

Сверхвысокочастотный ЯМР ионов Tm^{3+} в монокристалле этилсульфата тулия в сильных магнитных полях

Д. И. Абубакиров⁺, В. В. Налетов⁺, М. С. Тагиров⁺, Д. А. Таюрский⁺⁺¹⁾, А. Н. Юдин⁺

⁺ Физический факультет, Казанский госуниверситет, 420008 Казань, Россия

⁺⁺ Physics Department, Faculty of Science, Kanazawa University, 920-1192 Kanazawa, Japan

Поступила в редакцию 21 октября 2002 г.

Наблюдены предсказанные ранее резонансные переходы между нижними электронно-ядерными подуровнями основного состояния иона Tm^{3+} в диэлектрическом ван-флековском парамагнетике – монокристалле этилсульфата тулия – на частотах до 700 МГц. Показано, что за счет искажений $4f$ -электронной оболочки редкоземельного иона приложенным магнитным полем возникает полевая зависимость параметров электронно-ядерного взаимодействия.

PACS: 75.10.Dg, 76.30.Kg, 76.60.–k

1. Ван-флековский (ВФ) – или поляризационный – парамагнетизм чаще всего наблюдается в кристаллах, содержащих некрамерсовы редкоземельные (РЗ) ионы, то есть РЗ ионы с четным числом электронов на незаполненных $4f$ -оболочках, где электрическое кристаллическое поле снимает вырождение основного мультиплета $2S+1L_J$, приводя к типичным расщеплениям шарковской структуры порядка $10 \div 100 \text{ см}^{-1}$. Основное электронное состояние в этом случае является синглетом или немагнитным дублетом, так что все магнитные свойства ван-флековских парамагнетиков обусловлены эффектом Зеемана, который обычно может быть рассчитан по теории возмущений (второй порядок) [1, 2]. Однако в достаточно сильных магнитных полях ($H > 20 \text{ кЭ}$) условия применимости теории возмущений нарушаются и появляется ряд новых физических эффектов [3]. Среди них можно упомянуть индуцированные магнитным полем структурные фазовые переходы в диэлектрических ВФ парамагнетиках $TmPO_4$ [4] и $LiTmF_4$ [5] и появление связанных $4f$ -электрон-фононных возбуждений в кристаллах этилсульфата тулия $Tm(C_2H_5SO_4)_2 \cdot 9H_2O$ (TmES) [6]. Сильные магнитные поля приводят также к появлению связанных $4f$ -электронно-ядерных состояний в диэлектрических ВФ парамагнетиках [3, 7]. Следует отметить, что в кристаллах TmES частоты переходов между электронно-ядерными подуровнями основного синглета лежат практически в X -диапазоне частот ЭПР, в то время как вероятности перехода индуцируются матричными элементами ядерных спиновых операторов. С этой точки зрения, в сильных магнит-

ных полях можно говорить о “сверхвысокочастотном” ядерном магнитном резонансе (ЯМР) в отличие от “усиленного” ЯМР в умеренных магнитных полях [2]. Целью настоящей работы является наблюдение и изучение особенностей сверхвысокочастотного ЯМР ионов Tm^{3+} в монокристалле TmES в магнитных полях до 3 Тл.

2. Теоретические исследования влияния сильных магнитных полей на свойства иона Tm^{3+} в монокристалле TmES [3] базировались на диагонализации гамильтониана изолированного ВФ иона (при этом, конечно, пренебрегалось спин-спиновыми взаимодействиями между ионами, что является достаточно хорошим приближением для этилсульфатов, расстояние между РЗ ионами в которых около 7 \AA):

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{cr} + \mathcal{H}_{eZ} + \mathcal{H}_{nZ} + \mathcal{H}_{hf}, \quad (1)$$

где гамильтониан кристаллического электрического поля в общепринятых обозначениях [8]

$$\mathcal{H}_{cr} = \alpha B_{20} O_2^0 + \beta B_{40} O_4^0 + \gamma (B_{60} O_6^0 + B_{66} O_6^6). \quad (2)$$

Зеемановское взаимодействие $4f$ -электронной оболочки, ядерное зеемановское взаимодействие и сверхтонкое взаимодействие с константой A_{hf} имеют обычный вид:

$$\mathcal{H}_{eZ} = gJ\mu_B \mathbf{HJ}, \quad \mathcal{H}_{nZ} = -\gamma_I \hbar \mathbf{HI}, \quad \mathcal{H}_{hf} = A_{hf} \mathbf{JI}. \quad (3)$$

В результате вычислений были получены волновые функции электронно-ядерных состояний, частоты переходов и магнитный момент иона Tm^{3+} в зависимости от величины и направления приложенного магнитного поля. Дальнейшее развитие теории требовало экспериментальных подтверждений полученных зависимостей. Прежде всего необходимы были

¹⁾ e-mail: dtayursk@mi.ru

наблюдения переходов между электронно-ядерными подуровнями основного состояния.

3. Для измерения спектров ЯМР ^{169}Tm в монокристалле $TmES$ в диапазоне частот от 18 до 700 МГц при температуре 4.2 К использовался собранный в лаборатории стационарный спектрометр мостового типа с согласованным резонансным контуром. Постоянное и поперечное ему радиочастотное магнитное поле было ориентировано в плоскости, перпендикулярной кристаллографической оси c . Для исключения влияния размагничивающего поля образец брался в форме сферы диаметром 4 мм. Частота переходов фиксировалась по минимуму сигнала поглощения при протяжке амплитудно-модулированного магнитного поля. Наблюдаемая ширина спектра монотонно возрастала при увеличении статического поля и при 30 кЭ составила приблизительно 50 кЭ. Калибровка отношения величины магнитного поля к току через соленоид проводилась по сигналу ЭПР от образца ДФПГ, помещенного в непосредственной близости к исследуемому образцу.

Сигнал ЯМР ^{169}Tm в $TmES$ на частоте 495 МГц приведен на рис.1. Результаты полученной полевой зависимости частот переходов между электронно-

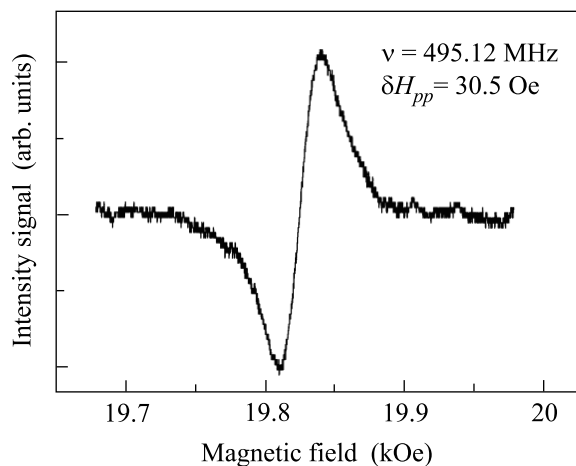


Рис.1. Производная сигнала поглощения ЯМР ^{169}Tm в $TmES$. Указаны частота приложенного радиочастотного магнитного поля и ширина “peak-to-peak”. Магнитное поле ориентировано перпендикулярно оси симметрии кристалла c , температура 4.2 К

ядерными подуровнями основного синглета иона Tm^{3+} в монокристалле $TmES$ при температуре жидкого гелия представлены на рис.2 (точки). Отметим сразу, что наблюдаемая зависимость частот переходов не совпадает с рассчитанной в [3, 7] зависимостью (рис.2, штрих-пунктирная линия), где в целях

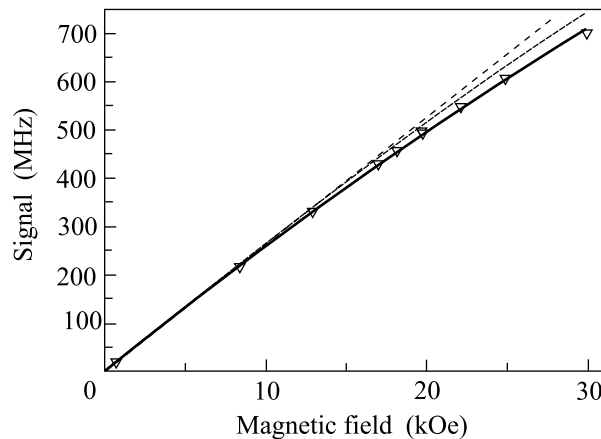


Рис.2. Полевая зависимость частот переходов между электронно-ядерными подуровнями основного состояния иона Tm^{3+} в $TmES$ при температуре жидкого гелия: ∇ – экспериментальные точки, пунктирная линия – результаты теории усиленного ЯМР в рамках метода возмущений [2], штрих-пунктирная линия – уточненные расчеты из [3, 7] для сильных магнитных полей без учета изменения в параметрах сверхтонкого взаимодействия, сплошная линия – результаты теоретических расчетов в данной статье (см. объяснения в тексте)

более ясного изложения тех изменений, которые вносят в свойства электронно-ядерной спиновой системы диэлектрических ВФ парамагнетиков сильные магнитные поля, было пренебрежено изменениями сверхтонкого поля на ядре за счет искажений электронной оболочки и перераспределения электронной плотности. Таким образом, мы приходим к заключению, что магнитные поля выше 2 Тл весьма существенно искажают незаполненную $4f$ -электронную оболочку РЗ иона, и в расчетах нельзя пренебрегать соответствующими изменениями в сверхтонком магнитном поле на ядре.

4. Обычная схема рассмотрения эффектов сверхтонкого взаимодействия применительно к случаю РЗ элементов (так как ядерный спин ^{169}Tm равен $I = 1/2$, мы не рассматриваем здесь квадрупольные эффекты) заключается в следующем (см., например, [8]). Магнитное поле, создаваемое на ядре электронами $4f$ -оболочки с орбитальными моментами \mathbf{l}_i и спинами \mathbf{s}_i

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{4f} &= -2\mu_B \sum_{i \in 4f} \{r_i^{-3} [\mathbf{l}_i - \mathbf{s}_i + 3\mathbf{r}_i(\mathbf{r}_i \mathbf{s}_i)/r_i^2]\} = \\ &= -2\mu_B \langle r_i^{-3} \rangle \mathbf{N} \end{aligned} \quad (4)$$

может быть в пределах основного мультиплета $^{2S+1}L_J$, где полный угловой момент \mathbf{J} является “хорошим” квантовым числом, представлено в виде

$$\mathbf{H}_{4f} = -2\mu_B \langle r_i^{-3} \rangle \langle J \| N \| J \rangle \mathbf{J}, \quad (5)$$

где приведенные матричные элементы $\langle J \| N \| J \rangle$ могут быть легко протабулированы для различных электронных конфигураций $4f^n$ [8]. В итоге гамильтониан сверхтонкого взаимодействия может быть записан как

$$\mathcal{H}_{hf} = 2\mu_B \gamma_I \hbar \langle r_i^{-3} \rangle (\mathbf{N}\mathbf{I}) = A_{hf} (\mathbf{J}\mathbf{I}). \quad (6)$$

Когда РЗ ион находится в кристалле, кристаллическое электрическое поле, понижая вращательную симметрию свободного атома и искажая электронные оболочки, вносит изменения в магнитное сверхтонкое взаимодействие [11], и в параметре сверхтонкого взаимодействия A_{hf} появляется анизотропия, отражающая симметрию локального окружения РЗ иона. Поэтому формула (6) заменяется выражением

$$\mathcal{H}_{hf} = (\mathbf{J}\tilde{A}\mathbf{I}). \quad (7)$$

Для этилсульфатов РЗ ионов с магнитным основным состоянием полученные из экспериментальных измерений сверхтонкой структуры линии парамагнитного резонанса главные значения тензора сверхтонкого взаимодействия \tilde{A} могут отличаться более, чем в 10 раз [8]. Для ВФ ионов, то есть ионов с немагнитным основным состоянием, каковым является ион Tm^{3+} в TmES , парамагнитный резонанс ненаблюдаем и значения тензора сверхтонкого взаимодействия можно оценить только косвенным образом. А именно, методом усиленного ЯМР измерить в умеренных магнитных полях так называемый парамагнитный сдвиг [2], который анизотропен и величина которого зависит как от величины сверхтонкого взаимодействия, так и от степени смешивания волновых функций штарковских уровней за счет электронного зеемановского взаимодействия, а затем провести численные расчеты, используя явный вид волновых функций ВФ иона в кристаллическом поле. Проведенные нами таким образом оценки по данным работ [9] дали следующие главные значения тензора сверхтонкого взаимодействия для иона Tm^{3+} в аксиально-симметричном кристаллическом поле в TmES [10]: $A_{\parallel} \approx -241$ МГц и $A_{\perp} \approx -388$ МГц (оценка A_{hf} для свободного трехвалентного иона Tm^{3+} из измерений Tm и Tm^{2+} дала -393.5 МГц [8]). Отметим здесь сразу, что теория усиленного ЯМР в умеренных магнитных полях [2], разработанная в рамках теории возмущений, предсказывает не зависящие от магнитного поля компоненты тензора парамагнитного сдвига, что соответствует пунктирной линии на рис.2. Видно, что все экспериментальные точки лежат систематически ниже этой прямой в области сильных магнитных полей,

что приводит к необходимости анализа влияния сильных магнитных полей на электронно-ядерное взаимодействие в ВФ парамагнетиках.

5. Достаточно сильное магнитное поле, зеемановская энергия РЗ иона в котором сравнима с энергиями штарковского расщепления основного мультиплета, приводит к дальнейшему понижению симметрии локального окружения. Включение такого магнитного поля может рассматриваться как появление в гамильтониане кристаллического поля низкосимметричного слагаемого, величина которого зависит от напряженности магнитного поля. Таким образом, становится понятным, что в достаточно сильных магнитных полях сверхтонкое взаимодействие должно изменяться. Причиной же подобного изменения является, прежде всего, существенное изменение угловой зависимости $4f$ -электронной плотности. Действительно, радиальные искажения самих параметров кристаллического поля (B_2^0 и B_4^0 в (2)), имеющих порядок десятков и сотен см^{-1} , дают вклад в изменение среднего значения $\langle r_i^{-3} \rangle$, не превышающий одного процента [11]. Магнитные поля в рассматриваемом нами диапазоне соответствуют зеемановским энергиям порядка нескольких см^{-1} .

Для иллюстрации вышеизложенного нами были рассчитаны $4f$ -электронные волновые функции иона Tm^{3+} в основном состоянии в кристалле TmES в различных магнитных полях. На рис.3 представлены уг-

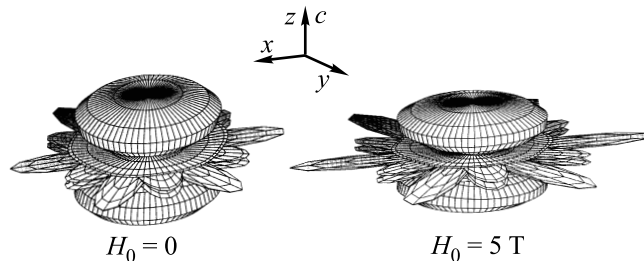


Рис.3. Угловые зависимости $4f$ -электронной плотности в кристаллическом электрическом поле в TmES в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле 5 Тл, направленном в плоскости симметрии кристалла

ловые зависимости $4f$ -электронной плотности в кристаллическом электрическом поле в TmES во внешнем магнитном поле 5 Тл направленном в плоскости симметрии кристалла вдоль оси x . Отчетливо прослеживается нарушение симметрии в кристаллографической плоскости между направлениями x и y . Естественно, такое перераспределение электронной плотности должно отразиться на направлении и значении сверхтонкого магнитного поля на ядре \mathbf{H}_{hf} . Кроме

того, возникновение анизотропии электронной плотности в плоскости xu , перпендикулярной кристаллографической оси c , возможно, приводит к некоторому развороту ближайшего окружения ВФ иона и, как следствие, к нарушению эквивалентности двух ионов Tm^{3+} в элементарной ячейке в кристалле этилсульфата тулия, что проявляется в спектре связанных $4f$ -электрон-фононных возбуждений в $TmES$ [3, 6].

Таким образом, задача о расчете частот переходов между электронно-ядерными подуровнями основного состояния ВФ иона в сильных магнитных полях должна решаться самосогласованным образом с учетом вносимых внешним магнитным полем искажений в $4f$ -электронную оболочку [10]. Результаты таких расчетов представлены на рис.2 сплошной линией. Отметим здесь также, что, поскольку сверхтонкое поле на ядре определяется наведенным за счет внешнего магнитного поля магнитным моментом $4f$ -электронной оболочки, который в принципе зависит от температуры, то возможно наблюдение и температурной зависимости частот перехода между электронно-ядерными подуровнями основного состояния [10]. Однако для экспериментальной проверки подобной зависимости требуется существенное изменение экспериментальной установки.

6. В заключение резюмируем основные результаты работы. С помощью специально созданного экспериментального оборудования наблюден сигнал сверхвысокочастотного ЯМР ^{169}Tm в монокристалле диэлектрического ВФ парамагнетика – этилсульфата тулия – в диапазоне частот от 18 до 700 МГц в магнитных полях до 3 Тл при гелиевой температуре. Резонансный сигнал наблюдается за счет переходов между электронно-ядерными подуровнями основного состояния иона Tm^{3+} . Полученная полевая зависимость частот перехода свидетельствует о влиянии приложенного магнитного поля на параметры сверх-

тонкого взаимодействия. Предложенный теоретический метод расчета дает удовлетворительное согласие с экспериментом.

Авторы благодарны А. В. Егорову (Казанский госуниверситет) за полезные консультации при подготовке эксперимента, проф. М. М. Зарипову (Казанский госуниверситет) за постоянное внимание к работе и проф. Х. Сузуки (Университет г. Канавава, Япония) за обсуждение результатов. Работа выполнена при поддержке научно-образовательного центра CRDF (REC-007) и Nederlandse Organisatie voor Wetenschappelijk Onderzoek (NWO).

1. J. H. Van Vleck and A. Frank, Phys. Rev. **34**, 1494 (1929).
2. Л. К. Аминов, М. А. Теплов, УФН **147**, 49 (1985); L. K. Aminov and M. A. Teplov, Sov. Sci. Rev. Sect. **A14**, 1 (1990).
3. М. С. Тагиров, Д. А. Таюрский, ФНТ **28**, 211 (2002).
4. Б. Г. Вехтер, А. З. Казей, М. Д. Каплан и др., Письма в ЖЭТФ **54**, 575 (1991).
5. А. В. Клочков, В. В. Налетов, И. Р. Мухамедшин и др., Письма в ЖЭТФ **66**, 247 (1997).
6. Д. А. Таюрский, М. С. Тагиров, Письма в ЖЭТФ **67**, 983 (1998).
7. D. A. Tayurskii, M. S. Tagirov, and H. Suzuki, Physica **B284-288**, 1686 (2000).
8. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, М.: Мир, т.1 (1972), т.2 (1973).
9. Р. Ю. Абдулсабиров, И. С. Конов, С. Л. Кораблева и др., ЖЭТФ **76**, 1023 (1979); B. Bleaney, Proc. Roy. Soc. **A370**, 313 (1980).
10. D. A. Tayurskii and H. Suzuki, J. Phys.: Cond. Matt., to be published.
11. R. E. Watson and A. J. Freeman, Phys. Rev. **133**, A1571 (1964).