

Механизм температурного изменения спектра ЭПР иона Fe^{3+} в поликристаллических веществах, содержащих комплексы с многоминимумным потенциалом

В. Н. Васюков

*Физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины,
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: vvasyukov@mail.ru*

Статья поступила в редакцию 12 октября 2001 г., после переработки 15 ноября 2001 г.

Проведено исследование температурной зависимости спектра ЭПР иона Fe^{3+} в поликристаллических веществах, основанное на численном моделировании спектра. Проведено сравнение температурных изменений спектра, вызванных двумя различными механизмами. Первый механизм связан с температурной зависимостью параметров спинового гамильтониана, второй — с существованием системы с многоминимумным потенциалом. Сопоставление результатов действия этих механизмов с экспериментальными данными показывает, что второй механизм является определяющим. При этом изменение заселенности возбужденных вибронных состояний приводит к изменению формы спектра ЭПР. Показана возможность получения дополнительной информации о параметрах, характеризующих распределение вибронных состояний по энергии.

Проведено дослідження температурної залежності спектра ЕПР іона Fe^{3+} у полікристалічних речовинах, яке засновано на чисельному моделюванні спектра. Проведено порівняння температурних змін спектра, що викликані двома різноманітними механізмами. Перший механізм зв'язан з температурною залежністю параметрів спінового гамільтоніана, другий — з існуванням системи з багатомінімумним потенціалом. Зіставлення результатів дії цих механізмів з експериментальними даними показує, що другий механізм є визначальним. При цьому зміна заселеності збуджених вібронних станів призводить до зміни форми спектра ЕПР. Показано можливість отримання додаткової інформації щодо параметрів, які характеризують розподіл вібронних станів за енергією.

PACS: 76.30.Fc, **61.41.+e**, **61.43.-j**

В работах [1–4] обнаружена необычная температурная зависимость спектра ЭПР иона Fe^{3+} в ряде органических веществ. Нитрозо- β -нафтол $\text{Na}[\text{FeO}_6(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N})_3]$ исследован в [1], магнитный центр иона Fe^{3+} в полианилине — в [2], бромкрезоловый зеленый $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{O}_5\text{S}$ — в [3] и каолинит — в работе [4]. В [1–4] результирующая линия поглощения спектра ЭПР представлена в форме суперпозиции двух резонансных линий и нерезонансного фона. Первая линия описывается эффективным g -фактором, равным $\approx 4,3$, а вторая — $g \approx 2$. Изменение температуры приводит к

изменению относительных интегральных интенсивностей резонансных линий. Линия 1 ($g \approx 4,3$) имеет максимальную интенсивность при температуре 4,2 К. Повышение температуры приводит к уменьшению интенсивности линии 1. При $T = 300$ К для всех веществ, исследованных в [1–4], линия 1 не наблюдается экспериментально. Относительная интенсивность линии 2 ($g \approx 2$) имеет максимальное значение при $T = 300$ К. Резонансные линии 1 и 2 в работах [1–4] названы низкотемпературным и высокотемпературным спектрами ЭПР. Изменение интенсивностей

внешне похоже на перераспределение интенсивности между низкотемпературным и высокотемпературным спектрами. В работах [1–4] предполагается, что обнаруженное температурное изменение спектра ЭПР является проявлением свойств системы с многоминимумным потенциалом. Проявление эффекта Яна–Теллера (в обычном понимании) для иона Fe^{3+} маловероятно, поскольку он является S -ионом. Поэтому в [1–4] предполагается, что ион Fe^{3+} представляет собой магнитный зонд, спектр которого отражает динамику молекул ближайшего окружения.

Предположение о природе механизма температурного изменения спектра ЭПР, сделанное в работах [1–4], обосновано не достаточно полно и основывается на аналогичном поведении резонансных линий ЭПР хорошо изученного магнитного центра ян-теллеровского иона Cu^{2+} в октаэдрическом окружении. Кроме этого, возможен альтернативный механизм наблюдаемых изменений спектра. Эта возможность связана с температурной зависимостью параметра начального расщепления D -спинового гамильтониана, описывающего спектр ЭПР. Целью настоящей работы является изучение влияния температурной зависимости параметра спинового гамильтониана на спектр ЭПР и определение наиболее эффективно механизма температурного изменения спектра ЭПР иона Fe^{3+} в порошкообразном веществе.

Существующие в литературе результаты расчетов спектров ЭПР иона Fe^{3+} в поликристаллических веществах наиболее полно приведены в [5]. Более подробно исследованы спектры ЭПР для предельных значений параметра начального расщепления $D \gg h\nu$ и $D \ll h\nu$, для которых удается провести расчеты в аналитической форме. В области промежуточных значений $D \approx h\nu$ моделирование спектра ЭПР возможно только численными методами. Согласно результатам, приведенным в [5], при $D \gg h\nu$ и $E = D/3$ спектр ЭПР иона Fe^{3+} в поликристаллическом веществе представлен одной резонансной линией с эффективным g -фактором, равным $\approx 4,3$. При $D \ll h\nu$ наиболее интенсивная линия спектра ЭПР имеет g равный $\approx 2,0$.

Резонансные линии с такими g -факторами в работах [1–4] наблюдаются при различных температурах. Максимальную интенсивность линия 1 ($g \approx 4,3$) имеет при низких (гелиевых) температурах, а линия 2 ($g \approx 2,0$) — при высоких (комнатных) температурах.

Если предполагать, что температурное изменение спектра в [1–4] определяется температурной зависимостью параметра D , то, согласно экс-

периментальным данным [1–4] и результатам, приведенным в [5], для выполнения условий $D > 10h\nu$ и $D < h\nu/10$ параметр D должен изменяться в интервале значений от 0,03 до 3 см^{-1} .

Для изучения влияния температурной зависимости D на спектр ЭПР проведен численный расчет и моделирование спектра ЭПР иона Fe^{3+} для значений параметра начального расщепления $D = 0,001\text{--}3 \text{ см}^{-1}$. Для моделирования формы линии поглощения определяющую роль имеет значение частоты СВЧ поля. В настоящей работе расчеты проведены для наиболее часто используемого X -диапазона частот. Для определенности выбрана частота $\nu = 9,24 \text{ ГГц}$, которая была использована в работах [1–4].

Процедура расчета формы линии поглощения для каждого значения параметра D заключалась в следующем. Задавалось направление магнитного поля относительно направления оси симметрии магнитного центра. Направление магнитного поля описывается двумя углами сферической системы координат θ и ϕ . Для заданного направления поля рассчитывалась зависимость энергий спиновых состояний от величины магнитного поля. Эти зависимости и величина кванта $h\nu$ использованы для определения резонансных полей. Для каждого значения резонансного поля вычислялась вероятность переходов. Предполагалось, что резонансная линия каждого перехода имеет лоренцеву форму. Полагалось, что ширина линии не зависит от температуры и для определенности равна $\Delta H_0 = 0,04 \text{ кЭ}$. Результирующая линия поглощения получена усреднением по всем ориентациям магнитного поля.

Спиновый гамильтониан иона Fe^{3+} выбран в форме

$$H = g\beta(\mathbf{H} \cdot \mathbf{S}) + D[S_z^2 - S(S + 1)/3] + E(S_x^2 - S_y^2), \quad (1)$$

где β — магнетон Бора; H — внешнее магнитное поле; S_x, S_y, S_z — спиновые операторы; D, E — параметры начального расщепления второго порядка. Параметр D описывает анизотропию магнитного центра вдоль главной оси симметрии; параметр E определяется ромбическими искажениями ближайшего окружения; g является g -фактором спинового мультиплетта. Для иона Fe^{3+} эта величина обычно равна $g = 2,0$.

Для сравнения с экспериментальными результатами расчеты проведены при условии максимального ромбического искажения окружения магнитного иона $E = D/3$, которое, по-видимому, достаточно хорошо выполняется для магнитных

центров, исследованных в [1–4]. На это указывает отсутствие расщепления линии 1 [5].

Начальное расщепление четвертого порядка не учитывалось в силу малости этих параметров по сравнению с членами второго порядка, а также по причине того, что определяющие экспериментальные результаты получены для поликристаллических веществ.

Результаты этих расчетов приведены на рис. 1, на котором показана форма линии поглощения иона Fe^{3+} в поликристаллическом образце для значений параметра начального расщепления $D = 0,001; 0,02; 0,05; 0,08; 0,09; 0,15; 0,2; 0,3 \text{ см}^{-1}$. Как видно, существуют три области значений D . К первой можно отнести $D < 0,08 \text{ см}^{-1}$. В этой области наблюдается центральная наиболее интенсивная резонансная линия с $g = 2,0$ и симметрично расположенные с обеих сторон пики. В этой области значений D резонансная линия 1 отсутствует. Вторая область включает $D > 0,1 \text{ см}^{-1}$ ($D > hv/3$). В этой области в спектре ЭПР наблюдается одна резонансная линия 1. Следует отметить, что при $D > 0,3 \text{ см}^{-1}$ спектр

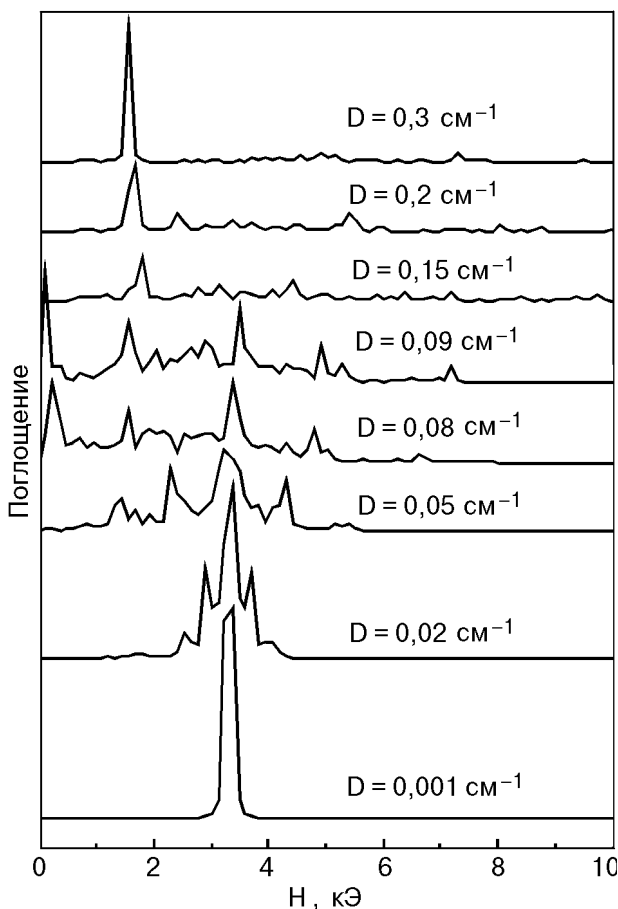


Рис. 1. Зависимость формы линии поглощения спектра ЭПР иона Fe^{3+} в поликристаллическом веществе от величины параметра начального расщепления.

ЭПР имеет такую же форму, как и при $D = 0,3 \text{ см}^{-1}$, которая показана на рис. 1. В третьей области значений $0,08 \leq D \leq 0,1 \text{ см}^{-1}$ спектр ЭПР представляет собой совокупность достаточно интенсивных резонансных линий, часть из которых даже приближенно невозможно отнести ни к линии 1, ни к линии 2. Согласно данным рис. 1, линия 1 наблюдается при $D > hv \approx 0,3 \text{ см}^{-1}$, но может наблюдаться и при $hv/3 < D < hv$.

Для понимания причин возникновения в поликристаллических веществах двух характерных резонансных линий спектра ЭПР (линии 1 и 2) необходимо проанализировать зависимость резонансных полей от ориентации магнитного поля и вероятности переходов. Зависимость резонансных полей от ориентации внешнего магнитного поля для значений параметра D из трех различных областей приведена на рис. 2. Вероятности переходов зависят от величины параметров спинового

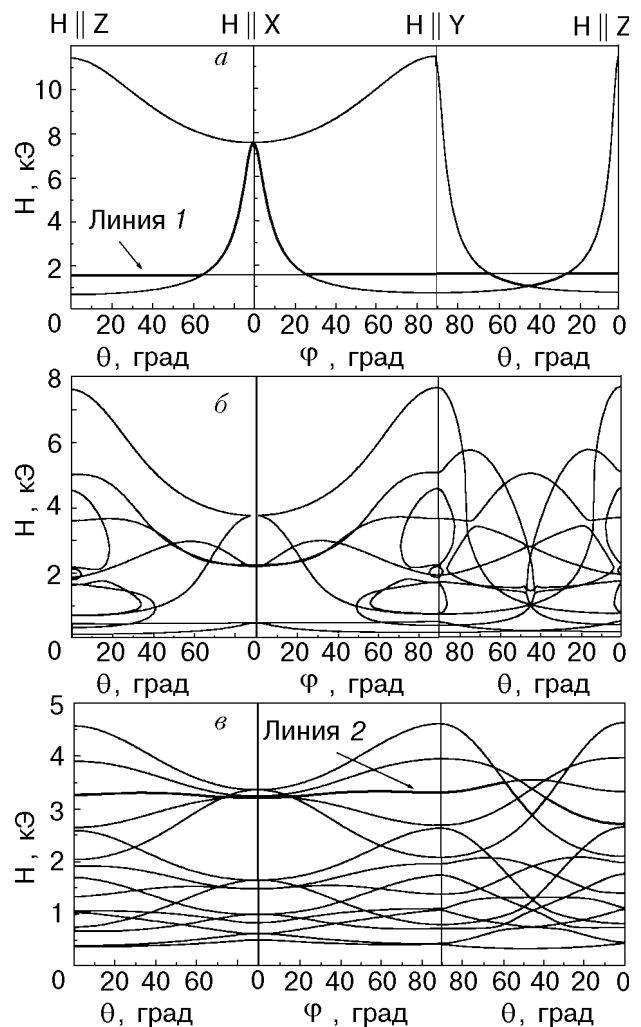


Рис. 2. Зависимость резонансных полей от направления внешнего магнитного поля при $D = 1,0$ (а), $0,1$ (б) и $0,03$ (в) см^{-1} .

гамильтониана, частоты СВЧ поля и ориентации внешнего магнитного поля относительно осей симметрии магнитного центра, поэтому расчет проведен для всех «разрешенных» и «запрещенных» резонансных переходов.

На рис. 2,а стрелкой отмечено резонансное поле, линия поглощения которого является основой формирования линии 1 в поликристаллическом веществе. Резонансное поле, формирующее линию 2, отмечено стрелкой на рис. 2,в. Характерной особенностью этих резонансных полей является то, что они слабо зависят от ориентации магнитного поля.

Следует отметить, что зависимость, приведенная на рис. 2,б, не содержит резонансных полей, формирующих резонансные линии 1 и 2.

Если сравнить форму спектра ЭПР на рис. 1 с экспериментально полученной в работах [1–4] формой линии поглощения, то можно сделать вывод, что механизм температурного изменения спектра ЭПР иона Fe^{3+} в поликристаллических веществах [1–4] не связан с температурной зависимостью параметра начального расщепления. В [1–4] резонансные линии 1 и 2 одновременно наблюдаются практически во всем температурном интервале: от температуры жидкого гелия до комнатной. Результаты, приведенные на рис. 1, показывают, что линии 1 и 2 не могут наблюдаться одновременно, если температурные изменения спектра ЭПР определяются механизмом, связанным с температурной зависимостью параметра начального расщепления. Кроме того, на рис. 1 видно, что при $D < 0,08 \text{ см}^{-1}$ спектр ЭПР представляет собой не одну линию 2, а совокупность частично или полностью разрешенных резонансных линий.

Для моделирования формы линии поглощения, которая должна наблюдаться в случае механизма, связанного с проявлением многоминимумной системы, необходимо определить зависимость значений D для различных вибронных состояний от энергии этого состояния. Точное решение такой задачи представляет значительные трудности, тем более что сами причины проявления многоминимумной системы изучены не в полной мере. Для качественного анализа можно предположить, что эта зависимость имеет форму

$$D = D_0 \exp [- (\epsilon/\epsilon_0)^2 \ln 2] , \quad (2)$$

где D — начальное расщепление, соответствующее вибронному состоянию многоминимумной системы, энергия которого равна ϵ ; D_0 — максимальное значение начального расщепления, которое соответствует основному вибронному состо-

янию. Параметр ϵ_0 определяет высоту барьера, разделяющего потенциальные ямы многоминимумной системы. Согласно работам [3,4], $\epsilon_0 \sim 15 \text{ см}^{-1}$. Для наблюдения линии 1 при низкой температуре необходимо, чтобы параметр $D_0 \geq 0,15 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 1). Если предположить, что $D_0 = 0,2 \text{ см}^{-1}$, то линия поглощения иона Fe^{3+} в поликристаллических веществах для температур $T = 4,2; 10; 40; 100$ и 295 К будет иметь форму, представленную на рис. 3. Эти линии поглощения получены в результате суммирования вкладов от совокупности вибронных состояний, которые характеризуются разными значениями энергии ϵ и соответствующими этой энергии значениями параметра D . Заселенность N вибронного состояния с энергией ϵ можно представить в виде

$$N = N_0 \exp (-\epsilon/kT) / \sum_{n=1}^{\infty} \exp (-\epsilon_n/kT) , \quad (3)$$

где N_0 — количество магнитных центров в кристалле.

Температурное изменение спектра ЭПР (см. рис. 3) хорошо совпадает с экспериментальными температурными изменениями спектра в работах [1–4]. Прежде всего следует отметить, что линии 1 и 2 одновременно наблюдаются практически во всем температурном интервале. Кроме этого, на рис. 3 видно, что уменьшение температуры приводит не только к уменьшению интенсивности линии 2, но и к увеличению ее ширины. Это дает основание сделать вывод, что механизм температурного изменения спектра ЭПР иона Fe^{3+} в поликристаллических веществах, исследованных в [1–4], определяется свойствами физической системы, имеющей многоминимумный потенциал.

Температурные изменения спектра определяются температурным изменением заселенности вибронных состояний системы. При гелиевой температуре возбужденные состояния заселены слабо. Главный вклад дает основное состояние и состояния, расположенные вблизи него. Для этих состояний D близко к максимальному значению, и поэтому линия 1 имеет максимальную интенсивность. Увеличение температуры приводит к заселению надбарьерных состояний ($\epsilon > \epsilon_0$), следовательно, к увеличению интенсивности линии 2. Переход магнитных центров на надбарьерные состояния приводит к уменьшению количества магнитных центров, находящихся в подбарьерных состояниях. В результате этого интенсивность линии 1 уменьшается с ростом температуры. Следует отметить, что для значительного уменьшения

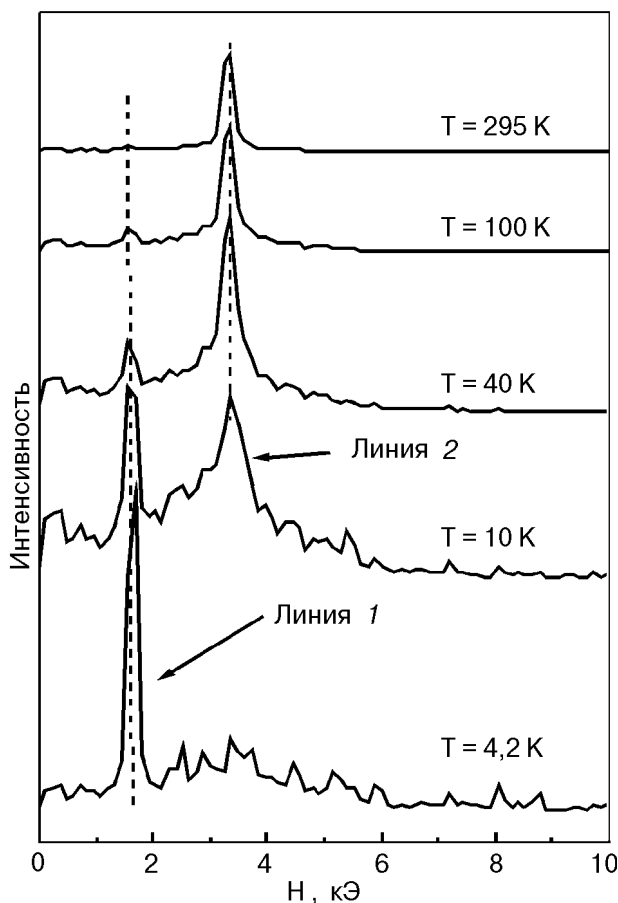


Рис. 3. Температурное изменение спектра ЭПР иона Fe^{3+} в поликристаллическом веществе при $D_0 = 0,2 \text{ см}^{-1}$, $\epsilon_0 = 10 \text{ см}^{-1}$.

интенсивности линии 1 необходимо, чтобы при высоких температурах количество магнитных центров, находящихся в надбарьерных состояниях, было значительно больше магнитных центров в подбарьерных состояниях.

При расчете форм линий поглощения, приведенных на рис. 3, учитывалось бесконечное количество дискретных вибронных состояний системы. Форма линии для нижних состояний, соответствующих значениям параметра $D = 0,001 \text{ см}^{-1}$ и 20-ти значениям в интервале $D = 0,01\text{--}0,2 \text{ см}^{-1}$, вычислялась по методике, которая описана при получении рис. 1. Форма линии для части этих состояний показана на рис. 1. При расчете данных, приведенных на рис. 3, высота барьера ϵ_0 принята равной 10 см^{-1} . Поэтому состояния с $D > 0,1 \text{ см}^{-1}$ являются подбарьерными, а с $D \leq 0,1 \text{ см}^{-1}$ — надбарьерными. Форма линии высоковозбужденных состояний ($D < 0,001 \text{ см}^{-1}$) полагалась совпадающей с формой состояния, для которого $D = 0,001 \text{ см}^{-1}$. При расчете заселенностей сумма в соотношении (3)

представлена в виде двух частей. В первой части энергии вибронных состояний определены по заданным значениям параметра D согласно выражению (2). При расчете второй части суммы, соответствующей высоковозбужденным вибронным состояниям ($D < 0,001 \text{ см}^{-1}$), предполагалось, что в этой области энергий вибронные состояния эквидистантны, что позволило рассчитать вторую часть суммы аналитически.

Интегральная интенсивность любой резонансной линии ЭПР уменьшается с ростом температуры. Механизм этой температурной зависимости связан с изменением заселенности резонансных состояний спинового мультиплетта. Для демонстрации проявления свойств многомимимумной системы в более чистом виде при расчете резонансных линий на рис. 3 этот механизм не учитывался. Однако интенсивность линии 2 при $T = 295 \text{ К}$ заметно меньше интенсивности линии 1 при $T = 4,2 \text{ К}$. Причина этой особенности в том, что с ростом температуры увеличивается среднее значение энергии заселенных вибронных состояний.

Следует отметить дополнительную особенность данных, приведенных на рис. 3. При уменьшении температуры линия поглощения становится менее «гладкой». Чем ниже температура, тем больше интенсивность дополнительных пиков, которые располагаются во всем интервале магнитных полей. Внешне это похоже на шумовой сигнал. Причина такого поведения, по-видимому, связана с величиной дискретности значений D , которая выбрана для описания вибронных состояний. При высоких температурах состояния заселены более равномерно и это приводит к лучшему усреднению. При низкой температуре основной вклад дают несколько состояний, расположенных вблизи основного. При выбранной дискретности это 3–4 состояния. Данная особенность отсутствует на экспериментальных кривых [1–4], поэтому следует полагать, что расщепление вибронных состояний значительно меньше того, которое положено в основу расчета данных на рис. 3 ($\Delta D = 0,01 \text{ см}^{-1}$).

Форма линий поглощения (см. рис. 3) в значительной степени зависит от распределения (2). На рис. 4 приведены температурные изменения спектра ЭПР при $D_0 = 0,15 \text{ см}^{-1}$. Как видно из сравнения данных на рис. 3 и 4, линия 2 может экспериментально наблюдаться при температуре жидкого гелия. Уменьшение параметра D_0 приводит к уменьшению интегральной интенсивности линии 1 и увеличению интенсивности линии 2, наблюдающихся при $T = 4,2 \text{ К}$. Если параметр

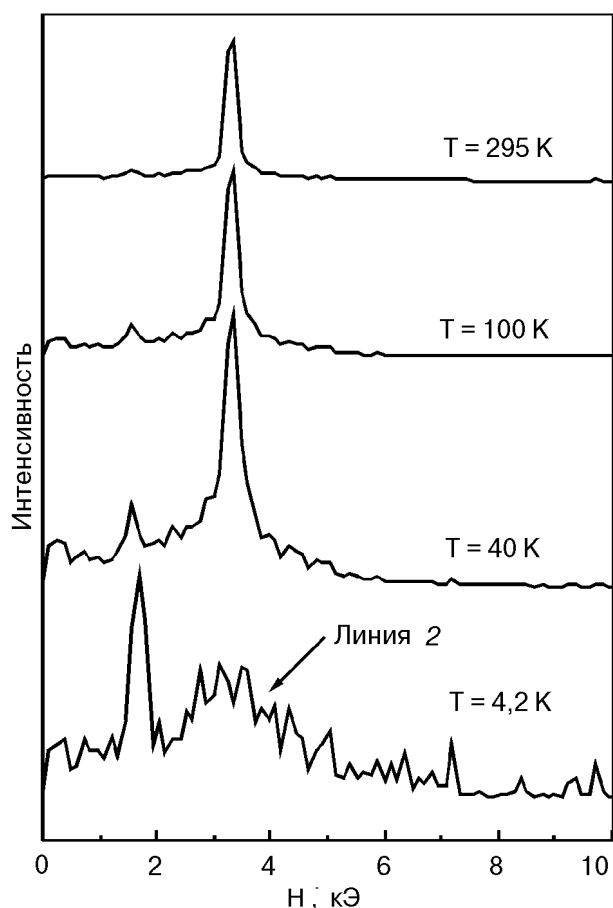


Рис. 4. Температурное изменение спектра ЭПР иона Fe^{3+} в поликристаллическом веществе при $D_0 = 0,15 \text{ см}^{-1}$, $\epsilon_0 = 10 \text{ см}^{-1}$.

$D_0 \leq 0,1 \text{ см}^{-1}$ ($D_0 \leq h\nu/3$), то резонансная линия 1 может не наблюдаться экспериментально. При этом особенности многоминимумной системы проявляются в особенностях температурной зависимости ширины линии 2.

1. В. П. Дьяконов, В. Н. Васюков, В. А. Шаповалов, Е. И. Аксиментьева, Г. Шимчак, С. Пехота, *ФТВД* **8**, 60 (1998).
2. В. Н. Васюков, В. П. Дьяконов, В. Шаповалов, Е. И. Аксиментьева, Н. Szymczak, S. Piechota, *ФНТ* **26**, 363 (2000).
3. В. В. Чабаненко, В. Н. Васюков, Р. О. Кочканян, М. М. Нечитайло, Г. Шимчак, С. Пехота, А. Набялек, *ФНТ* **28**, 66 (2002).
4. V. N. Vasyukov, V. V. Shapovalov, S. A. Schwarz, M. H. Rafailovich, J. C. Sokolov, V. A. Shapovalov, and V. A. Beloshenko, *J. Magn. Resonance* **153**, 1 (2001).
5. Я. Г. Клява, *ЭПР спектроскопия неупорядоченных твердых тел*, Знание, Рига (1988).

The mechanism of temperature changes in the EPR spectrum of a Fe^{3+} ion in polycrystalline substances containing complexes with a multiminimum potential

V. N. Vasyukov

The temperature dependence of the EPR spectrum a Fe^{3+} ion in polycrystalline substances has been investigated. The investigation is based on a numerical simulation of the EPR spectrum for polycrystalline substances. The temperature changes in the spectrum that have been induced by two different mechanisms are compared. The first mechanism is related to the temperature dependence of the spin Hamiltonian parameters, while the second one is defined by the properties of the system with a multiminimum potential. A comparison of the results of the action of the two mechanisms with the experimental data available shows that the second mechanism is dominating. And a change in the population of excited vibronic states results in a change of the EPR spectrum shape. It is shown that some of additional information on the parameters characterising the energy distribution of vibronic states may be obtained.