

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mahan G. «Phys. Rev.», 1967, 163, N 3, 612.
2. Nozières P., Dominicus C. de. «Phys. Rev.», 1969, 178, N 3, 1097.
3. Живописцев Ф. А., Комас Ф. Э. «Вестн. Моск. ун-та. Физ., астрон.», 1978, 19, № 6, 23.
4. Langreth D. «Phys. Rev.», 1970, B1, N 2, 471.
5. Живописцев Ф. А., Комас Ф. Э. «Вестн. Моск. ун-та. Физ., астрон.», 1979, 20, № 2, 25.
6. Mahan G. «Phys. Rev.», 1975, B11, N 12, 4814.

НИИЯФ

Поступила в редакцию
22.07.77

УДК 539.28

А. И. ТЕРЕНТЬЕВСКИЙ, В. Н. ЛАЗУКИН

РАСЧЕТ ЭПР-СПЕКТРОВ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЯ С ТОЧНОСТЬЮ ДО ВЕЛИЧИН ВТОРОГО ПОРЯДКА (II)

В предыдущей работе [2] получены диагонализированные спин-гамильтонианы, позволяющие описывать практически все экспериментально наблюдаемые угловые спектры ЭПР.

Использование формализма спин-гамильтониана не совсем точно учитывает реальную ситуацию, в которой находится примесный ион. Тем не менее многие результаты теоретического анализа, основанного на указанном формализме, носят достаточно общий характер и являются не только полезными, но порой единственно возможными способами описания экспериментальных результатов и понимания их смысла.

Элемент неточности возникает и при использовании теории возмущения для численного решения спин-гамильтонианов. И тем не менее в большинстве случаев хорошее совпадение теории с результатами экспериментов получается при вычислении собственных значений с точностью до поправок второго порядка. Именно с такой точностью и вычислены собственные значения спин-гамильтонианов, полученных в предыдущей работе [2]. Последнее обстоятельство позволяет, в свою очередь, получить аналитические выражения, пригодные для непосредственного описания результатов угловых ЭПР-экспериментов как разрешенных, так и запрещенных спектров ионов группы железа в производных решетках.

§ 1. Собственные значения спин-гамильтониана. Задачу нахождения собственных значений спин-гамильтониана для различных видов симметрии (см. формулы (10), (12), (14), (16), (18) в [2]) будем решать исходя из неравенства

$$g\beta HM \gg \Sigma B_L^M O_L^M, \quad (1)$$

поскольку в этом случае применима теория возмущений. Полное значение энергии в спиновых переменных запишется в виде суммы [1]

$$E_M = E_M^{(0)} + E_M^{(1)} + E_M^{(2)} + \dots \quad (2)$$

В подавляющем большинстве случаев необходимой точности величины E_M можно достигнуть, ограничиваясь поправкой 2-го порядка. Члены

суммы (2) запишутся [1]:

$$\begin{aligned} E_M^{(0)} &= g \beta H M, \\ E_M^{(1)} &= \langle M | V_{\text{кр}} | M \rangle, \\ E_M^{(2)} &= \sum_{M'} \frac{[\langle M' | V_{\text{кр}} | M \rangle]^2}{E_M^{(0)} - E_{M'}^{(0)}}. \end{aligned} \quad (3)$$

Выражения (10), (12), (14), (16), (18) в [2] комбинируются в виде суммы членов:

$$[a O_2^0 + b O_2^1 + c O_2^2], \quad (4)$$

$$[a O_4^0 + b O_4^1 + c O_4^2 + d O_4^3 + f O_4^4] \quad (5)$$

с соответствующими угловыми коэффициентами, выписанными под соответствующими выражениями (11), (13), (15), (17), (19) в [2].

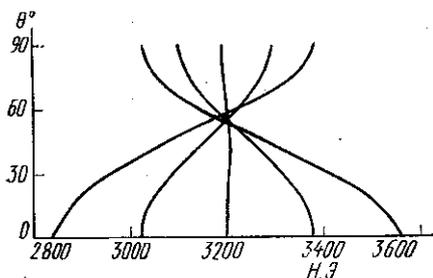


Рис. 1. $B_2^0 = 30 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$;
 $B_4^4 = 0,1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$;
 $H_0 = 3200 \text{ Э}$.

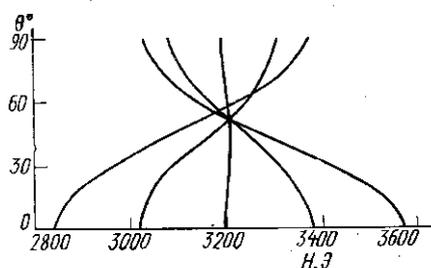


Рис. 2. $B_2^0 = 30 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$;
 $B_4^4 = 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$;
 $H_0 = 3200 \text{ Э}$.

Пользуясь табл. 1 [2], легко получить поправку первого порядка для членов (4) и (5) в явном виде

$$E_M^{(1)} = a_1 \left[M^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] E_2^0, \quad (6)$$

$$E_M^{(1)} = a [35 M^4 - \{30 S(S+1) - 25\} M^2 + 3 S^2 (S+1)^2 - 6 S(S+1)] B_4^0. \quad (7)$$

Поправка второго порядка для (4) запишется:

$$E_M^{(2)} = \frac{(B_2^0)^2}{g \beta H_0} [2M(A_1 c_1^2 - B_1 b_1^2) - 4M^3(c_1^2 - 4b_1^2)], \quad (8)$$

где

$$A_1 = 2S(S+1) - 1; \quad B_1 = 4S(S+1) - 1,$$

a_1, b_1, c_1 — угловые коэффициенты, выписанные ранее.

И, наконец, поправка второго порядка для (5) запишется:

$$\begin{aligned} E_M^{(2)} &= \frac{(B_4^0)^2}{g \beta H_0} \{M[Af^2 - Bd^2 + Cc^2 - Db^2] - M^3[Ef^2 - Fd^2 + Gc^2 - Hb^2] + \\ &+ M^5[Kf^2 - Ld^2 + Mc^2 - Nb^2] - 8M^7[f^2 - 4d^2 + 196c^2 + 196b^2]\}, \quad (9) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
 A &= 8S^3(S+1)^3 - 100S^2(S+1)^2 + 264S(S+1) - 72, \\
 B &= 8S^3(S+1)^3 - 118S^2(S+1)^2 + 312S(S+1) - 72, \\
 C &= 128S^3(S+1)^3 - 1528S^2(S+1)^2 + 3456S(S+1) - 648, \\
 D &= 72S^3(S+1)^3 - 390S^2(S+1)^2 + 528S(S+1) - 72, \\
 E &= 24S^2(S+1)^2 - 288S(S+1) + 452, \\
 F &= 48S^2(S+1)^2 - 516S(S+1) + 658, \\
 G &= 1248S^2(S+1)^2 - 9696S(S+1) + 8912, \\
 H &= 816S^2(S+1)^2 - 3012S(S+1) + 1682, \\
 K &= 24S(S+1) - 188, \\
 L &= 72S(S+1) - 438, \\
 M &= 2688S(S+1) - 10472, \\
 N &= 2184S(S+1) - 3878.
 \end{aligned}$$

В явном виде угловые коэффициенты соответствующих симметрий даны уравнениями (11), (13), (15), (17), (19) в [2].

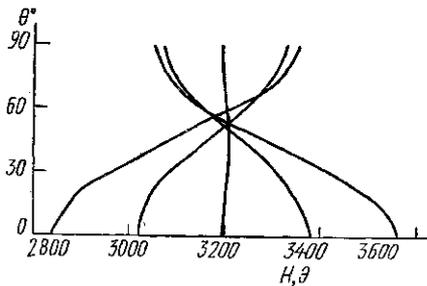


Рис. 3. $B_2^0 = 30 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$;
 $B_4^4 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$;
 $H_0 = 3200 \text{ Э}$.

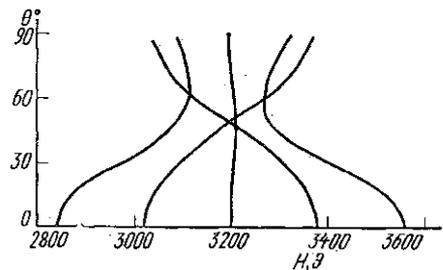


Рис. 4. $B_2^0 = 30 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$;
 $B_4^4 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$;
 $H_0 = 3200 \text{ Э}$.

§ 2. Тонкое расщепление спиновых уровней. В § 5 [2] найдены энергетические уровни спиновых систем в магнитном поле H для разных кристаллических симметрий. В § 1 получены поправки первого и второго порядков (6), (9), позволяющие находить численные решения (10), (12), (14), (16), (18) в [2].

В эксперименте в спиновой системе при определенных условиях реализуются переходы между уровнями, индуцированные СВЧ-полем. Теоретическое описание экспериментально наблюдаемых переходов нетрудно получить с помощью выражений (10), (12), (14), (16), (18) [2], (6)–(9) (настоящая работа) и правила отбора по магнитному квантовому числу M :

$$\Delta M = R, \quad (10)$$

где R может принимать только целочисленные значения.

Кубическая система

$$H_M R = H_0 - B_4^0 R [W - X] a - \frac{(B_4^0)^2}{H_0} R \{ [Af^2 - Bd^2 + Cc^2 - Db^2] - \\ - [Ef^2 - Fd^2 + Gc^2 - Hb^2] Q + [Kf^2 - Ld^2 + Mc^2 - Nb^2] T - \\ - 8 [f^2 - 4d^2 + 196c^2 - 196b^2] V \}, \quad (11)$$

где

$$W = 35 [4M^3 - 6M^2R + 4MR^2 - R^3],$$

$$X = [30S(S+1) - 25] (2M - R),$$

$$Q = [3M^2 - 3MR + R^2],$$

$$T = [5M^4 - 10M^3R + 10M^2R^2 - 5MR^3 + R^4],$$

$$V = [7M^6 - 21M^5R + 35M^4R^2 - 35M^3R^3 + 21M^2R^4 - 7MR^5 + R^6].$$

Для величин H_0 и B_4^0 выполняются соотношения

$$H_0 = \frac{h \nu_0}{g \beta}, \quad B_4^0 = \frac{B_4^0}{g \beta}. \quad (12)$$

Числители правых сторон соотношений (12) выражаются в обратных сантиметрах, значения слева — в эрстедах.

Гексагональная система

В целях удобства записи последующих формул величину в (11), заключенную в фигурные скобки, обозначим какой-либо буквой, например J .

$$J = \{ [Af^2 - Bd^2 + Cc^2 - Db^2] - \\ - [Ef^2 - Fd^2 + Gc^2 - Hb^2] Q + \\ + [Kf^2 - Ld^2 + Mc^2 - Nb^2] T - \\ - 8 [f^2 - 4d^2 + 196c^2 - 196b^2] V \}. \quad (13)$$

Эта величина J входит в ряд последующих формул, при этом следует помнить, что вместо угловых коэффициентов b, c, d, f (см. [2], (10)], используемых в кубической симметрии, реализуются в зависимости от характера симметрии угловые коэффициенты, выписанные под формулами (10), (12), (14), (16), (18) [2]. С учетом вышесказанного гексагональный спектр описывается выражением

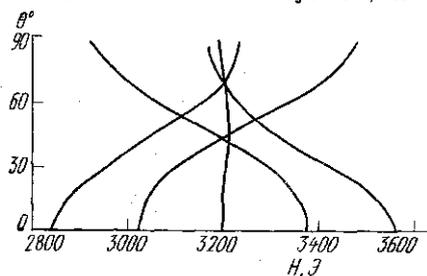


Рис. 5. $B_2^0 = 30 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$;
 $B_4^0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$;
 $H_0 = 3200 \text{ Э}$.

$$H_M R = H_0 - E_2^0 R X_1 a_1 - \frac{2(B_2^0)^2}{H_0} P R - \\ - B_4^0 R [W - X] a^1 - \frac{(B_4^0)^2}{H_0} R J, \quad (14)$$

где

$$X = (2M - R),$$

$$P = [(A_1 c^2 - B_1 b^2) - 2(c_1^2 - 4b_1^2) Q].$$

Таблица 1

Поправки второго порядка для $S = 3/2$

Симметрия	M	θ°						
		0	15	30	45	60	75	90
Кубическая	3/2, -1/2 1/2	0,10	-153,50	-154,20	0	-154,20	-153,50	0
		0,08	-153,60	-153,70	0	-153,70	-153,60	0
Гексагональная	3/2, -1/2 1/2	0	-159,60	-194,80	-12,80	-60,80	-82,20	0
		0	-159,70	-194,80	-12,80	-60,80	-82,20	0
Тетрагональная	3/2, -1/2 1/2	-0	-0,08	-0,15	-0,53	-0,87	-0,47	0
		-0	-0,01	-0,10	-0,51	-0,86	-0,44	0
Тригональная	3/2, -1/2 1/2	0	-0,18	-0,07	-0,24	-0,08	-0,35	101,85
		0	-0,02	-0,12	-0,43	-0,08	-0,20	51,53
Ромбическая	3/2, -1/2 1/2	0	-3,30	-5,12	-0,32	-7,68	-6,99	0
		0	-3,28	-2,40	-0,51	-7,75	-6,41	0

Таблица 2

Поправки второго порядка для $S = 2$

Симметрия	M	θ°						
		0	15	30	45	60	75	90
Кубическая	2, -1 1,0	900,0	-375,0	-1135,6	-620,0	-1135,6	-375	900
		0	589,80	1489,0	1800,0	1489,0	589,80	0
Гексагональная	2, -1 1,0	0	-1184,06	-1987,39	-1114,28	827,84	8207,29	11306,70
		0	500	1082,21	946,54	729,92	804,79	560,28
Тетрагональная	2, -1 1,0	36,0	8,74	17,93	0,33	-12,56	-13,34	-10,75
		0	2,47	11,64	20,70	24,09	20,71	17,94
Тригональная	2, -1 1,0	0,12	-1,57	-0,78	109,47	0,76	-2,11	-156071,37
		3,0	3,02	2,67	17,48	0,96	2,12	141,16
Ромбическая	2, -1 1,0	-45,0	-44,4	-33,55	11,71	-31,5	-26,69	14,84
		72,0	61,30	25,37	11,65	23,01	24,73	17,96

Таблица 3

Поправки второго порядка для $S = 5/2$

Симметрия	М	θ°						
		0	15	30	45	60	75	90
Кубическая	$5/2, -3/2$	0	-1677,80	551,74	4516,90	551,70	-1677,80	0
	$3/2, -1/2$	4499,90	16616,40	20688,0	12656,0	20688,0	16616,40	4499,90
	$1/2$	0	-17191,0	-21687,30	-8999,0	-21687,30	-17191,0	0
Гексагональная	$5/2, -3/2$	0	-2472,19	-1534,05	3826,89	3118,19	797,29	1110,40
	$3/2, -1/2$	0	13465,84	18442,26	2989,79	2933,79	7988,96	5973,70
	$1/2$	0	-18741,43	-24189,93	-397,52	108,89	-6051,12	-2252,20
Тетрагональная	$5/2, -3/2$	0	29,72	84,14	107,68	83,87	54,89	45,46
	$3/2, -1/2$	180,0	130,10	51,81	57,74	118,45	123,72	108,45
	$1/2$	0	55,83	129,85	73,50	59,91	-104,73	-89,85
Тригональная	$5/2, -3/2$	29,96	374,15	2670,77	3867,82	-81,27	5001,57	1070160,88
	$3/2, -1/2$	-29,99	18,05	244,34	350,10	-27,55	424,95	94146,68
	$1/2$	59,99	33,71	-13,95	-23,36	12,09	4,94	-5140,71
Ромбическая	$5/2, -3/2$	177,5	124,12	30,36	86,81	-110,43	-104,01	37,67
	$3/2, -1/2$	402,76	417,83	84,82	33,70	742,0	-413,95	237,86
	$1/2$	-360,0	-420,89	16,26	119,53	-862,0	-11368,53	-89,87

Тетрагональная симметрия

$$H_M R = H_0 - B_2^0 R X_1 a_1 - \frac{2(B_2^0)^2}{H_0} P R - B_4^0 R [W - X] a^I - \frac{(B_4^0)^2}{H_0} R J - \\ - B_4^I R (W - X) a^{II} - \frac{(B_4^I)^2}{H_0} R J. \quad (15)$$

Тригональная симметрия

$$H_M R = H_0 - B_2^0 R X_1 a_1 - \frac{2(B_4^0)^2}{H_0} R P - B_4^0 R [W - X] a^I - \frac{(B_4^0)^2}{H_0} R J - \\ - B_4^{III} R [W - X] a^{III} - \frac{(B_4^{III})^2}{H_0} R J. \quad (16)$$

Ромбическая симметрия

$$H_M R = H_0 - B_2^0 R X_1 a_1 - \frac{2(B_2^0)^2}{H_0} R P - B_2^0 R X_1 a^{IV} - \\ - \frac{2(B_2^0)^2}{H_0} R P - B_4^0 R [W - X] a^I - \frac{(B_4^0)^2}{H_0} R J - \\ - B_4^V R [W - X] a^V - \frac{(B_4^V)^2}{H_0} R J - B_4^I R [W - X] a^{II} - \frac{(B_4^I)^2}{H_0} R J. \quad (17)$$

Выражения (11), (14)–(17) пригодны для теоретического рассмотрения разрешенного ЭПР-спектра при $R=1$ и запрещенных — при $R>1$.

§ 3. Расчет поправок второго порядка. Теоретическое рассмотрение результатов эксперимента с помощью аналитических выражений (11), (14)–(17) обычно не вызывает затруднений. Единственное неудобство заключается в некоторой громоздкости вычислений поправки второго порядка (13). Для ионов группы железа значения спина $S=3/2, 2, 5/2$. Именно для этих числовых значений спина и указаны величины поправок второго порядка в табл. 1–3.

В заключение авторам хотелось бы проиллюстрировать полученный в работе [2] и данной работе математический аппарат расчета угловых смещений линий ЭПР. В качестве примера на рис. 1–5 рассматриваются угловые спектры в случае аксиальной симметрии, характер искажения которой описывается операторным выражением с константой B_4^I .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М., 1963.
2. Терсентьевский А. Н., Лазукин В. Н. «Вести. Моск. ун-та. Физ., астроном.», 1979, 20, № 3, 31.