^6 - 315z^4r^2 + 105z^2r^4 - 5r^6$	$P_6^6 = x^6 - 15x^4y^2 + 15x^2y^4 - y^6$
$A_2^0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \sqrt{\frac{5}{8}} B_2^0$	$A_4^4 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{3\sqrt{35}}{8} B_4^4$
$A_4^0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{3\sqrt{2}}{16} B_4^0$	$A_6^4 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{3\sqrt{13 \cdot 28}}{32} B_6^4$
$A_6^0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{\sqrt{26}}{32} B_6^0$	$A_6^6 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{\sqrt{13 \cdot 21 \cdot 22}}{32} B_6^6$

Здесь R – расстояние каждого заряда – Ze от центра октаэдра.

Если парамагнитный ион окружён восемью зарядами, расположенными в вершинах куба, то

$$A_{4(\text{КУБ})} = -\frac{7}{18} \cdot \frac{Ze^2}{R^5}, \quad A_{6(\text{КУБ})} = \frac{1}{9} \cdot \frac{Ze^2}{R^7}, \quad (19)$$

где через R опять обозначено расстояние каждого заряда – Ze от центра куба.

1.4. Эквивалентные операторы

Получив разложения (7) или (13) для потенциала кристаллического поля, мы оказываемся перед проблемой вычисления матричных элементов $\langle \Psi | V | \Psi' \rangle$. Прямолинейный подход заключался бы в разложении функций Ψ и Ψ' по слэтеровским детерминантам, что позволило бы свести матричный элемент

$\langle \Psi | V | \Psi' \rangle$ к сумме одноэлектронных матричных элементов типа $\langle l, m_l | V | l, m_l' \rangle \delta(m_s, m_s')$.

Гораздо предпочтительнее выразить функции Ψ и Ψ' через собственные состояния $|L, S, J, M_J\rangle$ оператора J и применить теорему Вигнера-Эккарта. Из компонент J_x, J_y, J_z вектора \mathbf{J} мы составляем так называемые “эквивалентные операторы” – тензорные операторы O_k^q , обладающие теми же свойствами преобразования, что и полиномы P_k^q , определённые в таблице 1.3. Тогда в пределах каждой совокупности функций с данным J мы можем написать равенство

$$\left\langle J, M_J \left| \sum_i P_k^q(\mathbf{r}_i) \right| J, M_J' \right\rangle = a_k \langle r^k \rangle \langle J, M_J | O_k^q(\mathbf{J}) | J, M_J' \rangle, \quad (20)$$

где суммирование \sum_i проводится по всем электронам. Матричные элементы $\sum P_k^q$ соответствующих эквивалентных операторов совпадают с точностью до некоторого общего множителя, одинакового для всех функций с равными k . Таким образом, громоздкие прямые расчёты матричных элементов потенциала кристаллического поля могут быть заменены простыми вычислениями матричных элементов полиномов второй, четвёртой и шестой степеней J_x, J_y, J_z .

Прямые расчёты всё же необходимы для определения общих множителей a_2, a_4, a_6 . В литературе эти множители называют коэффициентами Стивенса и обозначают, соответственно, как α, β, γ или $\langle J \| \alpha \| J \rangle, \langle J \| \beta \| J \rangle, \langle J \| \gamma \| J \rangle$. Коэффициенты Стивенса для всех редкоземельных ионов могут быть определены при помощи волновых функций, соответствующих состояниям с максимальным J_z , путём перехода от представления J, J_z к представлению L_z, S_z и затем к представлению l_z, s_z . Значения коэффициентов α, β, γ приведены в монографиях [1, 2].

Построение полиномов O_k^q нетривиально, поскольку компоненты J_x, J_y, J_z

не коммутируют друг с другом. Поэтому, если в полиноме P_k^q встречается выражение $x^\lambda y^\mu z^\nu$, в полиноме O_k^q оно заменяется не на $J_x^\lambda J_y^\mu J_z^\nu$, а на симметризованное произведение, т.е. на среднее от всевозможных произведений, в которых J_x, J_y, J_z встречаются соответственно λ, μ, ν раз. Это среднее можно затем упростить, используя правила коммутации операторов J_x, J_y, J_z . В таблице 1.4 мы приводим перечень некоторых эквивалентных операторов O_k^q , используя обозначение $\{A, B\}_S = \frac{1}{2}(AB + BA)$. Матричные элементы операторов O_k^q табулированы в [1, 2].

Таблица 1.4

$O_2^0 = 3J_z^2 - J(J+1)$
$O_4^0 = 35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2$
$O_6^0 = 231J_z^6 - 315J(J+1)J_z^4 + 735J_z^4 + 105J^2(J+1)^2 J_z^2 -$ $-525J(J+1)J_z^2 + 294J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1)$
$O_4^4 = \frac{1}{2}(J_+^4 + J_-^4)$
$O_6^4 = \frac{1}{2}\left\{\left(11J_z^2 - J(J+1) - 38\right)\left(J_+^4 + J_-^4\right)\right\}_S$
$O_6^6 = \frac{1}{2}(J_+^6 + J_-^6)$

Суммируя вышеизложенное, мы можем записать потенциал кристаллического поля в виде

$$V = \sum_{k=2,4,6} \sum_q a_k A_k^q \langle r^k \rangle O_k^q = \sum_k \sum_q a_k C_k^q O_k^q; \quad (21)$$

здесь $\langle r^k \rangle$ – среднее значение r^k , полученное усреднением по атомным волновым функциям. В большинстве случаев ни коэффициенты A_k^q , ни

радиальные части атомных волновых функций точно не известны; поэтому произведения $A_k^q \langle r^k \rangle = C_k^q$ можно рассматривать как подгоночные параметры. Их называют “параметрами кристаллического поля” и находят, как правило, из оптических спектров редкоземельных ионов в кристаллах.

Результат действия потенциала (21) в пределах совокупности состояний с данным J может быть иллюстрирован весьма просто. Эквивалентные операторы типа O_4^0 содержат только J_z и, следовательно, имеют только диагональные матричные элементы для $2J+1$ состояний, характеризуемых различными значениями магнитного квантового числа J_z или M . Эти диагональные матричные элементы одинаковы для состояний $+J_z$ и $-J_z$, поскольку операторы содержат только чётные степени J_z . Состояния с различными значениями $|J_z|$ имеют, вообще говоря, различные энергии; поэтому кристаллический потенциал, содержащий только операторы O_k^0 , приведёт к появлению ряда дублетов типа $|\pm M\rangle$ и одного синглета $|O\rangle$, если J – целое число.

Операторы O_k^q , для которых $q \neq 0$, имеют только недиагональные матричные элементы и, следовательно, смешивают состояния с различными M , так что результирующие волновые функции имеют вид

$$\sum_M C_M |J, M\rangle, \quad (22)$$

где, конечно, для удовлетворения условия нормировки $\sum_M C_M^2 = 1$. В любой такой комбинации последовательные значения M отличаются на величину q . Например, наличие в (21) эквивалентного оператора O_6^6 приводит к появлению состояний с волновыми функциями

$$C_{M+6} |J, M+6\rangle + C_M |J, M\rangle + C_{M-6} |J, M-6\rangle,$$

число членов в которых не превышает трёх, так как максимальное значение J в основном состоянии равно 8 (ион Ho^{3+} , $4f^{10}, 5I_8$).

1.5. Эффект Зеемана

После того как решено вековое уравнение, т.е. найдены энергетические уровни иона в кристаллическом поле и соответствующие волновые функции, необходимо перейти к вычислению расщеплений этих уровней внешним магнитным полем. Мы знаем (см. таблицы 1.2), что под влиянием кристаллического электрического поля возникают либо дублеты и квадруплеты (ионы с нечётным числом электронов), либо синглеты, дублеты и триплеты (ионы с чётным числом электронов). Поскольку интервалы между энергетическими уровнями в кристаллическом поле намного больше зеемановских расщеплений в обычных магнитных полях, магнитные резонансные переходы наблюдаются, как правило, только между компонентами штарковских уровней энергии. Спин-решёточное взаимодействие в соединениях редкоземельных элементов очень сильно при комнатной температуре, поэтому эксперименты приходится ставить при температурах настолько низких, что практически заселённым оказывается только самый нижний уровень. Ясно, что наблюдение ЭПР будет возможно, если этот уровень не будет синглетом.

Для определения условия резонанса необходимо рассчитать эффект Зеемана для нижнего уровня. В первом приближении, когда учитываются только матричные элементы между состояниями с данным значением \mathbf{J} , зеемановский оператор $H_Z = \mu_B (\mathbf{L} + 2\mathbf{S})H$ сводится к простой форме: $H_Z = g_J \mu_B \mathbf{HJ}$. Таким образом, расчёт эффекта Зеемана первого порядка сводится к нахождению матричных элементов J_x, J_y, J_z для нижней группы состояний. Предположим, что нижним штарковским уровнем энергии редкоземельного иона является дублет. Предположим также, что

кристаллическое электрическое поле имеет аксиальную симметрию (тригональную, тетрагональную или гексагональную). Тогда матричные элементы J_x и J_y равны между собой, но отличаются, вообще говоря, от матричного элемента J_z , так что эффект Зеемана в пределах нижнего дублета описывается спиновым гамильтонианом с эффективным спином $S = 1/2$ и анизотропным g -тензором:

$$H_S = g_{\parallel} \mu_B H_z S_z + g_{\perp} \mu_B (H_x S_x + H_y S_y), \quad (23)$$

Здесь

$$g_{\parallel} = 2g_J \langle +|J_z|+ \rangle, \quad g_{\perp} = g_J \langle +|J_x|- \rangle, \quad (24)$$

а $|+\rangle$ и $|-\rangle$ – две компоненты дублета вида (22). Для сохранения точного знака g_{\parallel} , который важен для некоторых целей, два состояния $|+1/2\rangle$ и $|-1/2\rangle$ эффективного спина должны быть выбраны таким образом, чтобы выполнялось тождество

$$g_{\perp} \langle +1/2|S_x|-1/2\rangle \equiv g_J \langle +|J_x|- \rangle.$$

Физически это тождество требуется для того, чтобы спиновый гамильтониан давал точные интенсивности резонансных переходов, обусловленных переменным магнитным полем H_1 с круговой поляризацией.

В случае сильных магнитных полей, когда зеемановская энергия уже не мала по сравнению с расщеплениями в кристаллическом поле, может оказаться, что необходимо учитывать эффекты более высоких порядков, чем первый. Эффект Зеемана второго порядка приводит к тому, что оба подуровня дублета смещаются на одну и ту же величину, пропорциональную H^2 ; это не изменяет частоты перехода между состояниями дублета. Эффект Зеемана третьего порядка оказывает влияние на частоту перехода, поскольку он может иметь разные знаки для двух компонент дублета и сместить их в противоположных направлениях. Это расщепление можно рассматривать как побочный результат эффекта Зеемана второго порядка. Действительно, последний изменяет волновые функции нижнего дублета таким образом, что они принимают форму

$\{|+\rangle + \sigma|+\prime\rangle\}$ и $\{|-\rangle + \sigma|-\prime\rangle\}$. Коэффициент σ , определяющий примесь других состояний, пропорционален полю H . Если теперь мы вычислим зеемановское расщепление первого порядка, используя новые состояния, то помимо основного члена, пропорционального H , получим поправку к энергии, пропорциональную $H\sigma^2$, т.е. $\sim H^3$. Этот эффект имеет наибольшее значение для дублетов, которые не расщепляются в перпендикулярном оси c магнитном поле в первом приближении ($g_{\perp} = 0$), но могут расщепиться в третьем порядке и дать слабо разрешённый переход в сильных магнитных полях.

1.6. Магнитное сверхтонкое взаимодействие

Рассмотрим взаимодействие ядерного магнитного момента с локальным магнитным полем, создаваемым окружающими электронами. Это поле обусловлено отчасти орбитальным движением электронов и отчасти – их спиновым магнетизмом. Для свободного иона в случае LS -связи результирующее поле, создаваемое электронами, быстро прецессирует вокруг вектора полного момента количества движения \mathbf{J} . С хорошим приближением можно ограничиться рассмотрением только той компоненты поля, которая параллельна \mathbf{J} и, следовательно, сохраняется при движении. Это даёт возможность свести гамильтониан магнитного сверхтонкого взаимодействия к простой форме:

$$H_{HF} = A_J \mathbf{J}. \quad (25)$$

Оператор магнитного взаимодействия ядра с электронами в общем случае имеет вид:

$$H_{HF} = \gamma \hbar I \cdot 2\mu_B \sum_i \left\{ \frac{\mathbf{l}_i}{r_i^3} - \frac{\mathbf{s}_i}{r_i^3} + \frac{3(\mathbf{s}_i \mathbf{r}_i) \mathbf{r}_i}{r_i^5} + \frac{8\pi}{3} \mathbf{s}_i \delta(\mathbf{r}_i) \right\}. \quad (26)$$

Основная электронная конфигурация парамагнитного иона не содержит неспаренных s -электронов, поэтому последнее слагаемое в фигурных скобках (26) обычно не даёт вклада в константу сверхтонкого взаимодействия

свободного иона A_J в (25). Если же основной терм парамагнитного иона хотя бы слегка “загрязнён” возбуждёнными конфигурациями, содержащими неспаренные s -электроны (их называют s -конфигурациями), то вклад контактного взаимодействия в A_J становится отличным от нуля. Как показывает опыт, в случае редкоземельных атомов контактный вклад в сверхтонкое взаимодействие невелик, поэтому мы можем пренебречь им. Тогда для константы сверхтонкого взаимодействия имеем:

$$A_J = 2\mu_B\gamma\hbar\langle r^{-3}\rangle\langle J\|N\|J\rangle; \quad (27)$$

здесь γ – гиромагнитное отношение ядра редкоземельного иона, $\langle J\|N\|J\rangle$ – коэффициент, величину которого можно найти в таблицах (см. [1, 2]).

В рамках приближения, учитывающего только матричные элементы между состояниями с данным J , расчёт магнитного сверхтонкого взаимодействия очень прост, поскольку, как и для расчёта эффекта Зеемана, здесь требуются только матричные элементы оператора J . Следовательно, существует линейное соотношение между сверхтонким и зеемановским взаимодействиями. Для некоторого подпространства $(2J+1)$ состояний, которое может быть представлено фиктивным спином \mathbf{S} и для которого зеемановское взаимодействие принимает форму $\mu_B\mathbf{H}\cdot\tilde{g}\cdot\mathbf{S}$, сверхтонкое взаимодействие будет иметь вид $\mathbf{S}\cdot\tilde{A}\cdot\mathbf{I}$, где \tilde{A} – тензор, который, очевидно, имеет те же самые главные оси, что и g -тензор. Главные значения этих тензоров связаны соотношением

$$\frac{A_x}{g_x} = \frac{A_y}{g_y} = \frac{A_z}{g_z} = \frac{A_J}{g_J}. \quad (28)$$

Это соотношение означает, что при измерениях на фиксированной частоте в изменяющемся магнитном поле сверхтонкие расщепления в спектрах ЭПР будут одинаковыми для направлений поля вдоль каждой из главных осей. При наличии анизотропии для произвольных направлений поля это соотношение не

будет справедливым из-за различия трансформационных свойств \tilde{g} и \tilde{A} (см. [2], гл. 3):

$$g^2 = l^2 g_x^2 + m^2 g_y^2 + n^2 g_z^2, \quad (29)$$

$$g^2 A^2 = l^2 g_x^2 A_x^2 + m^2 g_y^2 A_y^2 + n^2 g_z^2 A_z^2; \quad (30)$$

здесь l, m, n – направляющие косинусы поля \mathbf{H} относительно главных осей g -тензора. Из (28) следует также, что мы можем, не располагая сведениями о кристаллическом поле, найти величину A_J только из экспериментов по магнитному резонансу, используя экспериментальные значения \tilde{g} и \tilde{A} вдоль главных осей.

Таблица 1.5

Атомный номер	Ион	Изотоп	Распространённость, %	Ядерный спин I	A_J/h , МГц
59	Pr^{3+}	141	100	5/2	+1093(10)
60	Nd^{3+}	143	12,3	7/2	-220,3(2)
		145	8,3	7/2	-136,9(1)
61	Pm^{3+}	147	радиоактивный	7/2	(+)599(6)
62	Sm^{3+}	147	15,0	7/2	-240(3)
		149	13,9	7/2	-194(3)
65	Tb^{3+}	159	100	3/2	+530(5)
66	Dy^{3+}	161	19,0	5/2	-109,5(22)
		163	24,9	5/2	+152,4(30)
67	Ho^{3+}	165	100	7/2	+812,1(10)
68	Er^{3+}	167	22,9	7/2	-125,3(12)
69	Tm^{3+}	169	100	1/2	(-)393,5
70	Yb^{3+}	171	14,4	1/2	+887,2(15)
		173	16,2	5/2	-243,3(4)

Эти простые результаты теряют силу, когда кристаллическое поле смешивает состояния с различными J . Причина состоит в том, что хотя матричные элементы оператора сверхтонкого взаимодействия всегда могут быть связаны с матричными элементами зеемановского оператора, константы пропорциональности для этих двух операторов изменяются неодинаково. Таким образом, практически о применимости приближения, в котором пренебрегают J -перемешиванием, судят по тому, в какой мере выполняется соотношение (28).

В таблице 1.5 приведены величины констант магнитного сверхтонкого взаимодействия A_J для свободных трёхвалентных ионов, найденные из спектров ЭПР в ионных кристаллах.

2. Примеры расчёта спектров ЭПР редкоземельных ионов в ионных кристаллах

2.1. Ион Nd^{3+} в этилсульфате неодима

Произведём расчёт спектра ЭПР ионов Nd^{3+} в этилсульфате при температуре жидкого гелия. Кристаллическое поле в этилсульфатах имеет симметрию C_{3h} и описывается гамильтонианом

$$V = \alpha C_2^0 O_2^0 + \beta C_4^0 O_4^0 + \gamma C_6^0 O_6^0 + \gamma C_6^6 O_6^6. \quad (31)$$

Значения параметров кристаллического поля были найдены из оптических спектров ионов Nd^{3+} в кристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$:

$$C_2^0 = 58,2\text{см}^{-1}, C_4^0 = -68,2\text{см}^{-1}, C_6^0 = -42,7\text{см}^{-1}, C_6^6 = 595\text{см}^{-1}.$$

Коэффициенты Стивенса выписываем из таблиц (см. [1,2]):

$$\alpha = -\frac{7}{3^2 \cdot 11^2}, \beta = -\frac{2^3 \cdot 17}{3^3 \cdot 11^3 \cdot 13}, \gamma = -\frac{5 \cdot 17 \cdot 19}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^3 \cdot 13^2}.$$

Чтобы рассчитать расщепление кристаллическим полем основного уровня $^4I_{9/2}$ иона Nd^{3+} ($J=9/2$), необходимо вычислить матричные элементы оператора (31) при помощи волновых функций $|J=9/2, M\rangle$, где $M = 9/2$,

$7/2, \dots, -9/2$. Отличными от нуля будут диагональные матричные элементы $\langle M|V|M \rangle$ и элементы вида $\langle M|V|M \pm 6 \rangle$. Используя таблицы матричных элементов эквивалентных операторов, помещённые в [1, 2], записываем матрицу возмущения (в см^{-1}) (таблица 2.1). Вековое уравнение легко решается, ибо матрица распадается на субматрицы первого и второго порядков.

Таблица 2.1

<i>M</i>	9/2	7/2	5/2	3/2	1/2	-1/2	-3/2	-5/2	-7/2	-9/2
9/2	41,0						-74,6			
7/2		-131,1						-113,9		
5/2			55,6						-113,9	
3/2				60,8						-74,6
1/2					-26,4					
-1/2						-26,4				
-3/2	-74,6						60,8			
-5/2		-113,9						55,6		
-7/2			-113,9						-131,1	
-9/2				-74,6						41,0

<i>M</i>	$\pm 7/2$	$\mp 5/2$
$\pm 7/2$	-131,1	-113,9
$\mp 5/2$	-113,9	55,65

Таблица 2.2

Все уровни оказываются двукратно вырожденными (крамерсовы дублеты), их энергия равна $-185, -26, -23, 108$ и 126 см^{-1} . Энергия нижнего уровня $E = -185 \text{ см}^{-1}$ получается из двух субматриц (см. таблицу 2.2). Из таблицы видно, что нижний уровень представляет собой дублет:

$$|\pm\rangle = C_{\pm 7/2} |\pm 7/2\rangle + C_{\mp 5/2} |\mp 5/2\rangle.$$

Коэффициенты в волновых функциях находим из условия нормировки

$(C_{\pm 7/2})^2 + (C_{\mp 5/2})^2 = 1$ и уравнения $(-131,1 - E)C_{\pm 7/2} - C_{\mp 5/2} \cdot 113,9 = 0$, в которое подставляем $E = -185 \text{ (см}^{-1}\text{)}$. В результате получаем волновые функции нижнего

дублета:

$$|\pm\rangle = 0,905 |\pm 7/2\rangle + 0,431 |\mp 5/2\rangle.$$

Фактор Ланде свободного иона Nd^{3+} равен $g_J = 8/11$, поэтому для компонент g -тензора (24) находим:

$$g_{\parallel} = 2g_J \langle + | J_z | + \rangle = 3,48,$$

$$g_{\perp} = g_J \langle + | J_+ | - \rangle = 2,27.$$

Согласие с экспериментальными значениями $g_{\parallel} = 3,535$ и $g_{\perp} = 2,072$ может быть улучшено, если при расчёте матрицы возмущения учесть примесь возбуждённых состояний $^4I_{11/2}$.

Следует иметь в виду, что наблюдение ЭПР на крамерсовом дублете возможно не всегда. Для примера возьмём самый верхний дублет с энергией 126 см^{-1} ; ему соответствуют волновые функции

$$|\pm\rangle = 0,655 |\pm 9/2\rangle + 0,756 |\mp 3/2\rangle.$$

В отличие от функций $|+\rangle$ и $|-\rangle$ сопряжённых крамерсовых состояний $\Delta M = 9/2 - 3/2 > 1$, и поэтому $g_{\perp} = 0$. Если статическое магнитное поле направить вдоль оси c кристалла ($\mathbf{H} \parallel z$), то эффект ЭПР будет отсутствовать, ибо равна нулю вероятность магнитного дипольного перехода между

зеemanовскими подуровнями (независимо от направления переменного магнитного поля). Если же магнитное поле перпендикулярно оси c кристалла, то нет зеemanовского расщепления.

2.2. Ион Ce^{3+} в кристаллическом поле кубической симметрии

Поле кубической симметрии описывается гамильтонианом

$$V = \beta C_4^0 (O_4^0 + 5O_4^4) + \gamma C_6^0 (O_6^0 - 21O_6^6) \quad (32)$$

У иона Ce^{3+} в основном состоянии $J = 5/2$, поэтому в (32) можно положить $\gamma = 0$. Согласно таблице 1.2 шестикратно вырожденный уровень ${}^2F_{5/2}$ свободного иона расщепляется на один дублет и один квадруплет. Матрица возмущения приведена в таблице 2.3. Отсюда находим энергии и соответствующие волновые функции:

$$E_{1,2} = -240\delta C_4^0, \quad \Psi_{1,2} = \sqrt{\frac{1}{6}}|\pm 5/2\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}}|\mp 3/2\rangle;$$

$$E_{3,4,5,6} = 120\delta C_4^0, \quad \Psi_{3,4} = \sqrt{\frac{5}{6}}|\pm 5/6\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}}|\mp 3/2\rangle,$$

$$\Psi_{5,6} = |\pm 1/2\rangle.$$

Таблица 2.3

M	$5/2$	$3/2$	$1/2$	$-1/2$	$-3/2$	$-5/2$	$\times 60\beta C_4^0$
$5/2$	1				$\sqrt{5}$		
$3/2$		-3				$\sqrt{5}$	
$1/2$			2				
$-1/2$				2			
$-3/2$	$\sqrt{5}$				-3		
$-5/2$		$\sqrt{5}$				1	

Для иона Ce^{3+} коэффициент Стивенса $\beta = \frac{2}{3^2 \cdot 5 \cdot 7} > 0$, поэтому в случае

положительного значения параметра C_4^0 нижним штарковским уровнем оказывается дублет

$$|\pm\rangle = \sqrt{\frac{1}{6}}|\mp 5/2\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}}|\pm 3/2\rangle$$

с изотропным g -тензором:

$$g = \frac{10}{6} \cdot g_J = \frac{10}{7}.$$

3. З а д а н и е

1. Составить матрицу энергии иона Yb^{3+} ($^2F_{7/2}$) в кристаллическом электрическом поле кубической симметрии. Найти уровни энергии и волновые функции иона Yb^{3+} . Вычислить g -факторы дублетов Γ_6 ($\pm 7/2, \mp 1/2$) и Γ_7 ($\pm 5/2, \mp 3/2$)

Указания. 1) Гамильтониан представить в виде

$$H_{KP} = \beta C_4^0 (O_4^0 + 5O_4^4) + \gamma C_6^0 (O_6^0 - 21O_6^4);$$

здесь β, γ – коэффициенты Стивенса,

C_4^0, C_6^0 – параметры кристаллического поля,

$O_4^0, O_4^4, O_6^0, O_6^4$ – эквивалентные операторы.

2) Матрицу 8-го порядка разбить на четыре матрицы 2-го порядка.

3) Матричные элементы записать, используя общие множители $F(4)$ и $F(6)$;

$$\text{например, } \langle \pm 7/2 | H_{KP} | \mp 1/2 \rangle =$$

$$= \beta C_4^0 \cdot 5 \langle \pm 7/2 | O_4^4 | \mp 1/2 \rangle - \gamma C_6^0 \cdot 21 \langle \pm 7/2 | O_6^4 | \mp 1/2 \rangle =$$

$$= \beta C_4^0 \cdot F(4) \sqrt{35} - \gamma C_6^0 \cdot F(6) 3\sqrt{35}.$$

4) При диагонализации матриц разделить матричные элементы на $\gamma C_6^0 F(6)$ и использовать сокращение

$$\beta C_4^0 F(4) / \gamma C_6^0 F(6) = \rho;$$

$$\text{например, } \langle \pm 7/2 | H_{KP} | \mp 1/2 \rangle \Rightarrow \sqrt{35} \rho - 3\sqrt{35}.$$

5) При расчёте энергии электронных состояний

воспользоваться параметрами кристаллического поля

$$C_4^0 = -240 \text{ см}^{-1}, C_6^0 = 41,8 \text{ см}^{-1};$$

$$\beta = -1,7316 \cdot 10^{-3}, \gamma = 1,48 \cdot 10^{-4},$$

$$F(4) = 60, F(6) = 1260.$$

6) g -факторы дублетов Γ_6, Γ_7 вычислить по формуле

$$g(\Gamma_j) = 2g_J \cdot \left\langle \Gamma_j | J_z | \Gamma_j \right\rangle.$$

2. Рассчитать параметры спинового гамильтониана ($S = 1/2$) основного электронного дублета иона Yb^{3+} в кубическом кристаллическом поле PbF_2 :

$$H_S = g\mu_B \mathbf{HS} + ASI.$$

Вычислить энергии электронно-ядерных состояний и построить диаграммы уровней энергии для чётных и нечётных изотопов (см. таблицу 3.1).

Таблица 3.1

Изотоп	Естественная распространённость, %	Ядерный спин, I
^{168}Yb	0,1	0
^{170}Yb	3,2	0
^{172}Yb	21,9	0
^{174}Yb	31,6	0
^{176}Yb	12,6	0
^{171}Yb	14,4	1/2
^{173}Yb	16,2	5/2

Вычислить резонансные поля крайних линий в спектрах ЭПР обоих нечётных изотопов.

Указания. 1) Считать поле \mathbf{H} направленным вдоль z , и использовать упрощённую форму записи спинового гамильтониана:

$$H_S = hS_z + AS_zI_z + \frac{1}{2}A(S_+I_- + S_-I_+)$$

$$(h = g\mu_B H).$$

2) При вычислении параметров ^{171}A и ^{173}A использовать следующие величины констант сверхтонкого взаимодействия:

$$^{171}A_J/h = 887,2 \text{ МГц}, \quad ^{173}A_J/h = -243,3 \text{ МГц}.$$

3) Матрицы энергии электронно-ядерных состояний (4-го порядка для ^{171}Yb и 12-го порядка для ^{173}Yb) свести к матрицам 2-го порядка.

4) Доказать справедливость соотношений:

$$\begin{aligned} |^{171}A| &= 2g\mu_B \frac{H_0^2}{^{171}\Delta} \left[\left(1 + \frac{^{171}\Delta^2}{H_0^2} \right)^{1/2} - 1 \right], \\ |^{173}A| &= 10g\mu_B \frac{H_0^2}{^{173}\Delta} \left[\left(1 + \frac{^{173}\Delta^2}{25H_0^2} \right)^{1/2} - 1 \right]; \end{aligned}$$

здесь g – фактор спектроскопического расщепления основного дублета иона Yb^{3+} , H_0 – резонансное поле чётных изотопов иттербия (в эрстедах), $^{171}\Delta$ и $^{173}\Delta$ – интервалы между крайними линиями спектров ЭПР нечётных изотопов иттербия (в эрстедах).

3. Произвести запись спектра ЭПР ионов Yb^{3+} в кристалле PbF_2 при температуре 4,2 К. Измерить резонансные поля и идентифицировать линии спектра. Найти из спектра ЭПР параметры спинового гамильтониана (g , ^{171}A , ^{173}A) и сравнить их с расчётными (g -фактор свободного радикалаДФПГ принять равным 2,0057).