

УДК 539.143.44

ПРОЯВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ЗЕЕМАНОВСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ
В МЁССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРАХ
ИЗОТРОПНОГО КРАМЕРСОВА ДУБЛЕТА ИОНА $^{57}\text{Fe}^{3+}$
В НИТРАТЕ АЛЮМИНИЯ

В. М. Черепанов, М. А. Чуев, С. С. Якимов

Для примесных ионов $^{57}\text{Fe}^{3+}$ в нитрате алюминия в мёссбауэровском спектре, соответствующем крамерсову дублету с изотропным сверхтонким взаимодействием, обнаружено необычное расщепление линий, зависящее только от величины внешнего магнитного поля. Теоретический анализ показывает, что это расщепление вызвано дополнительным смещением линий мёссбауэровского секстета для различных проекций эффективного электронного спина вследствие влияния поперечных компонент ядерного спина.

Сверхтонкая структура (СТС) мёссбауэровских спектров парамагнитных ионов Fe^{3+} , введенных в качестве сильно разбавленной примеси в диамагнитную матрицу, исследуется уже довольно давно [1]. Вместе с тем существует область явлений, связанная с влиянием слабых магнитных полей на мёссбауэровские спектры парамагнитных диэлектриков, закономерности которой даже в условиях медленной релаксации изучены пока еще недостаточно.

Наиболее интересные аспекты влияния магнитного поля проявляются в ориентационной зависимости спектров СТС [2, 3], особенно в случае низкосимметричных парамагнитных центров [4, 5]. В частности, при определенном направлении внешнего поля относительно кристаллографических осей в мёссбауэровских спектрах возникают дополнительные линии (так называемые Z-линии [4, 5]), положение и интенсивность которых сильно зависят от величины поля.

В настоящей работе продолжено исследование особенностей СТС мёссбауэровских спектров монокристалла нитрата алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O} : 0.5M^{57}\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при $T=4.2$ К во внешнем магнитном поле $H_0 \leq 200$ Э. Анализ спектров указывает на необычность проявления электронного зеемановского расщепления в спектре от крамерсова дублета с изотропным сверхтонким взаимодействием (СТВ) в отличие от уже наблюдавшегося в [4, 5] расщепления линий в спектре от крамерсова дублета с резко анизотропным СТВ.

Методика приготовления монокристаллических образцов нитрата алюминия (пространственная группа $P2_1/a$ [6], моноклинная симметрия) и проведения мёссбауэровских измерений описана в [4, 5]. Плоскость образца, совпадающая с кристаллографической плоскостью (a , b), была перпендикулярна пучку гамма-квантов. Внешнее магнитное поле создавалось кольцевыми постоянными магнитами.

В нитрате алюминия основной терм $^6S_{7/2}$ замещающего примесного иона Fe^{3+} в кристаллическом поле ромбической симметрии расщепляется на три крамерсова дублета, структура \hat{g} - и \hat{A} -тензоров которых подробно

описана в [7]. Центральный дублет оказывается изотропным, т. е. $\lambda = E/D = 1/3$,

$$g_{xx}^{(2)} = g_{yy}^{(2)} = g_{zz}^{(2)} = 4.286; \left(A_{ij} = \frac{A_0}{2} g_{ij} \right). \quad (1)$$

Для двух других дублетов имеет место резкая анизотропия и совпадение компонент тензоров с точностью до обозначения осей

$$g_{yy}^{(1)} = g_{zz}^{(3)} = 9.678, \quad g_{zz}^{(1)} = g_{yy}^{(3)} = 0.607, \quad g_{xx}^{(1)} = g_{xx}^{(3)} = 0.857. \quad (2)$$

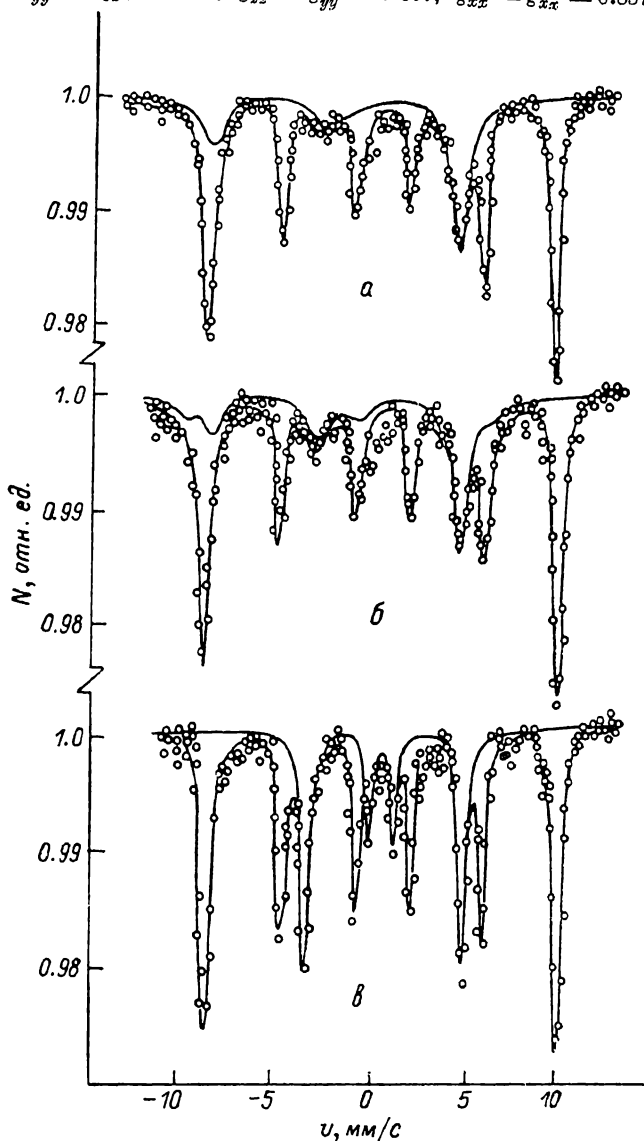


Рис. 1. Мёссбауэровские спектры ионов $^{57}\text{Fe}^{3+}$ в монокристалле $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при $T=4.2$ К в зависимости от величины внешнего магнитного поля ($\mathbf{H}_e \parallel \mathbf{k}_\gamma$).

$\alpha - H_e \approx 0.5$, $\beta - H_e = 10$, $\gamma - H_e = 200$ Э. Здесь, а также на рис. 2, сплошными линиями показаны спектры, рассчитанные на ЭВМ в рамках гамильтониана (3) для анизотропного и (5) для изотропного дублетов при дисперсии хаотического поля $H_r = 5$ Э.

В случае малого магнитного поля, когда $g\mu_B H \ll D$, каждому штарковскому уровню можно приписать эффективный электронный спин $S' = 1/2$, а зеемановское и сверхтонкое взаимодействие записать в виде спин-гамильтониана ($i=1, 2, 3$ — номер дублета)

$$\mathcal{H}^{(i)} = \mathcal{H}_Z^{(i)} + \mathcal{H}_{HF}^{(i)} = \mu_B \mathbf{H} \hat{g}^{(i)} \mathbf{S}' + \mathbf{I} \hat{A}^{(i)} \mathbf{S}' = \mu_B (g_{xx}^{(i)} H_x S'_x + g_{yy}^{(i)} H_y S'_y + g_{zz}^{(i)} H_z S'_z) + A_{xx}^{(i)} I_x S'_x + A_{yy}^{(i)} I_y S'_y + A_{zz}^{(i)} I_z S'_z. \quad (3)$$

Из (3) видно, что положение энергетических уровней электронно-ядерной системы иона Fe^{3+} определяется, с одной стороны, величинами компонент A_{ij} и g_{ij} , а с другой — величинами H_j . Следовательно, спектры СТС от разных дублетов должны по-разному реагировать на изменение величины и ориентации магнитного поля.

На рис. 1 и 2 приведены наиболее характерные из измеренных мёссбауэровских спектров ионов Fe^{3+} в нитрате алюминия в зависимости от вели-

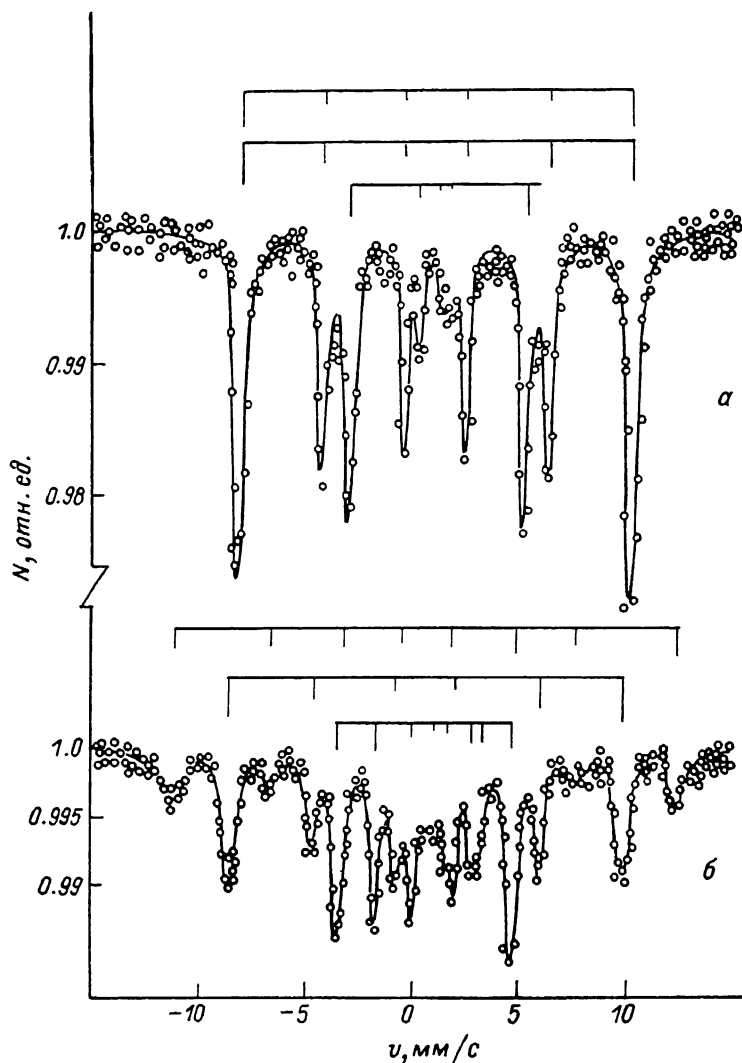


Рис. 2. Изменение формы спектров в зависимости от ориентации внешнего поля ($H_e=80$ Э): а — $\langle (H_e, k_y) = 0 \rangle$, б — $\langle (H_e, k_y) = 68^\circ \rangle$ — проявление электронного зеемановского расщепления в спектрах изотропного и анизотропного дублетов.

чины и ориентации внешнего поля H_e . Прежде всего отметим следующее обстоятельство. В отличие от магнитоупорядоченных кристаллов, где мёссбауэровские переходы являются чисто ядерными, в парамагнетике при ядерном переходе наряду с изменением состояния ядра может также произойти изменение состояния электронной оболочки. Соответствующие мёссбауэровские переходы будут уже не чисто ядерными, а комбинационными электронно-ядерными. Если это произойдет в достаточно слабом поле, когда \mathcal{H}_Z сравнима с \mathcal{H}_{HF} , изменение энергии электронной оболочки отразится в мёссбауэровских спектрах в виде расщепления линий.

Рассмотрим влияние магнитного поля на спектр, соответствующий изотропному дублету.

Как известно, даже в отсутствие внешнего поля на парамагнитный ион действуют хаотические внутрикристаллические поля $H_r \sim 1-10$ Э, источником которых являются магнитные моменты соседних ядер и ионов [2]. Результат воздействия этих полей, так же как и внешнего поля, существенно зависит от степени анизотропии СТВ. Так, в спектре, снятом в отсутствие специально созданного внешнего поля (рис. 1, а), на фоне четкой СТС, характеризваемой двумя совпадающими «стандартными» секстетами линий от анизотропных дублетов, наблюдаются три сильно уширенные линии. Уже в этом факте просматривается резкое различие в реакции изотропного и анизотропного дублетов на действие хаотического поля: спектр первого размывается, а второго — «стабилизируется» этими полями. Если же поле таково, что $\mathcal{H}_Z \gg \mathcal{H}_{HF}$ (это происходит при $H_e \gg \geq 100$ Э для Fe^{3+}), то чувствительность к H_r пропадает и ранее размытый спектр изотропного дублета также предстает в виде четкой СТС (в данном случае из четырех линий, так как $H_e \parallel k_y$ (рис. 1, в)).

В поле $H_e = 10$ Э (рис. 1, б), величина которого сравнима с H_r , форма спектра изотропного дублета оказывается промежуточной между спектрами в случаях а и в. В то же время спектр от анизотропных дублетов во всех трех случаях практически не претерпел изменений.

Суть такой резкой модификации формы спектра изотропного дублета, названной «эффектом стабилизации СТС» [8], можно наглядно продемонстрировать с помощью схемы расщепления уровней, изображенной на рис. 3. Там же приведены соответствующие спектры, рассчитанные на ЭВМ в приближении лоренцевской формы линии путем прямого нахождения собственных значений простого спин-гамильтониана [9], обычно используемого для анализа спектров СТС в таких случаях

$$\mathcal{H}^{(2)} = \mu_B g^{(2)} H_z S'_z + A_z^{(2)} I_z S'_z. \quad (4)$$

Как видно, такая модель слишком упрощена и отражает лишь качественные особенности наблюдаемых эффектов. Для более удовлетворительного количественного описания спектров рис. 1 нами был использован гамильтониан более общего вида (3). Кроме внешнего поля H_e учитывалось также хаотическое поле H_r , которое предполагалось изотропным и подчиняющимся гауссову распределению с центром в $H_r = 0$ и дисперсией \bar{H}_r [2].

При величине дисперсии $\bar{H}_r = 5$ Э, характеризующей разброс значений хаотического поля H_r в месте расположения иона железа, найдено наиболее оптимальное согласие с экспериментальными спектрами. Естественно ожидать (если следовать простейшему рассмотрению в рамках гамильтониана (4) и схемы расщепления уровней на рис. 3, учитывающих только z-компоненту в СТВ [9]), что во внешнем «стабилизирующем» поле $H_e \approx \approx 100$ Э должна образоваться такая система уровней, в которой разрешенными мёссбауэровскими переходами оказываются лишь переходы без изменения состояния электронной оболочки. Следовательно, электронное зеemanовское расщепление в спектрах изотропного дублета в этой области полей не должно было бы проявляться. Однако спектры, измеренные в не слишком сильных полях в области $H_e \geq H_r$, обнаруживают принципиально новое явление, связанное уже не с влиянием хаотического поля, а с характером расщепления линий, относящихся к парциальному спектру от крамерсова дублета с изотропным тензором СТВ. Из спектров рис. 2, измеренных в поле $H_e = 80$ Э, видно, что четвертая и пятая линии этого секстета расщепляются на две компоненты, причем величина расщепления для них различна. Оказалось также, что величина этого расщепления уменьшается с ростом поля. Объяснение этому физическому явлению позволяет дать предлагаемый в настоящей работе механизм влияния перпендикулярных компонент СТВ (здесь мы пока не рассматриваем расщепление линий в спектре «анизотропного» дублета (рис. 2, б)).

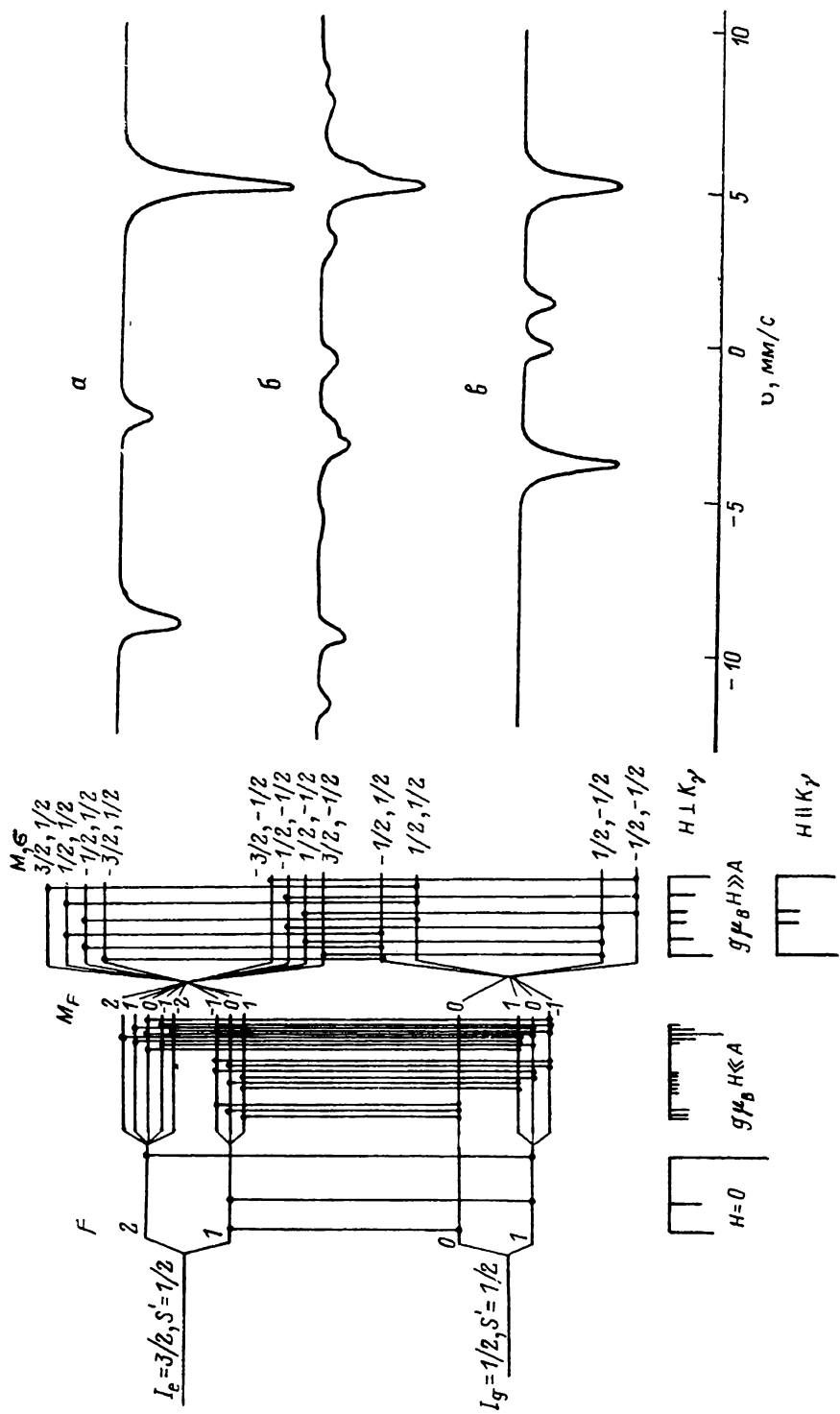


Рис. 3. Схема уровней и переходов, а также мёсбауровские спектры, рассчитанные в рамках простейшего гамма-тонна (4) для изотропного крамерсова дублета.

a — в отсутствие поля; *b* — в слабом поле $H_e = 10 \text{ Э}$, *v* — в «стабилизирующем» поле $H_e = 200 \text{ Э}$.

Предположим для простоты, что для центрального дублета g -тензор полностью изотропен, хотя эксперимент обнаруживает слабую анизотропию (около 5 %) в зависимости величины эффективного поля на ядре от ориентации \mathbf{H}_e . Малые отклонения от изотропии существенного значения не имеют. Гамильтониан (3) в этом случае можно записать в виде

$$\mathcal{H}^{(2)} = g^2 \mu_B H_z S'_z + A^{(2)} I_x S'_x + A^{(2)} (I_y S'_y + I_x S'_x). \quad (5)$$

Здесь зеемановское взаимодействие расщепляет крамеров дублет на два подуровня с проекциями эффективного спина $\sigma = \pm 1/2$. Величина этого расщепления $g^{(2)} \mu_B H$. Если поле H_e достаточно велико, так что первый член в (5) можно считать много больше остальных, то для нахождения линий СТС в первом приближении можно учесть лишь второй член в (5). Это приводит к расщеплениям, схематически изображенным на рис. 3. Отметим, что каждая из компонент СТС состоит из пары совпадающих линий, отвечающих переходам с изменением на обратные всех трех квантовых чисел M ; m и σ . Последний член в (5), хотя и дает сравнительно малый вклад в изменение положения линии СТС, но все же приводит к частичному снятию вырождения по σ и, следовательно, может проявиться в спектрах. Его учет в матричном решении гамильтониана (5) в рамках теории возмущений дает поправки вида

$$\frac{1}{\mu_B g^{(2)} H} \left\langle \pm 1/2 \left| \frac{1}{4} A_0 g^{(2)} S'_z I_{\pm} \right| \mp 1/2 \right\rangle \left\langle \mp 1/2 \left| \frac{1}{4} A_0 g^{(2)} S'_z I_{\pm} \right| \pm 1/2 \right\rangle, \quad (6)$$

где $S'_z = S'_x \pm i S'_y$, а $I_{\pm} = I_x \pm i I_y$. Тогда для положительной проекции $\sigma = +1/2$ имеем поправку

$$\frac{(A_0 g^{(2)})^2}{16 \mu_B g^{(2)} H} I_- I_+, \quad (7)$$

а для $\sigma = -1/2$

$$-\frac{(A_0 g^{(2)})^2}{16 \mu_B g^{(2)} H} I_+ I_-. \quad (8)$$

Результат учета дополнительных вкладов представлен на схеме рис. 4, где для величин смещений уровней имеем

$$\left. \begin{aligned} \Delta E^{(g)} &= \frac{1}{4} \alpha_g, \\ \Delta E_1^{(e)} &= \frac{3}{4} \beta_e, \\ \Delta E_2^{(e)} &= \beta_e, \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

где $\alpha_g = (A_0^{(g)} g^{(2)})^2 / 4 \mu_B g^{(2)} H$, $\beta_e = (A_0^{(e)} g^{(2)})^2 / 4 \mu_B g^{(2)} H$.

Поскольку для заданной проекции электронного спина сдвиги уровней как для основного (g), так и для возбужденного (e) состояний происходят в одну и ту же сторону, то в СТ переходах они в значительной мере компенсируются. Наибольшие смещения должны наблюдаться лишь для переходов 4 и 5, так как для разных проекций σ сдвиги у них происходят в равные стороны. Это должно приводить к расщеплению соответствующих линий. При величине поля $H_e = 80$ Э имеем

$$\left. \begin{aligned} \Delta E^{(g)} &= 0.248 \text{ мм/с}, \\ \Delta E_1^{(e)} &= 0.243 \text{ мм/с}, \\ \Delta E_2^{(e)} &= 0.324 \text{ мм/с}, \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

и расщепление линий 2, 4 и 5 должно составлять: $\Delta_2 \approx 0.15$, $\Delta_4 \approx 0.65$ и $\Delta_5 \approx 0.49$ мм/с. Для линии 6 никакого расщепления не должно наблюдаться, а линии 1 и 3 расщепляются на очень малую величину $\Delta_{1,3} = = 2 (\Delta E^{(g)} - \Delta E_1^{(e)}) \approx 0.01$ мм/с.

Таким образом, обнаруженная в спектре изотропного дублета асимметрия между линиями 2 и 5, а также в 3 и 4 качественно объясняется. Более того, и количественные оценки (10) хорошо согласуются с экспериментальными данными (рис. 2), а также с результатами измерений на поликристаллическом образце, где были найдены такие же дополнительные расщепления линий.

Спектр, показанный на рис. 2, б, интересен тем, что электронное зеемановское расщепление проявляется не только в спектре изотропного дублета, но также в парциальном спектре одного из анизотропных дублетов. Однако механизм расщепления у них совершенно различен, что определяется различием в структуре тензоров СТВ. Так, в спектре изотропного дублета заметные расщепления испытывают лишь две линии секстета, в то время как в спектре анизотропного дублета расщепляются все линии.

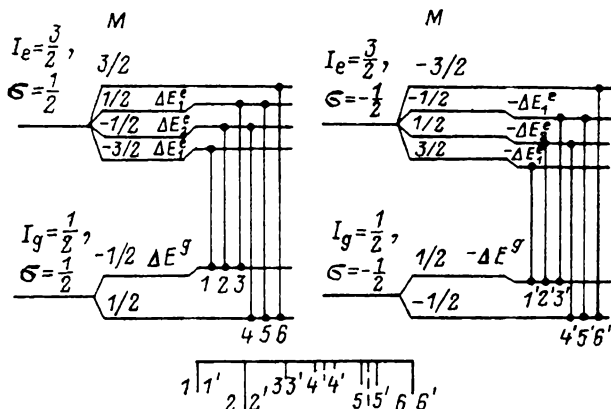


Рис. 4. Смещения ядерных подуровней, соответствующих изотропному дублету, при учете влияния поперечных компонент ядерного спина в сверхтонком взаимодействии (гамильтониан (5)) для двух возможных проекций эффективного электронного спина $\sigma = \pm 1/2$.

Далее с ростом поля расщепление линий изотропного дублета падает, а анизотропного растет [5]. Механизм возникновения дополнительных линий в спектре дублета с резко анизотропным СТВ связан с образованием смешанного электронно-ядерного состояния при специальном выборе величины и направления внешнего поля. При этом, как выяснилось, роль хаотических полей оказалась качественно иной, чем в эффекте стабилизации. А именно, если в случае слабо анизотропного дублета хаотические поля оказывают влияние на спектры лишь для $H_e \leq H_c$, то в случае резко анизотропного дублета влияние хаотического поля существенно как раз тогда, когда образец находится во внешнем поле $H_e \gg H_c$, и выражается оно в размытии Z-линий, а также в асимметрии их формы и ограничении подвижности.

В заключение отметим, что влияние аналогичных дополнительных членов в эффективном спин-гамильтониане, включающих недиагональные элементы оператора СТВ, на спектры ЭПР рассмотрено в монографии Абрагама и Блини [10], где соответствующие вклады классифицировались как псевдоядерное электрическое квадрупольное взаимодействие.

Авторы признательны А. М. Афанасьеву за плодотворные обсуждения теоретических аспектов проблемы.

Л и т е р а т у р а

- [1] Вертхейм Г. Эффект Мёсбауэра. М.: Мир, 1966; Якимов С. С. Изв. АН СССР, сер. физ., 1986, т. 50, № 12, с. 2449—2460.
- [2] Hess J., Levy A. Phys. Rev. B, 1980, vol. 22, N 11, p. 5068—5078.
- [3] Yakimov S. S., Cherepanov V. M., Chuev M. A., Afanasjev A. M., Parak F. Нур. Int., 1983, N 14, p. 1—6.

- [4] *Afanasjev A. M., Yakimov S. S., Cherepanov V. M., Chuev M. A., Sauer Ch., Zinn W.* Нур. Int., 1981, N 11, p. 144—151.
- [5] *Афанасьев А. М., Якимов С. С., Черепанов В. М., Чувев М. А., Цинн В., Зауэр К., Хольцварт А.* ЖЭТФ, 1985, т. 89, № 7, с. 182—188.
- [6] *Herpin P., Sudarsanan K.* Bull. Soc. Franc. Miner. Crist., 1965, vol. 88, p. 595—602.
- [7] *Афанасьев А. М., Цымбал Е. Ю., Якимов С. С., Черепанов В. М., Чувев М. А., Цинн В., Зауэр К., Хольцварт А.* ФТТ, 1987, т. 29, № 7, с. 2102—2111.
- [8] *Афанасьев А. М., Каган Ю.* Письма в ЖЭТФ, 1968, т. 8, № 11, с. 620—624; *Горобченко В. Д., Лукашевич И. И., Скляревский В. В., Цицкишвили К. Ф., Филиппов Н. И.* Письма в ЖЭТФ, 1968, т. 8, № 11, с. 625—628.
- [9] *Knudsen J. E. J.* Phys. Chem. Sol., 1977, vol. 38, N 8, p. 883—896; 1980, vol. 41, N 6, p. 545—550.
- [10] *Абрагам А., Блини Б.* Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1972, т. 1, с. 48—49.

Поступило в Редакцию
1 ноября 1987 г.