

УДК 539.143.43

**УГЛОВАЯ ЗАВИСИМОСТЬ
ДИПОЛЬНОГО УШИРЕНИЯ ЛИНИИ ЭПР
В МОНОКРИСТАЛЛАХ,
СОДЕРЖАЩИХ ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ
С АНИЗОТРОПНЫМ g -ТЕНЗОРОМ: Er^{3+} В CaWO_4**

В. В. Куршев, А. М. Райцымринг, К. М. Салихов

С помощью новой импульсной последовательности в электронном спиновом эхе исследована угловая зависимость дипольного уширения линии ЭПР парамагнитных ионов Er^{3+} с сильно анизотропным g -тензором в монокристалле CaWO_4 . Полученная экспериментальная зависимость хорошо согласуется с теоретической.

На примере систем, содержащих магнитные ядра, показаны преимущества новой импульсной последовательности по сравнению с ранее известными методами.

Изучение диполь-дипольного ($D-D$) взаимодействия между парамагнитными центрами (ПЦ) в твердых телах необходимо для выяснения закономерностей спиновой динамики и для развития методов определения пространственного распределения ПЦ в диамагнитных матрицах [1, 2]. $D-D$ взаимодействие между ПЦ уширяет линии ЭПР. Однако экспериментально выделить $D-D$ уширение в магнитно-разбавленных твердых телах довольно трудно, так как в таких системах дипольная ширина линий обычно существенно меньше неоднородной ширины линии ЭПР. Хорошие возможности для выделения вклада $D-D$ взаимодействия в спиновую динамику ПЦ представляет метод электронного спинового эха (ЭСЭ) [3]. Один из механизмов фазовой релаксации в ЭСЭ — мгновенная диффузия — непосредственно связан с $D-D$ взаимодействием в исследуемой системе [4, 5]. До настоящего времени измерения $D-D$ взаимодействия методом ЭСЭ как для выяснения закономерностей спиновой динамики, так и изучения пространственного распределения ПЦ проводили, как правило, на полиориентированных системах с изотропным g -фактором [3, 6, 7]. Существует, однако, обширный класс объектов, например, парамагнитные ионы в различных диамагнитных монокристаллах, характеризующиеся анизотропным g -тензором. Особенностью этих объектов является возможность, меняя ориентацию монокристалла в постоянном магнитном поле, изменять величины $D-D$ взаимодействий в широких (на один-два порядка) пределах при неизменной концентрации парамагнитных ионов.

Самостоятельный интерес представляет также исследование пространственного распределения примесных ионов в диамагнитных матрицах, используемых в качестве рабочего тела твердотельных лазеров и в гетерогенном катализе.

В настоящей работе с помощью метода ЭСЭ измерена угловая зависимость $D-D$ уширения для ПЦ с ярко выраженной анизотропией g -тензора. Результаты эксперимента сопоставлены с теоретическими расчетами. В качестве объекта исследования были выбраны монокристаллы CaWO_4 , допированные ионами Er^{3+} (эффективный спин $1/2$). g -тензор иона обладает аксиальной симметрией, $g_{\perp} = 8.38$, $g_{\parallel} = 1.247$ [8]. Изучение $D-D$ взаи-

модействия между ионами мы проводили методом ЭСЭ. Для того чтобы избежать эффектов, связанных со спиновой диффузией в этих образцах, измерения приходится проводить при довольно малых средних концентрациях Er^{3+} , не больших 10^{17} см^{-3} . Из-за ограниченной чувствительности прибора ЭСЭ [9] традиционные методы выделения Д—Д взаимодействия [4, 5] приводят к существенной ошибке. По этой причине нам пришлось отказаться от традиционных приемов и развить новую методику выделения Д—Д взаимодействия в рамках метода ЭСЭ. Поскольку эта методика в данной работе применяется впервые, мы остановимся на особенностях ее реализации и теории проявления Д—Д взаимодействия в данном варианте ЭСЭ.

1. «2+1»-последовательность — новый вариант метода ЭСЭ для выделения Д—Д взаимодействия между ПЦ

В этом варианте метода используется три импульса. Два из них — первый и третий — формируют сигнал первичного ЭСЭ. Исследуется кинетика изменения амплитуды сигнала первичного ЭСЭ $u(t)$ при изменении временного интервала между первым и вторым импульсами t (рис. 1). Все три импульса имеют одинаковую несущую частоту. Такую последовательность в дальнейшем мы будем называть «2+1», для того чтобы отличить ее от стандартной 3-импульсной последовательности, применяемой для формирования сигнала стимулированного эха.

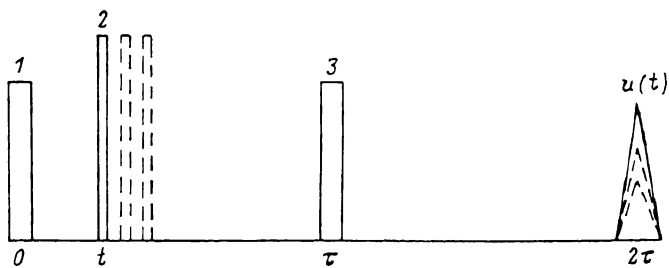


Рис. 1. Схематическое изображение «2+1»-импульсной последовательности.

Сигнал первичного ЭСЭ формируется первым и третьим импульсами, временной интервал между которыми равен τ . Исследуется зависимость амплитуды этого сигнала от временного положения второго импульса. t . Прочие сигналы эха на рисунке не указаны.

Как известно [4, 5, 10, 11], дипольное взаимодействие проявляется в спаде сигнала ЭСЭ как по механизму мгновенной, так и спектральной диффузии. Последний процесс в магнитно-разбавленных твердых телах обусловлен модуляцией Д—Д взаимодействия процессами спин-решеточной релаксации. Однако, понижая температуру измерения и удлиняя время спин-решеточной релаксации, можно реализовать условия, когда процессами спектральной диффузии можно пренебречь. Спектральная диффузия не проявляется в спаде сигнала ЭСЭ, когда $\tau/T_1 \ll 1$, где τ — временной интервал между СВЧ импульсами, формирующими сигнал ЭСЭ, а T_1 — время спин-решеточной релаксации [5]. Для этого случая мы рассмотрим теорию проявления Д—Д взаимодействия в кинетике изменения амплитуды сигнала $u(t)$ в последовательности «2+1».

Согласно развитому ранее подходу [5], теоретический анализ начнем с пары спинов. Спин-гамильтониан пары имеет вид

$$\hat{H} = \hbar\omega_1 \hat{S}_{1z} + \hbar\omega_2 \hat{S}_{2z} + \hbar A(\mathbf{r}_{12}) \hat{S}_{1x} \hat{S}_{2x}, \quad (1)$$

$$A(\mathbf{r}_{12}) = f(g)(1 - 3 \cos^2 \psi) r_{12}^{-3}, \quad \}$$

где r_{12} — расстояние между спинами в паре, ψ — угол между \mathbf{r}_{12} и направлением внешнего магнитного поля H_0 в случае изотропного g -тензора [12], а в случае анизотропного g -тензора [13] между \mathbf{r}_{12} и вектором \mathbf{q} , лежащим

в плоскости, проходящей через вектор внешнего поля \mathbf{H}_0 и ось симметрии. Компоненты вектора q в системе координат главных осей g -тензора (ось z направлена вдоль оси симметрии)

$$q_x = g_{\perp}^2 \sin^2 \theta, \quad q_y = 0, \quad q_z = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta,$$

где θ — угол между \mathbf{H}_0 и осью симметрии [13]. В выражении (1) ω_1 и ω_2 — резонансные частоты первого и второго спинов, $f(g)$ — функция компонент g -тензора; в случае изотропного g -тензора, например, $f(g) = g^2 \beta^2 / \hbar$. Для ПЦ с анизотропным g -тензором вид $f(g)$ найден в [13]. Сигнал спинового эха вычисляется как [14]

$$u(t|r) = \text{Sp} [S_{x\rho}(2\tau)], \quad (2)$$

где $\rho(2\tau)$ — матрица плотности спиновой системы к моменту 2τ , τ — временной интервал между 1-м и 3-м СВЧ импульсами. Кинетическое уравнение для матрицы плотности имеет вид

$$\frac{d\rho}{dt} = -i[\hat{H}, \rho]. \quad (3)$$

Полагая далее, что в момент действия импульса можно пренебречь эволюцией матрицы плотности под действием гамильтониана (1) и опуская промежуточные вычисления, для $u(t|r)$ получим следующее выражение

$$\begin{aligned} u(t|r) \sim & \langle \sin \theta_1^{(1)} c_1^{(2)} s_1^{(3)} \rangle_{g(\omega_1)} \left\langle 1 - 2s_2^{(3)} \sin^2 \frac{A\tau}{2} - 2s_2^{(2)} \left[\sin^2 \frac{At}{2} - \right. \right. \\ & \left. \left. - 2s_3^{(3)} \left(\sin^2 \frac{At}{2} - \sin^2 \frac{A(\tau-1)}{2} + \sin^2 \frac{A\tau}{2} \right) \right] \right\rangle_{g(\omega_2)} + \langle \sin \theta_2^{(1)} c_2^{(2)} s_2^{(3)} \rangle_{g(\omega_2)} \times \\ & \times \left\langle 1 - 2s_1^{(3)} \sin^2 \frac{A\tau}{2} - 2s_1^{(2)} \left[\sin^2 \frac{At}{2} - s_1^{(3)} \left(\sin^2 \frac{At}{2} - \sin^2 \frac{A(\tau-t)}{2} + \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \left. + \sin^2 \frac{A\tau}{2} \right) \right] \right\rangle_{g(\omega_1)}, \quad (4) \end{aligned}$$

где $s_i^{(k)} \equiv \sin^2 \frac{\theta_i^{(k)}}{2}$, $c_i^{(k)} \equiv 1 - s_i^{(k)}$. Верхние индексы в скобках означают номер импульса, а нижние при всех буквенных обозначениях — номер спина. Первое слагаемое в (4) описывает кинетику сигнала ЭСЭ первого спина благодаря дипольному взаимодействию со вторым, второе относится ко второму спину пары. Скобки $\langle \dots \rangle_{g(\omega)}$ обозначают усреднение по форме линии ЭПР исследуемых ПЦ, $\theta^{(k)} = \theta^{(k)}(\omega)$ — угол поворота спинов СВЧ импульсами. В частности, для спинов, зеemannовская частота которых совпадает с несущей частотой СВЧ импульсов (резонансные спины) и ось симметрии g -фактора перпендикулярна \mathbf{H}_1 , $\theta_0^{(k)} = g_{\perp} \beta \hbar^{-1} H_1^{(k)} t_u^{(k)}$, $H_1^{(k)}$ — амплитуда СВЧ импульса, $t_u^{(k)}$ — его длительность. Вычисление $c_i^{(k)}$ и $s_i^{(k)}$ производится согласно работе [5].

В том случае, если пара спинов представлена одинаковыми ПЦ, то $g(\omega_1) = g(\omega_2) = g(\omega)$. Полученные соотношения позволяют найти кинетику сигнала $u(t)$ при любом пространственном расположении спинов. Для случая равномерного объемного распределения, воспользовавшись для усреднения по пространственным реализациям методом Маркова [14], для $u(t)$ получим следующее выражение

$$u(t) \sim \exp \left[-\frac{8\pi^2}{9\sqrt{3}} \left\langle \sin^2 \frac{\varphi}{2} \cos \theta \right\rangle_{g(\omega)} f(g) C t \right]. \quad (5)$$

Это выражение описывает случай, когда ПЦ принадлежат к одной линии, форма которой $g(\omega)$, φ и θ — углы на которые поворачиваются спины вторым и третьим импульсом соответственно, C — концентрация спинов. Как видно из этого выражения, кинетика изменения сигнала $u(t)$ для

«2+1»-импульсной последовательности непосредственно связана со статической дипольной шириной линии Δ ,

$$\Delta \equiv \frac{4\pi^2}{9\sqrt{3}} f(g) C. \quad (6)$$

Поскольку $\left\langle \sin^2 \frac{\varphi}{2} \cos \theta \right\rangle_{g(\omega)}$ может быть как положительной, так и отрицательной величиной, $u(t)$ может как увеличиваться, так и уменьшаться с ростом t в зависимости от длительности и амплитуды СВЧ импульсов и ширины возбуждаемой линии.

Особенности измерения Д—Д взаимодействия при помощи «2+1»-импульсной последовательности были исследованы нами на хорошо изученной модельной системе — атомах Н и D, стабилизированных в замороженных водных растворах серной кислоты. Подробности реализации методики будут описаны ниже, в этом разделе мы остановимся лишь на основных результатах, полученных для данной системы.

Атомы Н и D имеют длинные времена спин-решеточной релаксации

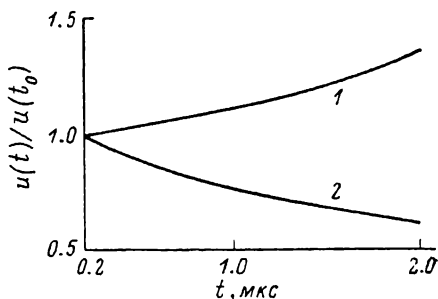


Рис. 2. Кинетика сигнала $u(t)$ атомов Н ($C=7.6 \cdot 10^{17}$ см⁻³) при различных значениях θ_0 и фиксированном $\varphi_0=160^\circ$.

1 — $\theta_0^{(1)} = \theta_0^{(3)} = 120^\circ$, 2 — $\theta_0^{(1)} = \theta_0^{(3)} = 60^\circ$.

[15], $T_1 \gg \tau$, g -фактор этих ПЦ изотропен и совпадает с g -фактором свободного электрона. Измерения кинетик $u(t)$ проводили при 77 К при разных углах θ_0 и φ_0 . Концентрацию атомов Н и D определяли по площади линии спектров ЭПР в условиях, исключающих насыщение сигнала. На рис. 2 приведены кинетики сигнала ЭСЭ $u(t)$ атомов Н для различных значений θ_0 при фиксированном φ_0 . Как видно из рисунка, с изменением t наблюдается как спад сигнала, так и его возрастание в соответствии с соотношением (5). Обработка кинетик позволяет определить скорость изменения сигнала и из нее дипольную ширину линии. Полученные таким образом экспериментальные значения Δ хорошо согласуются с теоретическим выражением (6), что дает основания использовать «2+1»-импульсную последовательность для изучения Д—Д взаимодействий. Отметим также, что в обычной 2-импульсной последовательности ЭСЭ, применявшейся ранее, спад сигнала, обусловленный Д—Д взаимодействием, приходится выделять на фоне дипольного спада, вызванного электрон-ядерным взаимодействием [5]. В «2+1»-импульсной последовательности фоновые релаксационные процессы не вносят вклад в кинетику $u(t)$, поскольку сигнал ЭСЭ наблюдается в фиксированный момент 2τ . В [16] проанализирована также возможность появления модуляционных эффектов за счет электронно-ядерного взаимодействия. Экспериментально показано, что при определенных соотношениях между амплитудами и длительностями СВЧ импульсов модуляционные эффекты могут быть полностью подавлены. По этой причине в модельных системах, например «2+1»-импульсная последовательность позволяет обнаружить Д—Д взаимодействие при концентрациях на полтора порядка меньших, чем обычная двухимпульсная методика.

2. Эксперимент, методика и результаты

Изучение кинетик сигнала первичного ЭСЭ как в обычной 2-импульсной, так и в «2+1»-импульсной последовательности проводили на когерентном спектрометре ЭСЭ [9]. В «2+1»-импульсной последовательности из-

меряли амплитуду первичного эха, которое формировалось двумя СВЧ импульсами, в зависимости от интервала t между первым и дополнительным вторым импульсом (рис. 1). Вторым, дополнительный импульс поступал от независимого СВЧ источника — магнетрона, несущая частота которого совпадала с несущей частотой спектрометра ЭСЭ. СВЧ импульсы от обоих источников вводились в резонатор спектрометра через двойной T -мост. Такая организация «2+1»-импульсной последовательности удобна по двум причинам. Во-первых, удается независимо изменять СВЧ мощность импульсов формирующих сигнал ЭСЭ и дополнительного импульса. Во-вторых, из всевозможных сигналов спинового эха, возникающих под действием трех СВЧ импульсов, когерентным является только исследуемый сигнал, что позволяет детектировать его даже в случае совмещения с другими сигналами ЭСЭ.

Эксперименты проводили при равных длительностях 1-го и 3-го импульсов, формирующих сигнал ЭСЭ. В различных экспериментах дли-

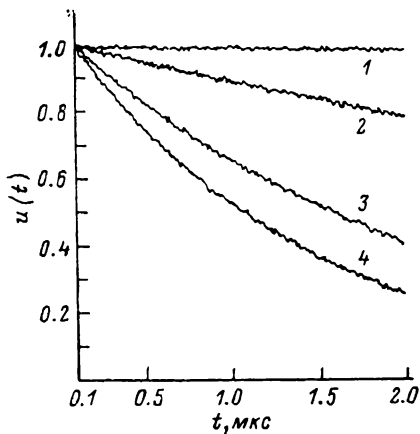


Рис. 3. Кинетика сигнала $u(t)$ ионов Er^{3+} при различных значениях угла θ^0 между осью C и направлением внешнего магнитного поля монокристалла.

1 — 0, 2 — 5, 3 — 15, 4 — 90.

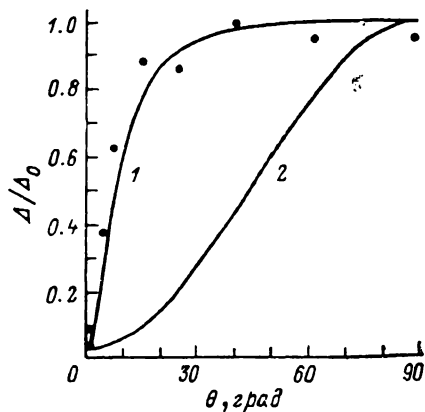


Рис. 4. Угловая зависимость дипольной ширины линии Δ ионов Er^{3+} ($\Delta_0 = 8.5 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$).

Точки — эксперимент. 1 — зависимость $\bar{g}^2 = [g_{\perp}^4 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^4 \cos^2 \theta] / [g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta]$, 2 — зависимость $g_{\phi}^2 = g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta$.

тельности этих импульсов изменяли в пределах 30—70 нс. Длительность дополнительного импульса была постоянной и равной 40 нс. Абсолютное значение H_1 находили из анализа формы сигнала ЭСЭ, как это описано в [3, 17]. Для улучшения отношения сигнал/шум использовали накопление с помощью многоканального анализатора «Nokia LP-4900B». Временной интервал между 1-м и 2-м СВЧ импульсами, в котором проводили измерения, лежал между 0.1 мкс и 3—5 мкс. Верхняя граница временного интервала обусловлена чувствительностью спектрометра, нижняя — суммарной длительностью этих импульсов. Отметим, что в 2-импульсной последовательности начальное время измерения ограничено звоном резонатора и составляет обычно 0.3—0.4 мкс.

Монокристаллы CaWO_4 с номинальным содержанием ионов Er^{3+} 0.005 % были любезно предоставлены нам В. Б. Мимсом (Белл Телефон, Нью-Джерси). Им же был проведен рентгеноструктурный анализ данных монокристаллов. Во всех экспериментах монокристалл ориентировался таким образом, что ось C была перпендикулярна H_1 , изменялся угол между направлением внешнего магнитного поля H_0 и осью C . Все измерения проводили на компоненте спектра ЭПР изотопов с ядерным спином $I=0$. ЭПР спектры регистрировали при 4.2 К. В ходе измерений было выяснено, что ширина линии зависит от ориентации монокристалла. Эта зависимость близка к полученной в [18]. Концентрация ионов Er^{3+} , найденная из ЭПР измерений, составляла $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Эксперименты по ЭСЭ проводили при температуре 3 К. В этих условиях дипольное взаимодействие проявлялось только по механизму мгновенной диффузии, поскольку T_1 ионов Er^{3+} при всех ориентациях было не менее 30 мкс, и условие $\tau/T_1 \ll 1$ выполнялось достаточно хорошо.

Типичные кинетики $u(t)$, измеренные при различных ориентациях монокристалла, приведены на рис. 3. Обработка этих кривых по соотношениям (6) и (5) позволила получить зависимость дипольной ширины линии от ориентации монокристалла. При расчете параметра $\langle \sin^2 \varphi / 2 \cos \theta \rangle_{\varphi(\omega)}$, необходимого для обработки, использовали экспериментальные спектры ЭПР иона. Известно [12], что для ПЦ с анизотропным g -тензором зеемановские частоты определяются $g_{\varphi\theta} = [g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta]^{1/2}$. На первый взгляд могло бы показаться, что Д—Д уширение линий ЭПР должно быть пропорционально величине $g_{\varphi\theta}^2$, как это предполагается в [18]. Однако теоретический анализ [13] показал, что угловая зависимость дипольной ширины должна определяться величиной

$$\bar{g}^2 = [g_{\perp}^4 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^4 \cos^2 \theta] / [g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta]. \quad (7)$$

Анализ полученных в данной работе экспериментальных результатов показывает, что действительно угловая зависимость дипольной ширины описывается (7), а не $g_{\varphi\theta}^2$ (рис. 4). Из данных по спаду сигнала ЭСЭ и используя соотношения (5), (6), концентрация ПЦ в образце была вычислена из формулы

$$\Delta = \frac{4\pi^2}{9\sqrt{3}} \bar{g}^2 \beta^2 \hbar^{-1} C. \quad (8)$$

Найденная концентрация оказалась равной $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Эта величина хорошо согласуется со средней концентрацией, определенной, как упоминалось выше, методом ЭПР ($4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$).

Необходимо подчеркнуть, что величины \bar{g}^2 и $g_{\varphi\theta}^2$ имеют в общем случае совершенно разную угловую зависимость, совпадая лишь в точках $\theta=0$ и $\theta=\pi/2$ (рис. 4). Хотя отличие между \bar{g}^2 и $g_{\varphi\theta}^2$ становится незначительным, когда анизотропия g -тензора сравнительно мала ($g_{\perp}/g_{\parallel} < 2$), для систем с сильно анизотропным g -фактором оно может достигать порядка. Это обстоятельство должно, без сомнения, приниматься во внимание при расчетах дипольного взаимодействия между ПЦ.

В данной работе мы развили новый вариант метода ЭСЭ для определения Д—Д взаимодействия между ПЦ, отличающийся от ранее известного по крайней мере на порядок большей чувствительностью и существенно меньшим мертвым временем. При помощи этого метода экспериментально установлена ориентационная зависимость дипольного взаимодействия между ПЦ для систем с анизотропным g -тензором, хорошо согласующаяся с теоретической [13].

Авторы чрезвычайно признательны В. Б. Мимсу за любезно предоставленные образцы и Л. Б. Боярскому за консультации при проведении низкотемпературных измерений, а также В. А. Ацаркину за полезные дискуссии.

Л и т е р а т у р а

- [1] Ацаркин В. А., Васнева Г. А., Демидов В. В. ЖЭТФ, 1986. Т. 91, № 4 (10), с. 1523—1535.
- [2] Авагян Э. В., Ацаркин В. А., Васнева Г. А. ЖЭТФ, 1983, т. 85, № 5 (11), с. 1790—1800.
- [3] Raitsimring A. M., Salikhov K. M. Bull. of Magn. Res., 1985, vol. 7 (4), p. 184—217.
- [4] Райцимринг А. М., Салихов К. М., Уманский Б. А., Цветков Ю. Д. ФТТ, 1974, т. 16, № 3, с. 756—766.
- [5] Salikhov K. M., Dzuba S. A., Raitsimring A. M. J. Magn. Res., 1981, vol. 42, N 2, p. 255—276.
- [6] Raitsimring A. M., Tregub V. V. Chem. Phys., 1983, vol. 77, N 1, p. 123—130.
- [7] Райцимринг А. М., Салихов К. М., Бычков С. Ф., Цветков Ю. Д. ФТТ, 1975, т. 17, № 2, с. 484—490.

- [8] *Kirton J.* Phys. Rev., 1965, vol. 139, N 6A, p. 1930—1933.
- [9] *Семенов А. Г., Хмелинский В. Е., Жидков В. Д., Щиров М. Д., Дворников Э. В.* Препринт № 3, ИХКНГ СО АН СССР, Новосибирск, 1980.
- [10] *Салихов К. М., Семенов А. Г., Цветков Ю. Д.* Электронное спиновое эхо и его применение. Новосибирск: Наука, 1976. 342 с.
- [11] *Райцимринг А. М., Салихов К. М., Диканов С. А., Цветков Ю. Д.* ФТТ, 1975, т. 17, № 11, с. 3174—3182.
- [12] *Абрагам А., Блунд Б.* Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, т. 1. 651 с.
- [13] *Maryasov A. G., Dziba S. A., Salikhov K. M.* J. Magn. Res., 1982, vol. 50, N 3, p. 432—450.
- [14] *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. М.: ИЛ, 1963. 551 с.
- [15] *Милов А. Д., Салихов К. М., Цветков Ю. Д.* ФТТ, 1972, т. 14, № 8, с. 2211—2215.
- [16] *Куршев В. В., Райцимринг А. М., Асташкин А. В.* Журнал структурной химии, 1988, т. 29, № 1, с. 10—15.
- [17] *Мимс В. Б.* ПТЭ, 1965, № 10, с. 78—85.
- [18] *Куркин И. Н., Шленкин В. И.* ФТТ, 1977, т. 19, с. 3075—3082.

Институт химической кинетики
и горения СО АН СССР
Новосибирск

Поступило в Редакцию
23 апреля 1987 г.
В окончательной редакции
23 июля 1987 г.