

УДК 539.143.43

© 1990

## ЯДЕРНЫЕ КВАДРУПОЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ДИСКРЕТНОМ НАСЫЩЕНИИ ЛИНИИ ЭПР

Г. Ш. Абесадзе, Р. А. Эль-Эгеми<sup>1</sup>

Развита теория явления дискретного насыщения (ДН) для электронно-ядерных систем, содержащих ядра со спином  $I > 1/2$ . Найденны условия ДН, при которых в неоднородно-уширенной линии ЭПР будут наблюдаться серии сателлитных дыр, и вычислены частоты радиочастотного ДН. Отмечено, что явление ДН может наблюдаться также в отсутствие постоянного магнитного поля.

1. Со времени первого наблюдения дискретного насыщения (ДН) в ЭПР [1] и радиочастотного дискретного насыщения (РЧДН) [2] была убедительно продемонстрирована высокая информативность этих методов при исследовании структуры примесных центров, констант сверхтонкого взаимодействия (СТВ) с лигандными ядрами и искажений кристаллической решеткой образца [3]. Однако существующая теория ДН линии ЭПР справедлива для электронно-ядерных систем, в которых ядерные спины имеют эквидистантный спектр [4]. В работах [5] были учтены квадрупольные взаимодействия в ядерной спиновой системе в случаях, когда его величина была гораздо больше или гораздо меньше зеемановской энергии ядер. В этих случаях применима теория возмущений, и это соответствовало той экспериментальной картине, которая наблюдалась в  $\text{LiIO}_3$ , активированном ионами  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ . Однако для произвольного значения константы квадрупольного взаимодействия по отношению к энергии зеемановского расщепления ядерных спинов соответствующего рассмотрения проведено не было. Поэтому для полноты теории ДН в ЭПР необходимо учесть неэквидистантность спектра ядерных спинов без допущения малости квадрупольного или зеемановского членов ядерного спинового гамильтониана, роль асимметрии градиента электрического внутрикристаллического поля (ГЭП) в формировании спектров ДН и найти аналитическое выражение для частот РЧДН.

2. Представим разбавленный парамагнитный диэлектрический кристалл в виде совокупности  $N$  эквивалентных пар парамагнитный ион — ядро лиганда со спинами  $S$  и  $I$  соответственно, взаимодействующих между собой посредством анизотропного СТВ. Предположим, что ГЭП на ядре не строго аксиально-симметричен. Такая ситуация часто наблюдается на эксперименте, так как присутствие примесей может вызывать деформацию решетки и возмущение внутренних полей, действующих на ядра ближнего окружения. Считая внешнее постоянное магнитное поле  $\mathbf{H}_0$  направленным по оси  $OZ$ , гамильтониан одной электронно-ядерной пары запишем в виде

$$\mathcal{H} = \hbar\omega_S S^z - \hbar\omega_I I^z + AS^z I^z + S^z (BI_+ + B^* I_-) + P [I^{z2} - \frac{1}{3} I(I+1)] + \eta (I_x^2 - I_y^2). \quad (1)$$

Здесь  $\hbar\omega_S$ ,  $\hbar\omega_I$  — энергии зеемановского расщепления электрона и ядра;  $A$ ,  $B$  — константы анизотропного СТВ. В пределе сильного постоянного

<sup>1</sup> Сотрудник Хелуанского университета. Каир, АРЕ.

магнитного поля, когда электронная зеемановская энергия больше энергии СТВ, электронные спины квантуются вдоль  $\mathbf{H}_0$  и отброшенные члены СТВ слабо влияют на рассматриваемые ниже процессы.  $P$  и  $\eta$  — константы квадрупольного взаимодействия и параметр асимметрии ГЭП. Гамильтониан (1) записан для спина  $S=1/2$ , однако обобщение нижеприведенных рассуждений на случай  $S > 1/2$  и учет тонкой структуры спектра ЭПР не представляют принципиальных трудностей.

Заменим  $S^z$  на соответствующее квантовое число  $M$  и запишем ядерную часть гамильтониана (1)

$$\mathcal{H}_I = (AM - \hbar\omega_I) I^z + M(BI_+ + B^*I_-) + P[I^2 - 1/3 I(I+1)] + \eta(I_x^2 - I_y^2). \quad (2)$$

Собственные волновые функции  $\Psi_m^M$  и собственные значения энергии  $E_m^M$  гамильтониана (2) в общем случае зависят от проекции  $M$  электронного спина на ось  $OZ$ ;  $m$  — значение проекции ядерного спина на новую ось квантования  $OZ'$ . Переход к оси  $OZ'$  означает выбор представления, диагонализующего гамильтониан  $H_I$ . Нахождение собственных функций и собственных значений должно быть проведено для различных значений величины ядерного спина  $I$  отдельно. Далее будут приведены результаты для  $I=1$  и  $3/2$ .

В работах по ДН в ЭПР указывалось, что для наблюдения явления ДН необходимо выполнение условия  $|AM - \hbar\omega_I| \leq |B|/2$ . При этом перемешивание ядерных волновых функций, соответствующих различным проекциям спина ядра на ось  $OZ'$ , обусловлено анизотропной частью СТВ, что и приводит в конечном счете к ДН в ЭПР [3, 4]. Однако очень часто имеет место ситуация, когда константа анизотропной части СТВ  $B=0$ . Например, как отмечалось в [6], если примесный центр является некрамерсовым ионом, то СТВ с ядром-компенсатором электрического заряда, находящимся в ближайшем окружении к примесному иону, имеет только диагональную часть  $A \neq 0$ . Даже в образцах, где имеется анизотропная часть СТВ, из-за ее угловой зависимости при определенных ориентациях внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}_0$  относительно кристаллографических осей  $B$  может обратиться в нуль. В этих условиях перемешивание ядерных спиновых функций тем не менее имеет место и обусловлено членом  $\eta(I_x^2 - I_y^2)$ .

Из стационарного уравнения Шредингера для спина  $I=1$  при  $B=0$  находим следующие собственные значения ядерного гамильтониана (2):

$$E_0 = -\frac{3}{2}P, \quad E_1^M = \frac{P}{3} + \sqrt{(AM - \hbar\omega_I)^2 + \eta^2}, \quad E_{-1}^M = \frac{P}{3} - \sqrt{(AM - \hbar\omega_I)^2 + \eta^2}. \quad (3)$$

Волновые функции ядерного спина могут быть записаны следующим образом:

$$\Psi_0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \Psi_1^M = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta_M}{2} \\ 0 \\ -\sin \frac{\theta_M}{2} \end{pmatrix}, \quad \Psi_{-1}^M = \begin{pmatrix} -\sin \frac{\theta_M}{2} \\ 0 \\ \cos \frac{\theta_M}{2} \end{pmatrix}. \quad (4)$$

При вычислении (4) введено обозначение

$$\cos \theta_M = (\hbar\omega_I - AM) / \sqrt{(\hbar\omega_I - AM)^2 + \eta^2}. \quad (5)$$

Как видно из (3), (4), асимметрия ГЭП приводит к перемешиванию состояний, отличающихся проекцией ядерного спина на ось  $OZ'$   $\Delta m=2$ . Для  $m=0$  волновая функция и значение энергии не зависят от проекции электронного спина  $M$ .

Для электронно-ядерной пары волновые функции имеют вид

$$\varphi_{mM} = \chi_M \Psi_m^M,$$

где  $\chi_M$  — электронная спиновая волновая функция.

3. Вычислим относительные вероятности разрешенных ЭПР переходов (РП)  $(1/2, m) \leftrightarrow (-1/2, m)$  и запрещенных переходов (ЗП)  $(1/2, m) \leftrightarrow (-1/2, m \pm 1)$  и  $(1/2, m) \leftrightarrow (-1/2, m \pm 2)$ , индуцированных поперечным СВЧ полем. Эти вероятности далее будем обозначать  $p_{m, m}$  и  $q_{m, m'}$  ( $m' = m \pm 1, m \pm 2$ ) соответственно. Используя (4), будем иметь

$$p_{1,1} = p_{-1,-1} = \cos^2 \frac{\theta_{1/2} - \theta_{-1/2}}{2}, \quad q_{m, m \pm 2} = \sin^2 \frac{\theta_{1/2} - \theta_{-1/2}}{2}, \quad p_{0,0} \simeq 1, \quad q_{m, m \pm 1} \simeq 0. \quad (6)$$

Из анализа выражений (5), (6) легко заключить, что при выполнении условия

$$|\hbar\omega_I - AM| \leq |\eta| \quad (7)$$

относительные вероятности РП  $p_{1,1}$  и  $p_{-1,-1}$  и ЗП  $q_{m, m \pm 2}$  одного порядка величины. Для значений  $|AM - \hbar\omega_I| \gg |\eta|$   $p_{1,1} = p_{-1,-1} \simeq 1$  и  $q_{m, m \pm 2} \simeq 0$ . Относительные вероятности  $p_{0,0}$  и  $q_{m, m \pm 1}$  при этом не меняются, что связано с тем, что состояния с  $m=0$  не перемешиваются с остальными из-за асимметрии ГЭП.

В рассматриваемой электронно-ядерной системе под действием поперечного радиочастотного поля возможны ядерные спиновые переходы с  $\Delta m = 1$  на частотах

$$\varepsilon_1^M = \frac{1}{\hbar} |E_{-1}^M - E_0|, \quad \varepsilon_2^M = \frac{1}{\hbar} |E_0 - E_1^M|.$$

При наблюдении ДН в неоднородно-уширенной линии ЭПР, где РП и ЗП спектрально не разрешены, спутанные дыры будут появляться на частотных расстояниях  $\varepsilon_1^+ + \varepsilon_2^+$  и  $\varepsilon_1^- + \varepsilon_2^-$  от центральной дыры ( $\varepsilon_{\pm}^{\pm} = \varepsilon_{\pm}^{\pm 1/2}$ ).

С другой стороны, как показано в [7], при  $B \neq 0$  и  $\eta = 0$  условиями ДН являются

$$\left| \hbar\omega_I - \frac{1}{3}P - AM \right| \leq \frac{|B|}{2} \quad \text{или} \quad \left| \hbar\omega_I + \frac{1}{3}P - AM \right| \leq \frac{|B|}{2}. \quad (8)$$

При этом вероятности всех РП  $p_{m, m}$  и всех ЗП  $q_{m, m'}$  становятся одного порядка. Если

$$\left| \hbar\omega_I - \frac{1}{3}P - AM \right| \gg \frac{|B|}{2}, \quad \left| \hbar\omega_I + \frac{1}{3}P - AM \right| \gg \frac{|B|}{2}, \quad \text{то}$$

$$p_{m, m} \simeq 1, \quad q_{m, m \pm 1} \simeq q_{m, m \pm 2} \simeq 0.$$

Анизотропная часть СТВ  $S^z (BI_+ + B^*I_-)$  приводит к перемешиванию ядерных состояний, для которых разность проекций спина ядра на ось  $OZ$   $\Delta m = 1$ .

Так как квадрупольное взаимодействие меняет значение энергий расщепления между указанными подуровнями, то понятно, что эффективность перемешивания волновых функций в данной ситуации будет наиболее существенной при выполнении условий ДН (8). Учитывая, что обычно для ядер ближнего окружения к парамагнитному центру  $A \gg B$ , а также часто  $P \gg \eta$  и  $\hbar\omega_I, A \gg \eta$ , то в случае, когда  $B \neq 0$  и  $\eta \neq 0$ , при выполнении условия (7) анизотропная часть СТВ не сказывается непосредственно на формировании спектра ДН. А при выполнении условия (8) асимметрия ГЭП несущественна в ДН линии поглощения ЭПР.

4. Рассмотрим теперь случай ядерного спина  $I = 3/2$ . Запишем энергии спиновых уровней

$$E_{\pm 1/2}^M = \mp (AM - \hbar\omega_I) \pm \sqrt{(AM - \hbar\omega_I \mp P)^2 + 3\eta^2}, \\ E_{\pm 3/2}^M = \pm (AM - \hbar\omega_I) \pm \sqrt{(AM - \hbar\omega_I \pm P)^2 + 3\eta^2}. \quad (9)$$

Соответствующие волновые функции могут быть записаны в виде

$$\Psi_{3/2}^M = \begin{pmatrix} \sin \frac{\alpha_M}{2} \\ 0 \\ \cos \frac{\alpha_M}{2} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \Psi_{1/2}^M = \begin{pmatrix} 0 \\ \sin \frac{\beta_M}{2} \\ 0 \\ \cos \frac{\beta_M}{2} \end{pmatrix}, \quad \Psi_{-1/2}^M = \begin{pmatrix} \cos \frac{\alpha_M}{2} \\ 0 \\ -\sin \frac{\alpha_M}{2} \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$\Psi_{-3/2}^M = \begin{pmatrix} 0 \\ \cos \frac{\beta_M}{2} \\ 0 \\ -\sin \frac{\beta_M}{2} \end{pmatrix}, \quad (10)$$

где введены обозначения

$$\cos \alpha_M = \frac{\hbar\omega_I - AM - P}{\sqrt{(\hbar\omega_I - AM - P)^2 + 3\eta^2}}, \quad \cos \beta_M = \frac{\hbar\omega_I - AM + P}{\sqrt{(\hbar\omega_I - AM + P)^2 + 3\eta^2}}.$$

Зная волновые функции (10), легко вычислить относительные вероятности РП и ЗП

$$P_{3/2, 3/2} = P_{-1/2, -1/2} = \cos^2 \frac{\alpha_{1/2} - \alpha_{-1/2}}{2}, \quad q_{3/2, -1/2} = \sin^2 \frac{\alpha_{1/2} - \alpha_{-1/2}}{2},$$

$$P_{1/2, 1/2} = P_{-3/2, -3/2} = \cos^2 \frac{\beta_{1/2} - \beta_{-1/2}}{2}, \quad q_{1/2, -3/2} = \sin^2 \frac{\beta_{1/2} - \beta_{-1/2}}{2}. \quad (11)$$

Условиями ДН в данном случае являются

$$|\hbar\omega_I - AM - P| \leq \sqrt{3} |\eta| \quad (12)$$

или

$$|\hbar\omega_I - AM + P| \leq \sqrt{3} |\eta|. \quad (13)$$

При выполнении (12) вероятности  $P_{3/2, 3/2}$ ,  $P_{-1/2, -1/2}$  и  $q_{3/2, -1/2}$ , становятся одного порядка, в то время как  $P_{1/2, 1/2} = P_{-3/2, -3/2} \simeq 1$ , а  $q_{1/2, -3/2} \simeq 0$ . Если же выполнено условие (13), то  $P_{1/2, 1/2} = P_{-3/2, -3/2} \simeq q_{1/2, -3/2}$  и  $P_{3/2, 3/2} = P_{-1/2, -1/2} \simeq 1$ ,  $q_{3/2, -1/2} \simeq 0$ . Частоты ядерных переходов  $\Delta m = 1$ , индуцированных поперечным РЧ полем, равны

$$\epsilon_1^M = \frac{1}{\hbar} |E_{-3/2}^M - E_{-1/2}^M|, \quad \epsilon_2^M = \frac{1}{\hbar} |E_{-1/2}^M - E_{1/2}^M|, \quad \epsilon_3^M = \frac{1}{\hbar} |E_{1/2}^M - E_{3/2}^M|.$$

Сателлитные дыры в неоднородно-уширенной линии ЭПР при выполнении условия ДН (12) будут расположены на расстояниях  $\epsilon_1^+ + \epsilon_2^+$  и  $\epsilon_1^- + \epsilon_2^-$ , а при выполнении условия (13) — на расстояниях  $\epsilon_2^+ + \epsilon_3^+$  и  $\epsilon_2^- + \epsilon_3^-$  от основной дыры, выжигаемой СВЧ импульсом.

Здесь следует отметить, что если в образце осуществляется ситуация, когда константы  $P$  и  $\eta$  имеют близкие значения, то условия (12) и (13) могут удовлетворяться одновременно, так что вероятности всех РП и ЗП (11) окажутся одного порядка и в линии ЭПР будут присутствовать дыры, расположенные как на расстояниях  $\epsilon_1^+ + \epsilon_2^+$  и  $\epsilon_1^- + \epsilon_2^-$ , так и  $\epsilon_2^+ + \epsilon_3^+$  и  $\epsilon_2^- + \epsilon_3^-$  от центрального провала.

5. В электронно-ядерных системах, содержащих квадрупольные ядра, становится возможным наблюдение ДН при насыщении электронного спинового перехода для  $S > 1/2$  в отсутствие магнитного поля. Рассмотрим, например, электронно-ядерную пару с  $S=1$  и  $I=3/2$ , гамильтониан которой в нулевом поле имеет вид

$$\mathcal{H} = D[S^2 - 1/3 S(S+1)] + P[I^2 - 1/3 I(I+1)] + AS^z I^z + \eta(I_x^2 - I_y^2).$$

Здесь первое слагаемое представляет собой член тонкой структуры и внутрикристаллическое электрическое поле предполагается имеющим аксиальную симметрию или ось  $OZ$  совпадает с осью третьего или четвертого порядка симметрии этого поля. В отсутствие магнитного поля условия (12) и (13) вырождаются в одно условие

$$|AM - P| \leq \sqrt{3} |\eta|. \quad (14)$$

Таким образом, при выполнении (14) возможно наблюдение явления ДН, причем дополнительные провалы опять будут расположены на частотных интервалах  $\epsilon_1^+ + \epsilon_2^+$ ,  $\epsilon_1^- + \epsilon_2^-$  и  $\epsilon_2^+ + \epsilon_3^+$ ,  $\epsilon_2^- + \epsilon_3^-$  от центральной дыры.

6. Примерами веществ, где может наблюдаться описанная картина дискретного насыщения ЭПР, могут быть приведены  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , содержащие примеси редкоземельных ионов. Из-за СТВ между примесным центром и ядрами  $\text{Cu}^{65}$ ,  $\text{Cu}^{63}$  или  $\text{Cr}^{53}$  (ядерный спин  $T=3/2$ ) или  $\text{N}^{14}$  (ядерный спин  $I=1$ ) с учетом квадрупольного взаимодействия получают неэквидистантные энергетические уровни электронно-ядерной спиновой системы, описываемые гамильтонианом (1). Частоты ядерных переходов находятся из (3) для  $I=1$  или (9) для  $I=3/2$  и в магнитных полях порядка нескольких килоэрстед при выполнении условия ДН составляют 1—10 МГц. В отсутствие постоянного магнитного поля частоты ядерных переходов определяются константами квадрупольных взаимодействий  $P$  и  $\eta$ , которые связаны с величиной ГЭП и зависят от конкретного образца (искажения решетки, дефекты, неоднородности и т. д.).

В любом случае необходимым условием наблюдения ДН линии ЭПР примесных парамагнитных ионов является превышение величины ядерных расщеплений над однородной шириной линии ЭПР. При этом спутанные дыры не сливаются с центральным провалом и позволяют отчетливо наблюдать картину ДН экспериментально. Глубина спутанных дыр может достигать 50 % от основной дыры.

Таким образом, из экспериментов по ДН и РЧДН наряду с другими параметрами могут быть определены константа квадрупольного взаимодействия  $P$  и параметр асимметрии ГЭП  $\eta$ , что позволит получить дополнительную информацию о лигандных электрических полях и искажениях кристаллической решетки.

Автор благодарит В. А. Ацаркина, Л. Л. Буишвили, М. Д. Звиададзе и Т. И. Санадзе за обсуждения и полезные замечания.

#### Список литературы

- [1] Бекаури П. И., Бериулава Б. Г., Санадзе Т. И., Хаханашвили О. Г. // ЖЭТФ. 1967. Т. 52. № 2. С. 447—458; Phys. Lett. 1967. V. 24A. N 2. P. 156—159.
- [2] Абрамовская Т. А., Бериулава Б. Г., Санадзе Т. И. // ЖЭТФ. 1974. Т. 66. № 2. С. 306—312.
- [3] Санадзе Т. И., Хуцишвили Г. Р. // Сб. «Проблемы магнитного резонанса». М.: Наука, 1978. С. 206—241.
- [4] Санадзе Т. И., Хуцишвили Г. Р. // ЖЭТФ. 1969. Т. 56. № 2. С. 454—461; 1970. Т. 59. № 9. С. 736—761.
- [5] Броер А., Дараселия Д. М. // ЖЭТФ. 1977. Т. 19. № 8. С. 1250—1257; Phys. St. Sol. 1982. V. 109B. N 1. P. 223—231.
- [6] Зарипов М. М., Кожкин А. Л., Мейкляр В. П., Фалин М. Л. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 40. № 8. С. 342—346.
- [7] Abesadze T. Sh., Buishvili L. L., Ingman L. P., Punkkinen M. // Proc. XIX annual. Conf. of the Finish Physical Society, Oulu. (Finland). February, 1985. 719 p.

Тбилисский государственный университет  
Тбилиси

Поступило в Редакцию  
14 февраля 1989 г.  
В окончательной редакции  
31 июля 1989 г.