

ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕКРАМЕРСОВОГО ИОНА

М.М.Зарипов, А.Л.Конькин, В.П.Мейкляр, М.Л.Фалин

Впервые экспериментально исследовано электронно-ядерное взаимодействие некрамерсового иона Tb^{3+} с ядрами F^- ближайшего окружения в кристаллах флюорита.

Электронно-ядерное взаимодействие (ЭЯВ) парамагнитного иона с окружающими его лигандами в кристаллах (так называемое лигандное или суперсверхтонкое взаимодействие) интенсивно исследуется как экспериментально различными методами: ЭПР, ЯМР, ДЭЯР, РЧДН, так и теоретически. Это особенно относится к элементам группы железа, в меньшей степени к редкоземельным. Данные по ЭЯВ некрамерсовых ионов отсутствуют.

Целью настоящей работы является наблюдение и исследование взаимодействия иона Tb^{3+} ($4f^8, {}^7F_6$) с ядрами ближайшего окружения ионов фтора в кристаллах CaF_2 .

Ион Tb^{3+} во флюорите изоморфно замещает Ca^{2+} и компенсация заряда происходит локально благодаря дополнительному иону F^- , расположенного в междуузлии первой координационной сферы¹. В кристаллическом поле тетрагональной симметрии основной терм 7F_6 расщепляется на семь синглетов и три дублета, где нижними уровнями являются два синглета Γ_{t3} и Γ_{t4} – некрамерсов дублет². ЭПР возможен только в параллельных полях¹.

Экспериментальное исследование проводилось на 3-сантиметровом спектрометре ДЭЯР с высокочастотной модуляцией постоянного магнитного поля $H(f_m = 100$ кГц) при $T =$

$= 6 \div 9$ К. Концентрация Tb^{3+} составляла $\sim 0,005$ вес. %. Оптимальные условия наблюдения для некрамерсовых ионов неизвестны, поэтому был разработан резонатор ДЭЯР, позволяющий в месте расположения образца создавать разные геометрии электромагнитных полей³. Установлено, что интенсивность сигнала ДЭЯР практически не зависит от направления радиочастотной ядерной накачки H_{PC} по отношению к $H_{СВЧ}$ и H . На рис. 1 представлен спектр ДЭЯР первой координационной сферы F_9^- , где цифры (1-4) и (5-8) обозначают принадлежность линий к определенным ионам, фтора.

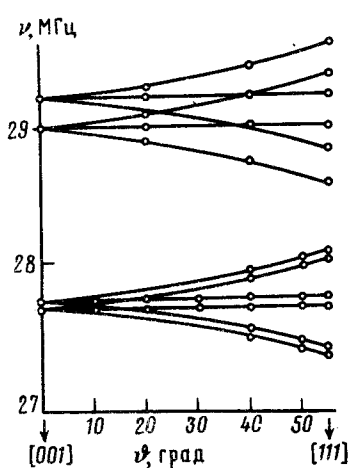
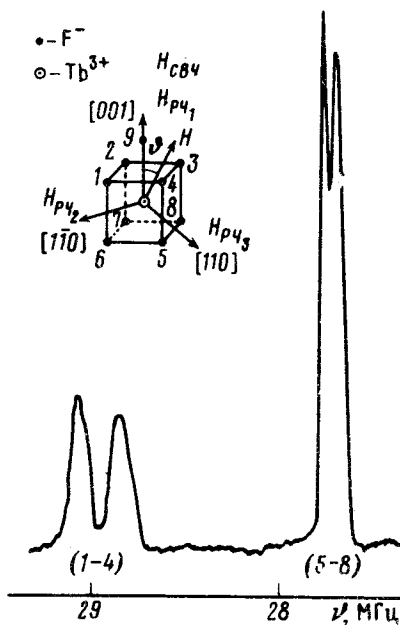


Рис. 2. Угловая зависимость линий ДЭЯР в плоскости (110). $m = -3/2$, $T = 7,3$ К. Точки — эксперимент

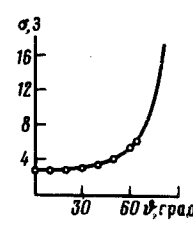


Рис. 3. Угловая зависимость σ . Точки — эксперимент. $T = 16$ К

Рис. 1. Геометрия эксперимента и спектр ДЭЯР Tb^{3+} в CaF_2 при $H \parallel [001]$. $T = 8,2$ К, $m = -3/2$, $H = 65$ Э. На вставке $H_{PC1}, H_{PC2}, H_{PC3}$ — направления H_{PC} , использовавшиеся в эксперименте

Локальная симметрия каждого из восьми ионов F_i^- ($i = 1, \dots, 8$) — C_s , а дополнительного F_9^- — C_{4v} , поэтому тензоры ЭЯВ для F_i^- и F_9^- в системе координат, связанной с центральным ионом (Tb^{3+}), имеют следующую форму:

$$a_i = \begin{pmatrix} a_1 & a_2 & a_4 \\ a_2 & a_1 & a_4 \\ a_5 & a_5 & a_3 \end{pmatrix} \quad a_9 = \begin{pmatrix} a_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & a_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & a_{\parallel} \end{pmatrix}$$

Для некрамерсового иона, когда $g_{\perp} = 0$, тензоры преобразуются к виду:

$$a_i = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ a_5 & a_5 & a_3 \end{pmatrix} \quad a_9 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a_{\parallel} \end{pmatrix}$$

При определении частот ДЭЯР-переходов из-за наличия большой величины сверхтонкого взаимодействия учитывалось квантование электронного спина на эффективное магнитное поле, образованное векторным сложением внешнего и сверхтонкого полей.

$$\nu(F_i^-) = [(a_3 \langle S_z \rangle - \nu_{\perp} \cos \theta)^2 + 2a_5^2 \langle S_z \rangle^2 - 2\sqrt{2}a_5 \langle S_z \rangle \nu_{\perp} \sin \theta + \nu_{\perp}^2 \sin^2 \theta]^{1/2},$$

$$\nu(F_9^-) = [a_{\parallel}^2 \langle S_z \rangle^2 - 2a_{\parallel} \langle S_z \rangle \nu_{\perp} \cos \theta + \nu_{\perp}^2]^{1/2},$$

где $S_{эфф} = \frac{1}{2}$, $I = \frac{3}{2}$, $\langle S_z \rangle = \frac{M(g_{\parallel} \beta A + Am)}{[(g_{\parallel} \beta H + Am)^2 + \Delta^2]^{1/2}} = M \left[1 - \left(\frac{\Delta}{h\nu} \right)^2 \right]^{1/2}$, ν_L — лар-моревская частота F^- , θ — угол между направлением H и осью z комплекса, $g_{\parallel} = 17,8$, $A = 6,27$ ГГц, $\Delta = 5,19$ ГГц¹.

Для идентификации линий ДЭЯР по их принадлежности к определенным F^- снималась угловая зависимость (рис. 2). Следует отметить, что сигнал ДЭЯР от F^-_9 не обнаружен, что, по-видимому, обусловлено отсутствием необходимых условий для его наблюдения. Поэтому величина a_{\parallel} определялась из суперсверхтонкой структуры линий ЭПР. Экспериментальные значения параметров ЭЯВ приведены в таблице, в которой $a_{дип} = g_{\parallel} \beta g_{\text{я}}^F \beta_{\text{я}} / R^3$ и (1-9) — номера F^- .

	(1-4)	(5-8)	9
	МГц		
a_3	32,60 ± 0,15	2,52 ± 0,07	68,5 ± 10,
$a_{дип}$	0	0	65,4
a_5	43,60 ± 0,20	47,36 ± 0,12	—
$a_{дип}$	50,36	50,36	—

Знаки параметров относительны. Как видно из таблицы параметры ЭЯВ для $F^-_{(1-4)}$ и $F^-_{(5-8)}$ разные, что свидетельствует о значительном искажении ближайшего окружения иона Tb^{3+} .

В условиях слабых полей получено точное решение спин-гамильтониана с учетом девяти ближайших ионов фтора. Резонансные поля и интервал между соседними компонентами суперсверхтонкой структуры линии ЭПР (σ) имеют следующий вид:

$$H_{m, K, m_9^F} = \frac{1}{\cos\theta} \left[-(Am + a_{\parallel} m_9^F) + K \sqrt{a_3^2 + 2a_5^2} + \sqrt{(h\nu)^2 - \Delta^2} \right],$$

$$\sigma = \frac{1}{\cos\theta} f(a_{\parallel}, a_3, a_5) = \frac{1}{\cos\theta} \text{const},$$

где $K = \sum_{i=1}^8 I^F$

Используя данные ДЭЯР, интерпретирована суперсверхтонкая структура линий ЭПР Tb^{3+} в CaF_2 . Определен механизм уширения линий ЭПР при отклонении H от z . В основе данного уширения, как видно из выражения для σ , лежит только зависимость σ от угла между H и осью z комплекса. Рис. 3 подтверждает этот механизм.

Авторы благодарны Т.И.Санадзе за предоставленные кристаллы.

Литература

1. Борулава Б.Г., Санадзе Т.И. Сб. "Парамагнитный резонанс", Казань, КГУ, 1960, стр. 11.
2. Антипин А.А., Куркин И.Н., Степанов В.Г., Шекун Л.Я. ФТТ, 1965, 7, 985.
3. Коныкин А.Л., Мейкляр В.П., Фалин М.Л. ПТЭ, 1984, 3, 152.