

ОПТИЧЕСКИ ДЕТЕКТИРОВАННЫЙ ПСЕВДОЯДЕРНЫЙ ЭФФЕКТ ЗЕЕМАНА В ТРИПЛЕТНОМ СОСТОЯНИИ

Р.А. Авармаа, А.П. Суйсалу

В спектре оптически детектированного магнитного резонанса $KCl-PO_2^-$ обнаружено аномально большое расщепление спинового состояния $I = 1/2$ ядра P^{31} в слабых магнитных полях до 500 Э. Расщепление интерпретировано, как псевдоядерный эффект Зеемана, возникающий при взаимодействии ядерных и электронных спинов во втором порядке теории возмущений.

В спектрах ЭПР редкоземельных ионов наблюдались аномалии сверхтонкой структуры, объяснимые как псевдоядерный эффект Зеемана – поправки второго порядка с участием близлежащих возбужденных электронных уровней значительно превышали истинное ядерное зеемановское расщепление, проявляющееся в первом порядке [1].

Аналогичное явление возможно в молекулярном триплетном состоянии, где роль близко расположенных промежуточных уровней играют сами подуровни расщепления в нулевом поле, причем ожидаемый эффект намного ярче, поскольку расстояния между уровнями малы. В

частности, при наличии одного ядра со спином $I = 1/2$ сверхтонкое взаимодействие (СТВ) ядра с электронами в нулевом поле лишь смещает спиновые подуровни, а двукратное кramerсово вырождение снимается во внешнем магнитном поле.

Такая ситуация реализуется в примесном ионе PO_2^- , содержащем ядро P^{31} со спином $I = 1/2$. В качестве объекта использовали монокристалл $\text{KCl} - \text{PO}_2^-$ [2], спектры фосфоресценции которого обладают квазилинейчатой структурой, характерной для легких примесных молекул [3, 4]. Влияние магнитного поля на спиновую подсистему примесного центра изучалось методом оптического детектирования магнитных резонансов (ОДМР), обеспечивающим высокую чувствительность регистрации (см., например, [5]).

Спектры ОДМР измерялись по известной схеме [6] в режиме быстрого прохождения. Источником микроволнового поля служили генераторы качающей частоты P2-11 (1,5 – 2,5 ГГц) и XI-30 (0,2 – 1,5 ГГц), синхронизованные с циклом накопления сигнала в анализаторе LP-4840. Оптическая часть гелиевого криостата помещалась между полюсами электромагнита "Takeda Riken 308".

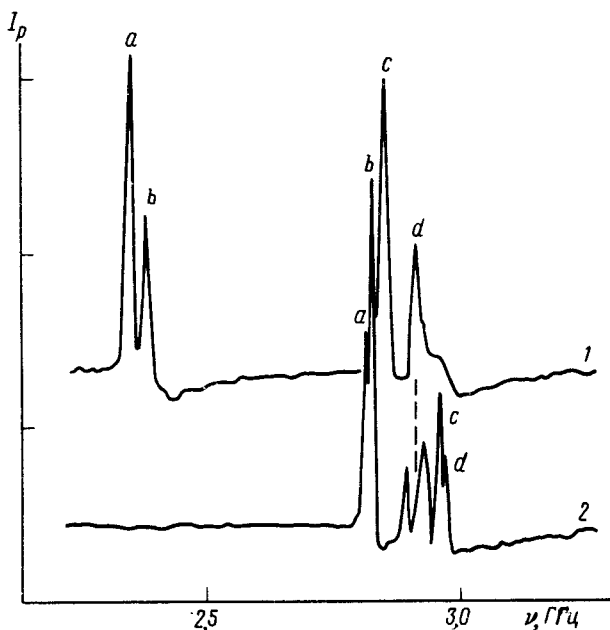


Рис. 1. Спектры ОДМР кристалла $\text{KCl} - \text{PO}_2^-$ в магнитных полях $H = 500 \text{ Э}$ (1) и 100 Э (2) при ориентации $H \parallel \langle 110 \rangle$, $T = 4,2 \text{ К}$

В нулевом поле $\text{KCl} - \text{PO}_2^-$ имеет сильный резонанс ОДМР на частоте 2,93 ГГц [7], соответствующий переходу между подуровнями T_y и T_z триплетного состояния 3B_1 (оси y и z лежат в плоскости молекулы). Нами было обнаружено, что даже в весьма слабых магнитных полях, начиная с $H \approx 20 \text{ Э}$, эта линия расщепляется на ряд компонентов (рис. 1). Часть расщеплений возникает в результате неэквивалентности разных ориентаций примесного иона по отношению к полю. При $H \parallel \langle 110 \rangle$ имеется три неэквивалентных типа центров, для одного из них $H \parallel z$. У этого типа центров частота $T_y - T_z$ -перехода с увеличением H уменьшалась до 400 МГц, чему следовало "антипересечение" уровней (обнаруженное также на органических молекулах [8]). Четырехкомпонент-

ную структуру, состоящую из линий a , b и c , d (рис. 1 и рис. 2) мы интерпретируем, как сверхтонкое расщепление, носящее в слабых полях характер псевдоядерного эффекта Зеемана.

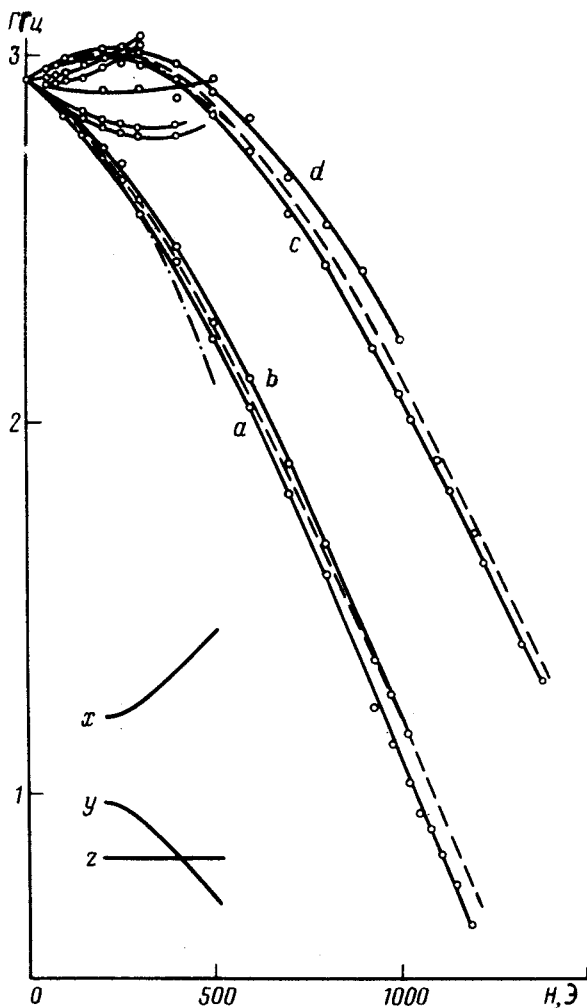


Рис. 2. Зависимость расщепления линии $\gamma - T_2$ — перехода в спектре ОДМР $KCl - PO_2^-$ от напряженности магнитного поля $H \parallel \langle 110 \rangle$. Штриховой линией показана аппроксимация путем диагонализации матрицы (2) при $A_{xx} = 100$, $A_{zz} = 400$, $A_{yy} = 250$ Э (малое расщепление Z^\pm не заметно), штрих-пунктирной — приближение (3); $g = 2$ и $X - Y = 4,6$ ГГц [7]. Внизу — схема уровней для $H \parallel z$ без учета СТВ

Спиновый гамильтониан для триплетного состояния при наличии одного ядра с $I = 1/2$ можно записать в виде

$$\mathcal{H}_s = -(XS_x^2 + YS_y^2 + ZS_z^2) + g\beta HS + SAI + \kappa_N \beta_N HI, \quad (1)$$

где X, Y, Z — нуль-полевые энергии без учета СТВ, β и β_N — электронный и ядерный магнетоны; g -тензор считается изотропным. В качестве базисных функций выберем нуль-полевые состояния: электронные $|x\rangle, |y\rangle, |z\rangle$ и ядерные $|\pm 1/2\rangle$, причем в случае $H \parallel z$ и последнее можно квантовать по направлению z . Тогда 6×6 — матрица элементов \mathcal{H}_s разлагается на две 3×3 — матрицы:

$$|x, \pm \frac{1}{2}\rangle \quad |y, \pm \frac{1}{2}\rangle \quad |z, \mp \frac{1}{2}\rangle$$

$$\left[\begin{array}{ccc} X \pm \frac{1}{2} g_N \beta_N H_z & i(g\beta H_z \pm \frac{1}{2} A_{zz}) & \mp \frac{1}{2} A_{yy} \\ -i(g\beta H_z \pm \frac{1}{2} A_{zz}) & Y \pm \frac{1}{2} g_N \beta_N H_z & \frac{i}{2} A_{xx} \\ \mp \frac{1}{2} A_{yy} & -\frac{i}{2} A_{xx} & Z \mp \frac{1}{2} g_N \beta_N H_z \end{array} \right] \quad (2)$$

С учетом поправок второго порядка получим

$$Y^\pm = Y \pm \frac{1}{2} g_N \beta_N H_z + \frac{(g\beta H_z \pm \frac{1}{2} A_{zz})^2}{Y - X} + \frac{A_{xx}^2}{4(Y - Z)}, \quad (3)$$

и аналогично для X^\pm . Расщепление уровня Y в этом приближении равно

$$\Delta_{\pm}^{(Y)} = \left(g_N \beta_N + 2g\beta \frac{A_{zz}}{Y - X} \right) H_z. \quad (4)$$

Отсюда видно, что поправка второго порядка от СТВ имеет вид, аналогичный ядерному зеемановскому члену, т. е. вызывает псевдоядерное зеемановское расщепление. Как правило, член $g_N \beta_N H_z$ в слабых полях даже можно опускать. Уровень Z расщепляется по СТВ в более высоких порядках, если $A_{xx}, A_{yy} \neq 0$. При неканонических ориентациях \mathbf{I} не квантуется точно по \mathbf{H} , и формулы усложняются. Подобная проблема в приближении сильных полей рассмотрена в [9].

Наблюдаемые для $\text{KCl} - \text{PO}_2$ расщепления прекрасно интерпретируемы в рамках проведенного выше рассмотрения. Ядро P^{31} имеет атомные параметры СТВ $A_{iso}^* = 3640 \text{ Э}$ и $2B^* = 206 \text{ Э}$ [10], позволяющие ожидать значительных расщеплений. Расстояние между дублетами a , b и c , d (рис. 2) соответствует расщеплению Y -уровня на компоненты Y^+ и Y^- , сами дублеты — расщеплению Z -уровня. Экспериментальные точки для центров $H \parallel z$ довольно хорошо описываются собственными значениями Y^\pm и Z^\pm матрицы (2) при значении параметра $A_{zz} = 400 \pm 20 \text{ Э}$; только расщепление Z -уровня превышает ожидаемое, что объяснимо неидеальностью ориентаций. Отметим, что A_{zz} определяет значение H_z , при котором смещение уровня Y^- меняет знак. Изучение ориентационных зависимостей картины расщеплений подтвердило данную интерпретацию и позволило получить величины $A_{xx} \approx 100 \text{ Э}$ и $A_{yy} \approx 250 \text{ Э}$. Недиagonальные элементы A_{xx} и A_{yy} играют при $H \parallel z$ важнейшую роль в области пересечений, вызывая попарное отталкивание (антипересечение) уровней Y^+ , Z^- и Y^- , Z^+ . Измеренная величина отталкивания $V \approx 300 \text{ МГц}$ вполне согласуется с предсказуемой на основе (2), не требуя введения дополнительных возмущений.

Наблюдаемое явление псевдоядерного зеемановского расщепления позволяет изучать СТВ в слабых магнитных полях, что в сочетании

с ОДМР обеспечивает высокую чувствительность при изучении строения примесных молекул.

Авторы благодарны К.К.Ребана за внимание и интерес к работе.

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
13 апреля 1979 г.

Литература

- [1] Б.Блини. Сб. Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах (под ред. Е.А.Турова), М., изд. Мир, 1970, стр. 15.
 - [2] Б.Т.Плаченов, В.П.Авдонин, Г.А.Михальченко, В.М.Смагин. Изв. АН СССР, сер. физ., **30**, 1411, 1966.
 - [3] Р.А.Авармаа. Оптика и спектроскопия, **32**, 959, 1972.
 - [4] К.К.Rebane, L.A.Rebane. Pure. Appl. Chem., **37**, 161, 1974.
 - [5] J.Schmidt. In: Magnetic Resonance and Related Phenomena, Proceedings XIX Congress Ampere, Heidelberg, 1976, p. 105.
 - [6] А.Суйсалу, Р.Авармаа. Изв. АН ЭССР, физ. мат., **27**, 217, 1978.
 - [7] S.J.Hunter, K.W.Hipps, A.H.Francis. Chem. Phys. Lett., **51**, 287, 1977.
 - [8] W.S.Veeman, A.L.J. van der Poel, J.H. van der Waals. Mol. Phys., **29**, 225, 1975.
 - [9] J.A.Mucha, D.W.Pratt. J. Chem. Phys., **66**, 5356, 1977.
 - [10] П.Эткинс, М.Саймонс. Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов, М., изд. Мир, 1970.
-