

## Особенности спектра ЭПР в районе случайного совпадения положений взаимодействующих переходов

© В.А. Важенин, В.Б. Гусева, М.Ю. Артемов

Научно-исследовательский институт физики и прикладной математики Уральского государственного университета, 620083 Екатеринбург, Россия

E-mail: vladimir.vazhenin@usu.ru

(Поступила в Редакцию 2 апреля 2002 г.)

Проведен анализ механизмов неоднородного уширения спектра ЭПР обменно-связанных димеров меди, высокоспиновых центров железа в германате лития и нецентральных ионов  $Tl^{2+}$  в сульфате калия. Показано, что дополнительные сигналы, наблюдаемые в этих материалах в районе совпадения резонансных положений двух переходов, качественно могут быть объяснены усреднением части спиновых пакетов исходных переходов.

Работа выполнена при поддержке Американского фонда гражданских исследований и развития для независимых государств бывшего Советского Союза (грант № REC-005).

1. Хорошо известно, что исследование спектра электронного парамагнитного резонанса в районе случайного „пересечения“ электронных состояний высокоспинового центра позволяет детектировать весьма тонкие эффекты, обусловленные заметным „растаскиванием“ вырожденных уровней за счет весьма слабых взаимодействий. Эти эффекты, в частности, несут информацию о характере низкосимметричных искажений, вызванных неидеальностью кристалла и испытываемых наблюдаемыми центрами. В ряде экспериментальных работ [1–6] в окрестности совпадения резонансных положений двух ЭПР переходов также наблюдались особенности (дополнительные сигнал или провал), которые не удавалось понять в рамках спинового гамильтониана, оперирующего только средними значениями параметров.

Например, авторы [1] для объяснения провала в линии поглощения двух совпадающих ЭПР переходов ионов  $Ni^{2+}$  в  $MgO$  предложили учесть статические флуктуации параметра начального расщепления типа  $\varepsilon(S_z^2 - 2/3)$ , вызванные полями случайных деформаций. Было показано, что быстрая кросс-релаксация между близкими спиновыми пакетами двух ЭПР переходов в центре линии может приводить к однородному уширению этих спин-пакетов и как следствие к провалу в линии поглощения. Аналогичный эффект недавно обнаружен в ЭПР аксиальных центров  $Ni^{2+}$  в монокристалле  $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$  при обращении в результате гидростатического давления начального расщепления в нуль [6].

В ЭПР тригональных центров  $Gd^{3+}$  в сегнетоэлектрическом германате свинца ( $Pb_5Ge_3O_{11}$ ,  $T_c = 450$  К) между переходами  $3 \leftrightarrow 4$  и  $5 \leftrightarrow 6$  вблизи совпадения их резонансных положений нами [2] обнаружен дополнительный сигнал, величина которого росла с уменьшением расстояния между исходными сигналами, а также с приближением к  $T_c$ . Причиной возникновения этого сигнала оказалось усреднение за счет релаксационных переходов между дублетами 3–4 и 5–6 внутренней части „квасисимметричных“ спиновых пакетов исходных сиг-

налов [7,8]. Квасисимметричная структура спин-пакетов в паре исходных линий формируется из-за статического разброса параметров спинового гамильтониана  $b_{21}$  и  $b_{43}$ , увеличивающегося при приближении к сегнетоэлектрическому переходу [9].

В результате симуляции формы наблюдаемого спектра в широкой области температур вокруг структурного перехода получены температурные зависимости параметров неоднородного уширения, внутри- и междублетной релаксации. Следует отметить, что наблюдаемая в германате свинца особенность ЭПР спектра близка по природе к кросс-сингулярным эффектам в ЭМР поликристаллов [10], а также аналогична эффектам, возникающим при учете релаксации без переворота спина между крамерсовыми дублетами, происходящими из вибронного дублета, расщепленного в результате взаимодействия со случайными деформациями [11].

Внешне аналогичный дополнительный сигнал обнаружен авторами [3] в районе одного из пересечений угловых зависимостей резонансных положений в ЭПР триплета димерных обменных кластеров  $[Cu(PU)_5(ClO_4)_2]_2$ , а также авторами [4] вблизи трех совпадений переходов тонкой структуры спектра ионов  $Fe^{3+}$  в „слабом“ сегнетоэлектрике германате лития ( $Li_2Ge_7O_{15}$ ,  $T_c = 283.5$  К). Сосуществование высоко- и низкотемпературного спектров нецентрального иона  $Tl^{2+}$  в  $K_2SO_4$  в окрестности перехода между режимами „быстрого“ и „медленного“ движения, которое можно рассматривать, как появление в низкотемпературном спектре дополнительного сигнала, наблюдалось в работе [5].

Целью данной работы является попытка осмысления эффектов, обнаруженных в области совпадения резонансных положений ЭПР переходов в [3–5] на основе модели релаксационного усреднения части неоднородно уширенных исходных линий, рассмотренной в [7,8].

2. Угловые зависимости резонансных положений (плоскость ZX) двух ЭПР переходов в триplete центросимметричного димерного кластера  $[Cu(PU)_5(ClO_4)_2]_2$

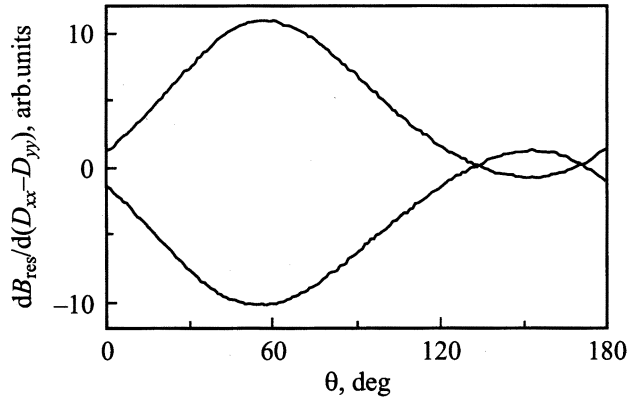


Рис. 1. Угловая зависимость сдвигов ЭПР сигналов димерного кластера в плоскости ZX, вызванных изменением  $(D_{xx} - D_{yy})$ .

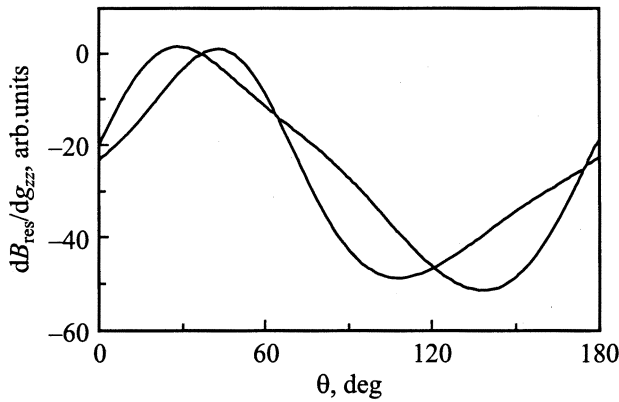


Рис. 2. Угловая зависимость сдвигов ЭПР сигналов димерного кластера в плоскости ZX, вызванных изменением  $g_{zz}$ .

пересекаются дважды (полярный угол  $\theta \approx 36$  и  $107^\circ$ ) и хорошо описываются спиновым гамильтонианом ( $S = 1$ )

$$\mathbf{H} = \beta \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + 1/2S \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}, \quad (1)$$

где  $\beta$  — магнетон Бора,  $\mathbf{B}$  — индукция магнитного поля,  $\mathbf{g}$  —  $g$ -тензор,  $\mathbf{D}$  — тензор тонкой структуры с параметрами, определенными в [3]. Дополнительный аномальный сигнал наблюдается в окрестности  $\theta_0 \approx 36^\circ$  и только при  $\theta > \theta_0$ .

Представление состояний триплета в виде одноионных состояний позволяет заметить, что наблюдаемые сигналы являются переходом одного иона в локальных полях, создаваемых вторым спином. Изменение состояния второго иона приводит к переходу между наблюдаемыми резонансами; при частоте релаксационных переходов, сравнимой с расстоянием между сигналами, происходят сдвиги и уширение компонент спектра, а при заметном превышении скорости релаксации величины расщепления имеет место полное усреднение спектра. Таким образом, реализуется ситуация „разрушения тонкой структуры благодаря движению“, подробно рассмотренная в [12].

Всегда существующие в реальных кристаллах неоднородные электрические и упругие поля вызывают разброс параметров спинового гамильтониана. Расчеты показали, что если изменение компонент тензора  $\mathbf{D}$  обсуждаемого димерного кластера всегда вызывает в паре линий тонкой структуры симметричные сдвиги, сильно зависящие от  $\theta$  (рис. 1), то вариация диагональных компонент  $g$ -тензора приводит к сдвигу сигналов одного знака (рис. 2). Изменение недиагональных компонент  $g$ -тензора в зависимости от полярного угла дает произвольную картину сдвигов ЭПР переходов.

В работах [7,8] показано, что в окрестности совпадения резонансных положений сигналов при доминировании симметричного расположения спин-пакетов и наличии механизма, обеспечивающего переходы из линии в линию, между исходными сигналами формируется дополнительный сигнал. Для получения вида спектра воспользуемся формулой [8], которая является обобщением подхода [12], учитывающего трансформацию положений и ширины спектральных компонент за счет релаксационных переходов между ними

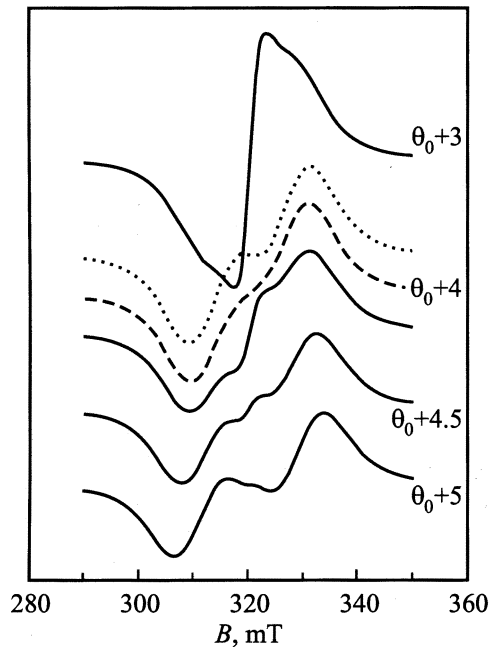
$$I(B) = \sum_m \exp(-mc/\sigma_2)^2 \times \left[ \sum_n \text{Re}(\mathbf{W} \cdot \mathbf{A}(B)^{-1} \cdot \mathbf{1}) \cdot \exp(-nd/\sigma_1^2) \right],$$

$$\mathbf{A}(B) = \hat{\mathbf{c}}(B) + \check{\mathbf{I}}, \quad \check{\mathbf{I}} = \begin{vmatrix} -V & V \\ V & -V \end{vmatrix},$$

$$\Omega(B) = \begin{vmatrix} i\alpha \cdot (a + nd + mc - B) - V_0 & 0 \\ 0 & i\alpha \cdot (b - nd + mc - B) - V_0 \end{vmatrix}, \quad (2)$$

где  $\mathbf{W}$  — вектор с компонентами, равными вероятностям индуцированных РЧ полем исходных переходов,  $\mathbf{1}$  — единичный вектор,  $\pi$  — матрица вероятностей релаксационных переходов между резонансами,  $\Omega(B)$  — матрица параметров исходных пакетов (положение и вероятность перехода  $V_0$ ),  $a$  и  $b$  — резонансные положения исходных сигналов,  $\alpha = g_{\text{эф}}\beta$ ,  $2n + 1$  и  $2m + 1$  — количество спиновых пакетов с симметричным и антисимметричным расположением,  $d$  и  $c$  — расстояние между соседними спин-пакетами,  $V$  — вероятность релаксационного перехода между резонансами, в рассматриваемом случае  $= V_0$ .

Результаты расчетов в виде первой производной  $I(B)$  при нескольких значениях полярного угла приведены на рис. 3 и претендуют лишь на демонстрацию принципиальной возможности описания эксперимента [3]. Для количественной симуляции спектра необходимы экспериментальные оценки ширины спиновых пакетов, а также величины и характера неоднородного уширения. Как видно, в (2) предполагается нормальное распределение интенсивностей спиновых пакетов; для симметричных пакетов величина дисперсии принята  $\sigma_1 = 4.3$  мТ, для антисимметричных  $\sigma_2 = 0$ , вероятность релаксационных переходов  $V = 9 \cdot 10^7$  Hz, а также считается, что  $B_i(\theta)$



**Рис. 3.** Зависимость вида первой производной спектра димерного кластера от полярного угла в ZX плоскости. Параметры формы исходных сигналов приведены в тексте.

в актуальном диапазоне — линейные функции. Значения параметров выбирались с целью обеспечить приблизительное согласие с экспериментальными величинами ширины и расщепления сигналов.

Отсутствие дополнительного сигнала при  $\theta < \theta_0 = 36^\circ$  и около пересечения угловых зависимостей положений сигналов при  $\theta_0 = 107^\circ$ , скорее всего, обусловлено большим (относительным) вкладом в неоднородное уширение антисимметричных механизмов, что при столь большой анизотропии уширяющих линии вкладов (рис. 1, 2) вполне возможно. Для иллюстрации указанного объяснения на рис. 3 приведены спектры для  $\theta = \theta_0 + 4^\circ$ , полученные при  $\sigma_1 = \sigma_2 = 3$  мТ (штриховая линия) и при  $\sigma_1 = 0, \sigma_2 = 4.3$  мТ (пунктир).

3. Ситуация в спектре ЭПР  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15} : \text{Fe}^{3+}$  [4] весьма близка к германату свинца с примесью  $\text{Gd}^{3+}$  [2]. При комнатной температуре, т.е. вблизи сегнетоэлектрического перехода, в спектре двух из четырех неэквивалентных высокоспиновых центров  $\text{Fe}^{3+}$  в окрестности трех совпадений резонансных положений переходов ( $M \leftrightarrow M + 1$  и  $M + 2 \leftrightarrow M + 3$ ) наблюдаются дополнительные сигналы, интенсивность которых быстро растет при приближении к точке совпадения. Отметим, что, как и в германате свинца, аномальные сигналы обнаружены около слияния переходов, происходящих в дублетах, разделенных энергетическим интервалом.

Совершенно очевидно, что между дублетами, в которых происходят наблюдаемые сигналы, всегда имеют место релаксационные переходы, контролируемые спин-решеточным или спин-спиновым взаимодействием.

Проведенные нами расчеты показывают, что изменение любых параметров тонкой структуры второго ранга вызывает симметричные сдвиги положений сигналов вблизи их совпадения. Таким образом, имеются все условия для формирования в окрестности слияния указанных переходов дополнительного сигнала. Причиной того, что пиковая интенсивность в точном совпадении превышает сумму интенсивностей исходных сигналов [4], является заметно меньшая ширина линии при наложении резонансов. Последний факт отмечен в [8] и связан с усреднением и сближением симметричных спиновых пакетов в условиях совпадения сигналов.

4. Согласно [5,11], ион таллия, занимает в  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ( $D_{2h}$ ) позицию калия, имеющую локальную симметрию  $C_s$ . Четыре трансляционно-неэквивалентные позиции калия в элементарной ячейке попарно связаны операциями инверсии и  $U_2$ , поэтому при высокой температуре магнитная кратность центров  $\text{Tl}^{2+}$  (эффективная симметрия  $C_s$ )  $K_M = 2$ . Для этих двух центров тензор сверхтонкого взаимодействия **A** и **g**-тензор, которые актуальны в спиновом гамильтониане  $\text{Tl}^{2+}$ , в системе главных осей будут отличаться только знаками  $x_y$ -компонент, что должно приводить к отличию спектров в плоскости  $x_y$ , остальные недиагональные компоненты равны нулю.

Поскольку ион  $\text{Tl}^{2+}$  испытывает смещение из плоскости симметрии (нецентральная локализация [5]), образуются два типа центров  $\text{Tl}^{2+}$  с симметрией  $C_1$ , связанных операцией отражения, спиновые гамильтонианы которых отличаются знаками  $xz$ -,  $zx$ -,  $yz$ -,  $zy$ -компонент **A**- и **g**-тензора.

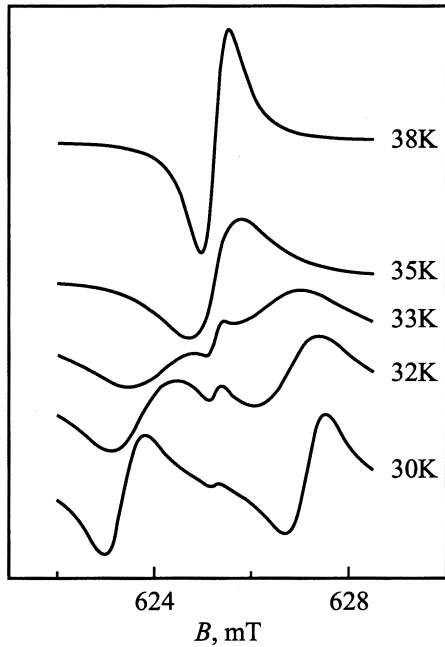
Расщепление ЭПР сигнала (одного из переходов иона  $\text{Tl}^{2+}$  в триплете, возникшем в результате сильного сверхтонкого взаимодействия  $A \approx 115$  ГГц), наблюдаемое в [5,11] при температурах ниже 40 К, происходит за счет вкладов в положение сигнала, линейных по указанным недиагональным компонентам **g**- и **A**-тензоров. В ориентации  $\mathbf{B} \parallel z \parallel c$  такие вклады отсутствуют, в соответствии с чем наблюдается один сигнал. При  $\theta \neq 0, \varphi = 0$  ( $\varphi$  — азимутальный угол магнитного поля), поворачивая систему координат за полем, получаем вклады в сдвиг сигнала

$$\Delta B \sim \pm |g_{xz} + g_{zx}| \cdot B \cdot \sin 2\theta / g_{\text{eff}}, \quad (3)$$

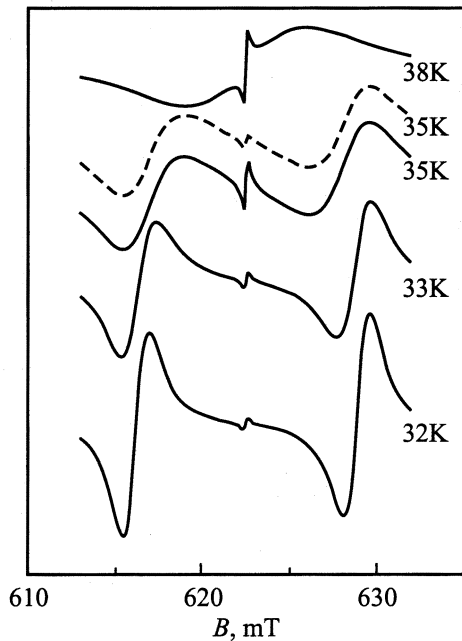
$$\Delta B \sim \pm |A_{zx} + A_{xz}| \cdot \sin 2\theta / g_{\text{eff}} \beta, \quad (4)$$

меняющие знак при переходе между нецентральными положениями и приводящие к расщеплению спектра [5,11]. Если магнитное поле находится в плоскости  $zy$ , актуальными в формировании дублета будут компоненты  $g_{zy}, g_{yz}, A_{yz}$  и  $A_{zy}$ .

Сосуществование высоко- и низкотемпературных спектров ЭПР центров  $\text{Tl}^{2+}$  в  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , упомянутое в разд. 1, наблюдается только при малой разориентации ( $\theta < 5^\circ$ ) [5]. При большем удалении направления магнитного поля от  $z$  в температурном поведении ЭПР



**Рис. 4.** Зависимость формы спектра нецентральных ионов  $Tl^{2+}$  в  $K_2SO_4$  от температуры при малой разориентации от  $\mathbf{B} \parallel z \parallel c$ .



**Рис. 5.** Форма спектра нецентральных ионов  $Tl^{2+}$  в  $K_2SO_4$  при большой разориентации от  $\mathbf{B} \parallel z \parallel c$ .

обнаруживается лишь классический переход между режимами „быстрого“ и „медленного“ движения нецентрального иона [13].

Рассмотрим влияние разброса различных компонент  $g$ - и  $A$ -тензоров на расположение спиновых пакетов

в ЭПР линиях центров  $Tl^{2+}$  в двух нецентральных конфигурациях. Очевидно, что отклонение от среднего значения величин недиагональных компонент, согласно (3)–(4), дает для сигналов двух нецентральных положений сдвиги разного знака, в результате чего формируется так называемая „квазисимметричная“ структура спиновых пакетов в дублете [7,8]. Сдвиг сигналов за счет слагаемых, содержащих вторые степени вариаций недиагональных параметров  $g$ - и  $A$ -тензоров, мал и знакопостоянен для двух нецентральных конфигураций.

Предположим, что при малой разориентации от  $\mathbf{B} \parallel z \parallel c$  для обсуждаемого дублета реализуется „квазисимметричная“ структура спин-пакетов с лоренцевым распределением интенсивностей (такая форма характерна для уширения линии случайными деформациями или полями хаотически расположенных электрических диполей [14]) шириной всего  $2\lambda = 0.1 \text{ mT}$  при ширине спинового пакета тоже в  $0.1 \text{ mT}$ . Будем считать, что время релаксации нецентральной примеси в двумном потенциале определяется выражением  $\tau = 1/V = 5 \cdot 10^{-13} \cdot \exp\{357/T\}$  [15].

Тогда, используя модифицированную формулу (2)

$$I(B) = \left[ \sum_n \text{Re}(\mathbf{W} \cdot \mathbf{A}(B)^{-1} \cdot \mathbf{1}) \cdot \frac{1}{1 + (nd/\lambda)^2} \right], \quad (5)$$

для вида спектра в зависимости от температуры получим следующую картину (рис. 4), качественно объясняющую результаты [5,13,15]. Увеличение  $\theta$ , что соответствует росту расстояния между исходными сигналами, приводит к резкому уменьшению пиковой интенсивности дополнительного сигнала (рис. 5). Величины расщепления на рис. 4 и 5 выбирались примерно равными экспериментально реализованными [5,13,15].

При большой разориентации (сигналы практически не перекрыты) и умеренной частоте прыжков нецентрального иона усредняются пакеты только с незначительной интенсивностью и дополнительный пик мал. Увеличение частоты переходов в двумном потенциале с ростом температуры ведет к сближению и уширению исходных сигналов, в результате чего в процессе усреднения включаются все более интенсивные пакеты.

Очевидно, что ширина дополнительного сигнала, при наличии неоднородного уширения исходных линий только с симметричной структурой пакетов, будет порядка ширины спинового пакета [16]. Однако, как уже отмечалось в разд. 2, ширина дополнительного пика существенно зависит от величины неоднородного уширения с антисимметричной структурой пакетов. Легко понять, что статические флуктуации диагональных компонент тензоров приводят к сдвигам сигналов нецентральных конфигураций одного знака, пропорциональным  $\Delta g_{zz} \cdot \beta B \cdot \cos^2 \theta$ ,  $\Delta g_{xx} \cdot \beta B \cdot \sin^2 \theta$ ,  $\Delta g_{yy} \cdot \beta B \cdot \sin^2 \theta$ ,  $\Delta A_{zz} \cdot \cos^2 \theta$ ,  $\Delta A_{xx} \cdot \sin^2 \theta$ ,  $\Delta A_{yy} \cdot \sin^2 \theta$  и, следовательно, обуславливает уширение с антисимметричным характером расположения спин-пакетов в дублете. Более сильная полярная зависимость некоторых антисимметричных вкладов ( $\sim \sin^2 \theta$ ) в сравнении с симметричными

( $\sim \sin \theta \cdot \cos \theta$ ) может привести к заметному размытию дополнительного сигнала (штриховая кривая на рис. 5 получена при наличии, кроме симметричного, и антисимметричного механизма уширения с лоренцевым законом распределения шириной в 0.1 мТ), чем, по видимому, и объясняется отсутствие дополнительного сигнала при больших разориентациях от  $\mathbf{B} \parallel z$  [5,13,15].

5. Таким образом, на наш взгляд, эффекты с возникновением „лишнего“ сигнала в окрестности случайного совпадения ЭПР переходов, рассмотренные в разд. 2–4, качественно могут быть объяснены селективным усреднением взаимодействующих спиновых пакетов указанных переходов. Количественная симуляция спектра, близкого к экспериментальному, даст возможность определить параметры уширения и взаимодействия спектральных компонент.

В заключение хочется остановиться на результатах [6], касающихся аномальной формы ЭПР сигнала, представляющего наложение „разрешенного“ и „запрещенного“ переходов центров  $\text{Ni}^{2+}$  в  $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В связи с тем, что указанные переходы происходят в месте случайного вырождения состояний  $\langle +1 |$  и  $\langle 0 |$ , даже очень слабые низкосимметричные возмущения могут сказаться на форме наблюдаемой линии, делая невозможным точное наложение переходов. Например, наличие в спиновом гамильтониане слагаемого  $1/3(b_{21}O_{21})$  с  $b_{21} = 0.1 \text{ GHz}$  приводит „в точке пересечения“ состояний к несовпадению резонансных положений двух переходов порядка 0.5 мТ. В условиях квазигидростатического давления, на наш взгляд, вполне можно ожидать достаточно больших низкосимметричных искажений окружения парамагнитного центра.

Авторы искренне благодарны В.К. Воронковой, В.Н. Ефимову и А.А. Галееву за плодотворные дискуссии.

## Список литературы

- [1] S.R.P. Smith, F. Dravnieks, J.E. Wertz. Phys. Rev. **178**, 2, 471 (1969).
- [2] В.А. Важенин, К.М. Стариченко. Письма в ЖЭТФ **51**, 8, 406 (1990).
- [3] V.K. Voronkova, L.V. Mosina, Yu.V. Yablokov, I. Kovacic, H. Langfelderova, J. Kozisek. Molecular. Phys. **75**, 6, 1275 (1992).
- [4] A.A. Galeev, N.M. Khasanova, A.V. Bykov, G.R. Bulka, V.M. Vinokurov, N.M. Nizamutdinov. Appl. Magn. Reson. **11**, 61 (1996).
- [5] G.V. Mamin, V.N. Efimov. Modern Phys. Lett. **B12**, 22, 929 (1998).
- [6] И.М. Крыгин, А.А. Прохоров, Г.Н. Нейло, А.Д. Прохоров. ФТТ **43**, 12, 2147 (2001).
- [7] В.А. Важенин, К.М. Стариченко, А.Д. Горлов. ФТТ **35**, 9, 2450 (1993).
- [8] В.А. Важенин, В.Б. Гусева, М.Ю. Артемов. ФТТ **44**, 6, 1096 (2002).
- [9] В.А. Важенин, Е.Л. Румянцев, М.Ю. Артемов, К.М. Стариченко. ФТТ **40**, 2, 321 (1998).
- [10] Э.П. Зеер, В.Е. Зобов, О.В. Фалалеев. Новые эффекты в ЯМР поликристаллов. Наука, Новосибирск (1991). 184 с.
- [11] J.R. Herrington, T.L. Estle, L.A. Boatner. Phys. Rev. **B13**, 9, 2933 (1971).
- [12] А. Абрагам. Ядерный магнетизм. ИЛ, М. (1963). 551 с.
- [13] V.N. Efimov, G.V. Mamin. Modern Phys. Lett. **B11**, 13, 579 (1997).
- [14] А.Б. Ройцин. Радиоспектроскопия твердого тела. Сб. науч. трудов АН Украины. Ин-т полупроводников. Наук. думка, Киев (1987). С. 89.
- [15] Г.В. Мамин. Автореф. канд. дис. Казанский гос. ун-т, Казань (1999).
- [16] Дж. Вертц, Дж. Болтон. Теория и практические приложения метода ЭПР. Мир, М. (1975). 548 с.