

PACS: 71.70.-d, 75.10.Dq, 75.30.Et, 76.30.-v

В.В. Шаповалов<sup>1</sup>, В.А. Шаповалов<sup>2</sup>, В.И. Вальков<sup>2</sup>, Ю.А. Службин<sup>2</sup>,  
Т.В. Дрокина<sup>3</sup>, А.М. Воротынов<sup>3</sup>, В.Г. Шавров<sup>4</sup>

## МНОГОМИНИМУМНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ В КООРДИНАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

<sup>1</sup>Организация «Математика для Америки», Нью Йорк, США

<sup>2</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

<sup>3</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского РАН, Красноярск, Россия

<sup>4</sup>Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 17 февраля 2022 года

*Форма многоминимумного потенциала электрического кристаллического поля в наноконтакте с магнитным ионом формируется ближайшим окружением иона и имеет несколько эквивалентных минимумов, которые соответствуют кристаллографическим осям комплекса. Для описания спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) магнитных ионов используется модель кристаллического поля и формализм спинового гамильтониана. Метод спинового гамильтониана позволяет описать спектр электронного парамагнитного резонанса. Задача теории – получение констант на основе определенной модели кристалла. Задача эксперимента – определение этих констант из вида спектра.*

**Ключевые слова:** электронный парамагнитный резонанс, монокристалл шпинели, элементарная ячейка кристаллической решетки, структурно-неэквивалентные положения ионов

### Введение

До настоящего времени в материаловедении не обращалось достаточного внимания на то, что магнитные оси иона в элементарной ячейке решетки материала ориентируются определенным образом по отношению к кристаллографическим осям наноконтакта с магнитным ионом. Причем магнитные оси иона могут иметь различную ориентацию по отношению к кристаллографическим осям комплекса.

В элементарной ячейке решетки существует несколько таких возможностей, зависящих от особенностей структуры материала. Эти возможности появляются при наличии структурно-неэквивалентных положений в элементарной ячейке, в которых может разместиться магнитный ион. Свойства материалов определяются ориентацией магнитных осей ионов относительно кристаллографических осей наноконтакта, количеством возможных струк-

турно-неэквивалентных положений ионов в элементарной ячейке, а также симметрией кристаллического поля в месте нахождения магнитного иона.

В случае монокристаллов метод ЭПР позволяет установить валентность магнитных ионов в кристаллической решетке, локальную симметрию кристаллического поля, в том числе искажения кубической симметрии, магнитные оси парамагнитных ионов, а также количество магнитно-неэквивалентных положений ионов и распределение этих ионов в решетках кристаллов. Этим методом исследуются угловые и температурные зависимости спектров ЭПР магнитных ионов в монокристалле. Сравнение и анализ особенностей спектров ЭПР в монокристаллических материалах и в нанокристаллах порошков проводится с помощью компьютерного моделирования.

В монокристаллах кристаллографические и магнитные оси являются общими для всего образца. Это позволяет проводить экспериментальные исследования угловых и температурных зависимостей спектров. Магнитный зонд находится в кристаллическом поле с определенным типом симметрии. При определенных условиях появляется многоминимумность потенциала кристаллического поля. Возможно нахождение формы потенциала кристаллического поля, в том числе многоминимумности. Изучению причин ее возникновения не уделялось необходимого внимания. Многоминимумность потенциала кристаллического поля в месте нахождения магнитного центра появляется в случае отклонения от высокой (кубической) симметрии и существует вплоть до низкой (ромбической). В работах [1–8] показано, что многоминимумность потенциала кристаллического поля в монокристалле шпинели  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$  обусловлена влиянием второй координационной сферы, которая понижает кубическую симметрию кристаллического поля в месте нахождения вводимых магнитных ионов. Это приводит к появлению магнитно-неэквивалентных положений ионов.

Одноминимумность потенциала кристаллического поля наблюдается в случае кубической симметрии последнего, когда нет магнитно-неэквивалентных положений магнитного зонда и  $g$ -фактор изотропен (в частности, для ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  в монокристаллах селенитов [9]). Она имеет место также в монокристаллах моноклинных вольфраматов, когда симметрия кристаллического поля ниже ромбической, а  $g_x$ ,  $g_y$  и  $g_z$  сильно анизотропны [10].

С помощью метода ЭПР можно непосредственно наблюдать эффект Яна–Теллера, проявляющийся в локальных искажениях ближайшего окружения магнитного иона, что не достижимо другими методами исследований. До настоящего времени эффект многоминимумного потенциала в основном наблюдался (благодаря эффекту Яна–Теллера) для иона  $\text{Cu}^{2+}$ , который в группе железа имеет максимальную спин-орбитальную связь [11–17].

Возникающая при этом нецентральность магнитных ионов (зондов) существенно изменяет свойства веществ [18,19]. При понижении симметрии кристаллического поля для магнитного зонда энергетически более выгодным становится его нецентральное положение. Смещение иона из центрального положения может происходить вдоль одной из осей симметрии, вызывая появление магнитно-неэквивалентных положений магнитных ионов.

Возможно также смещение в межузельное пространство с отклонением от осей симметрии на определенный угол.

Предположение о нецентральности размещения примесных магнитных зондов высказано авторами работ [18,19]. Уникальность этих зондов состоит в их высокой чувствительности к лигандному и молекулярному окружению, к локальным электрическим полям. Такие магнитные и спиновые зонды способны реагировать на величину и симметрию кристаллического поля и особенности магнитных свойств в структурах с разным порядком симметрии.

Изучение многоминимумности потенциала кристаллического поля для соединений с различной симметрией и определение высоты потенциального барьера, являющейся новой важнейшей характеристикой этих соединений, возможны путем исследования интенсивности температурных зависимостей резонансных линий спектров ЭПР [20].

Вещества, содержащие магнитные ионы  $Fe^{3+}$ , имеют большое практическое значение и широко применяются. Поэтому весьма актуально исследование температурной трансформации спектров ЭПР ионов  $Fe^{3+}$ , находящихся в  $S$ -состоянии, в веществах с различной симметрией структуры.

В отличие от иона  $Cu^{2+}$  ион  $Fe^{3+}$  находится в  $S$ -состоянии, и суммарный орбитальный момент основного состояния равен нулю. Орбитально-решеточное взаимодействие для этого иона также равно нулю, и эффект Яна–Теллера проявляться не может. Тем не менее в спектрах ЭПР веществ с ионом  $Fe^{3+}$  проявляется многоминимумность потенциала кристаллического поля.

Металлоорганические и полимерные соединения с ионами  $Fe^{3+}$  обладают низкой симметрией структуры. В таком случае магнитные и кристаллографические оси комплексов с магнитным ионом можно рассматривать только для ближайшего окружения магнитного зонда. При этом анализ экспериментальных данных весьма затруднителен ввиду ориентационного усреднения свойств центров, имеющих магнитную анизотропию.

Симметрия кристаллического поля, которую можно интерпретировать с помощью метода ЭПР, изменяется от ромбической до кубической и соответственно в спиновом гамильтониане будем иметь: для ромбического случая –  $g_x$ ,  $g_y$  и  $g_z$ , для аксиального –  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$ , для кубического –  $g$ .

Спектры ЭПР магнитных ионов в порошках не имеют тонкой структуры, и их интерпретация очень затруднена. Это наблюдалось при исследованиях спектров ЭПР ионов  $Fe^{3+}$  в системах, не имеющих дальнего порядка, – в полимерах и их композитах. Такие затруднения связаны с тем, что в случае, когда ион железа  $Fe^{3+}$  расположен в монокристалле, а симметрия кристаллического поля ниже кубической, тонкая структура спектра ЭПР состоит из 5 линий [6]. В порошке в результате ориентационного усреднения наблюдается резонансная линия, эффективный  $g$ -фактор которой совпадает с  $g$ -фактором резонансного перехода  $\pm 1/2$  и составляет  $g \approx 2$ . Резонансные линии других переходов тонкой структуры  $Fe^{3+}$  формируются в резонансную линию с фактором  $g \approx 4$ .

Эффект многоминимумности потенциала кристаллического поля является общим для магнитных ионов, расположенных в различных матрицах (и в кристаллических, и в поликристаллических), как с высокой, так и с низкой симметрией структуры. Задача исследования состоит в обнаружении его проявления при изучении спектров ЭПР.

Нахождение общей интерпретации экспериментальных закономерностей в спектрах ЭПР для моно- и поликристаллов, фундаментальной особенностью которых является многоминимумность потенциала кристаллического поля, весьма актуально в связи с бурным развитием нанотехнологий. Это объясняется тем, что основные свойства твердых тел определяются прежде всего структурой ближнего порядка, т.е. наноструктурой [20].

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы найти возможность при исследовании координационных материалов использовать информацию, получаемую при изучении спектров ЭПР в монокристаллах, для анализа спектров ЭПР в поликристаллах [20].

### 1. Модель кристаллического поля и формализм спинового гамильтониана

Современная теория спектров ЭПР исходит из общих модельных представлений о кристаллическом поле. Парамагнитный ион после внедрения в кристалл не свободен и находится под воздействием внутрикристаллического электрического поля, обусловленного зарядами его ближайших соседей. Точный расчет распределения зарядов связан с большими трудностями, поэтому для интерпретации спектров ЭПР парамагнитных ионов, расположенных в кристаллической решетке, используются такие приближения, как метод кристаллического поля и формализм спинового гамильтониана.

Основной идеей теории кристаллического поля является представление о том, что ион металла в наноккомплексе находится под действием постоянно-го электрического «кристаллического поля», созданного лигандами [21–24].

В теории кристаллического поля предполагается, что на магнитный ион влияет потенциал, создаваемый лигандами, которые находятся в ближайшем окружении, и что кристаллическое поле одинаковым образом воздействует и на основное энергетическое состояние иона, и на его возбужденные состояния.

Для определения энергетических уровней магнитного иона в кристалле в гамильтониан свободного иона добавляется оператор энергии взаимодействия этого иона с электрическим полем, с помощью которого описываются все взаимодействия магнитных ионов с их окружением в кристалле.

В общем случае гамильтониан парамагнитного иона имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{cr} + \hat{H}_{LS} + \hat{H}_{SS} + \hat{H}_H + \hat{H}_{IS} + \hat{H}_Q, \quad (1)$$

где  $\hat{H}_0$  – основная часть гамильтониана – энергия свободного парамагнитного иона  $\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ , описывающая кинетическую энергию  $N$  электронов иона, кулоновское взаимодействие ядра с электронами и взаимодействие электронов друг с другом:

$$\hat{H}_0 = \sum_{k=1}^N \left( \frac{p_k^2}{2m} - \frac{ze^2}{r_k} \right) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{j \neq k}^N \frac{e^2}{r_{kj}}; \quad (2)$$

$\hat{H}_{cr}$  – энергия взаимодействия парамагнитного иона с кристаллическим полем  $\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$ ;

$\hat{H}_{LS}$  – энергия спин-орбитального взаимодействия  $\sim 10^2 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая инфракрасной области (спин-орбитальное взаимодействие выражается как  $\lambda \hat{L}\hat{S}$ , где  $\lambda$  – постоянная спин-орбитальной связи);

$\hat{H}_{SS}$  – энергия спин-орбитального взаимодействия  $\sim 10^{-1} \text{ см}^{-1}$ , соответствующая микроволновой области;

$\hat{H}_H$  – энергия электронов во внешнем магнитном поле (зеemanовская энергия)  $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ ;

$\hat{H}_{IS}$  – энергия взаимодействия между магнитными спиновыми моментами электронной оболочки и ядра  $\sim 10^{-1} - 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ , соответствующая радиочастотной области;

$\hat{H}_Q$  – энергия электростатического взаимодействия с квадрупольным моментом ядра  $\sim 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ .

Расчет влияния электрического кристаллического поля на энергетические уровни выполняется методом теории возмущений. Для этого необходимо знать относительные величины различных взаимодействий. Существуют три варианта взаимодействий:

1. Слабое кристаллическое поле с энергией  $\hat{H}_{cr} \ll \hat{H}_{LS}$ , т.е. кристаллическое поле слабо возмущает уровни свободного иона. Вариант характерен для ионов редкоземельных элементов с незаполненной  $4f$ -оболочкой, которая экранирована внешними заполненными оболочками  $5s^2$  и  $5p^2$ .

2. Среднее кристаллическое поле, энергия взаимодействия которого больше  $\hat{H}_{LS}$ , но меньше кулоновского взаимодействия электронов. Спин-орбитальное взаимодействие играет роль возмущения на уровни, образованные от действия кристаллического поля. При этом полный момент  $\mathbf{I}$  теряет смысл «хорошего» квантового числа, поскольку кристаллическое поле полностью или частично разрывает спин-орбитальную связь. Вызванное такими полями расщепление велико ( $\sim 10^3 \text{ см}^{-1}$ ), и, следовательно, будет заселен только нижний энергетический уровень.

Вариант соответствует ионному типу связи и характерен для элементов группы железа, у которых незаполненной (ответственной за парамагнетизм) является внешняя оболочка.

3. Сильное кристаллическое поле, где величина  $\hat{H}_{cr}$  сравнима с энергией взаимодействия между электронами. Вариант характерен для кристаллов, содержащих ионы групп палладия  $4d^n$  и платины  $5d^n$ .

Таким образом, вначале учитывают только основной член гамильтониана, затем – следующий по значению член, который рассматривается как возмущение первого члена и т.д., последовательно приближаясь к точному расчету. Нас интересуют только уровни с заметной населенностью. Поэтому пренебрегаем, например, уровнями, расположенными на  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  выше основного, при температурах от комнатной и ниже.

При использовании теории возмущений для расчета энергетических уровней парамагнитных ионов вычисляют матрицу энергии  $3d^n$ -электронов в кристаллическом поле. При этом появляется необходимость знать конкретный вид потенциала кристаллического поля.

В приближении кристаллического поля гамильтониан имеет вид

$$\hat{H}_{\text{cr}} = -e \sum_{k=1}^N V(r_k), \quad (3)$$

где  $N$  – число внешних электронов,  $r_k$  – расстояние от ядра парамагнитного иона до его  $k$ -электрона.

Так как в приближении кристаллического поля принимаем, что потенциал  $V(r_k)$  создан статическим расщеплением точечных зарядов, образующих координационный комплекс, потенциал  $V(r_k)$  удовлетворяет уравнению Лапласа:

$$\Delta V(r_k) = 0. \quad (4)$$

Поэтому потенциал кристаллического поля разлагается в ряд по сферическим функциям:

$$V(r_k) = \sum_n \sum_m A_n^m r_k^n Y_n^m(\theta_k, \phi_k). \quad (5)$$

Число членов в выражении (5) можно сократить, учитывая упрощающие факторы, и получить аналитический вид потенциала, который применяется непосредственно для вычислений. Причем потенциалы низкосимметричных полей могут быть найдены путем простого прибавления к потенциалу кубического поля членов низких порядков. Это обстоятельство удобно в данном случае, так как кристаллическое поле имеет в основном кубическую симметрию с добавлением более низких типов симметрий.

После установления вида потенциала кристаллического поля можно составить матрицу энергии. Учет  $H_{\text{cr}}$  в нашем случае производим до учета спин-орбитального взаимодействия, когда состояния невозмущенной системы характеризуются орбитальным  $L$  и спиновым  $S$  моментами иона. Вычисление матричных элементов обычно производится с помощью метода эквивалентных операторов по стандартным квантово-механическим формулам [25].

Таким образом, после введения кубического кристаллического поля состояние основных уровней будет следующим:

–  $S$ -терм орбитально не вырожден и в первом приближении не расщепляется;

- $D$ -терм пятикратно вырожден и расщепляется на дублет и триплет;
- $F$ -терм семикратно вырожден и расщепляется на синглет и два триплета.

Порядок расположения орбитальных энергетических уровней при изменении окружения парамагнитного иона от окта- к тетраэдрическому или кубическому приводит к изменению знака кристаллического поля и, следовательно, к обращению орбитальных уровней.

Общую теорию спектров ЭПР в кристаллах развили авторы [26]. Непосредственное решение гамильтониана представляет чрезвычайно сложную проблему. В трудах Абрагама [26] и Прайса [22] был разработан метод, позволяющий использовать теорию возмущений. Она применяется в два этапа. Вначале учитывается часть, не зависящая от спина, затем полученная энергия возмущений рассматривается как функция спиновых переменных. Эта функция и является спиновым гамильтонианом.

С помощью спин-гамильтониана осуществляется достаточно хорошая связь теории с экспериментом. Спин-гамильтониан представляет собой сокращенную форму записи энергий взаимодействий в парамагнитном ионе. Если известны симметрия кристаллического поля и электронная конфигурация иона, то эти энергии взаимодействия можно найти. На практике обычно решается обратная задача, когда, используя найденные из эксперимента константы, восстанавливают действительные энергетические уровни парамагнитного иона в основном состоянии.

Абрагам и Прайс рассмотрели два случая: 1) основное состояние является орбитальным синглетом; 2) основное состояние вырождено.

В случае орбитального синглета  $L = 0$  в первом приближении равно нулю также и спин-орбитальное взаимодействие  $\hat{H}_{LS}$ . Поэтому учитывается приближение второго порядка. Подробный вывод спинового гамильтониана для этого случая дан в работе [27].

Применяя теорию возмущений, можно получить следующий вид спинового гамильтониана:

$$\hat{H}_S = \beta g_{ij} H_i \hat{S}_j + D_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j + A_{ij} \hat{S}_i \hat{I}_j + Q_{ij} \hat{I}_i \hat{I}_j - \gamma \beta_N H_i \hat{I}_j, \quad (6)$$

где  $g_{ij}$ ,  $D_{ij}$ ,  $A_{ij}$  и  $Q_{ij}$  – тензоры, симметрия которых связана с симметрией кристаллического поля;  $g_{ij}$  – тензор спектроскопического расщепления, в который входят  $g$ -фактор свободного электрона, равный 2.0023, и вклад примеси вышележащих орбитальных состояний;  $D_{ij}$ ,  $A_{ij}$  – тензоры, определяющие соответственно тонкую и сверхтонкую структуры спектра ЭПР;  $Q_{ij}$  – тензор, определяющий изменение спектра за счет квадрупольного момента ядра;  $\gamma \beta_N H_i \hat{I}_j$  – член, описывающий взаимодействие ядра с магнитным полем.

В случае ромбической симметрии спин-гамильтониан имеет вид

$$\begin{aligned} \hat{H}_S = & D_{xx} \hat{S}_x^2 + D_{yy} \hat{S}_y^2 + D_{zz} \hat{S}_z^2 + \beta g_{xx} H_x \hat{S}_x + \beta g_{yy} H_y \hat{S}_y + \beta g_{zz} H_z \hat{S}_z + A_{xx} \hat{S}_x \hat{I}_x + \\ & + A_{yy} \hat{S}_y \hat{I}_y + A_{zz} \hat{S}_z \hat{I}_z + Q_{xx} \hat{I}_x^2 + Q_{yy} \hat{I}_y^2 + Q_{zz} \hat{I}_z^2 - \gamma \beta_N \hat{H} \hat{I} \end{aligned} \quad (7)$$

или

$$\hat{H}_S = D \left[ \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + \beta g_x H_x \hat{S}_x + \beta g_y H_y \hat{S}_y + \beta g_z H_z \hat{S}_z + \\ + A_x \hat{S}_x \hat{I}_x + A_y \hat{S}_y \hat{I}_y + A_z \hat{S}_z \hat{I}_z + Q \left[ \hat{I}_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] - \gamma \beta_N H \hat{I}, \quad (8)$$

где

$$D_{xx} + D_{yy} + D_{zz} = 0, \\ Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz} = 0, \\ D = -\frac{2}{3} (D_{xx} + D_{yy}), \quad (9) \\ E = \frac{1}{3} (D_{xx} - D_{yy}).$$

Константы  $D$  и  $E$  характеризуют тонкую структуру спектра ЭПР и определяют начальное расположение нижнего орбитального уровня в отсутствие магнитного поля. Если основное состояние вырождено, задача усложняется, поскольку приходится учитывать одновременно некубическую часть кристаллического поля и спин-орбитальную связь. Воздействие на уровень поля низкой симметрии вместе со спин-орбитальной связью для парамагнитного иона с четным числом магнитных элементов полностью снимает как орбитальное, так и спиновое вырождения, и явление ЭПР не наблюдается.

Для иона с нечетным числом электронов остается двукратное вырождение. В результате имеем дублет Крамерса. Спиновый гамильтониан для такой системы

$$\hat{H}_S = \beta g_{ij} H_i \hat{S}_j + A_{ij} \hat{S}_i \hat{I}_j + Q_{ij} \hat{I}_i \hat{I}_j - \gamma \beta_N H_i \hat{I}_j. \quad (10)$$

В этом случае не может возникнуть тонкая структура спектра ЭПР радиодиапазона, и будет только один электронный переход. В  $g$ -фактор большой вклад вносят верхние орбитальные состояния, и он резко отличается от чисто спинового значения  $g = 2$ , имея большую анизотропию.

Для ионов в  $S$ -состоянии ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) спин-гамильтониан обладает своими особенностями, так как в первом приближении кристаллическое поле кубической симметрии не воздействует на спиновые уровни из-за отсутствия орбитального взаимодействия ( $L = 0$ ). Спиновый гамильтониан в случае ромбической симметрии имеет вид

$$\hat{H}_S = g\beta H \hat{S} + D \left[ \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + \frac{1}{6} a(\hat{S}_1^4 + \hat{S}_2^4 + \hat{S}_3^4) + \\ + A_z \hat{S}_z \hat{I}_z + A_y \hat{S}_y \hat{I}_y + A_x \hat{S}_x \hat{I}_x, \quad (11)$$

где  $S_1, S_2, S_3$  – компоненты спина, отнесенные к кубическим осям.



Второй и третий члены спин-гамильтониана Абрагам и Прайс объясняют следующим образом: электронное облако под взаимодействием кубической компоненты кристаллического поля слегка деформируется и из сферически-симметричной формы переходит к эллипсоидальной. Если электронное облако сферически симметрично, то энергии уровней  $m = 5/2, 3/2, 1/2, -1/2, -3/2, -5/2$  будут одинаковы.

А.Н. Леушин [28,29] развил теорию Прайса–Ватанабе. Учитывая влияние кристаллического поля совместно с электростатическим взаимодействием электронов, он существенно улучшил модель и получил хорошее согласие теории с экспериментом с привлечением данных по оптическим спектрам.

Необходимо подчеркнуть, что метод спинового гамильтониана является полуфеноменологическим и позволяет описать спектр электронного парамагнитного резонанса с помощью небольшого числа констант:  $g, D, E, A$  и др. Задача экспериментов – определение этих констант из вида спектра, задача теории – получение этих констант на основе определенной модели кристалла.

## 2. Волновые функции для энергетических уровней $3d^n$ -ионов в кристаллах. Вероятности переходов между уровнями энергии

С помощью спинового гамильтониана вычисляют спиновые уровни энергии  $W_i$  нижнего орбитального состояния и вероятности переходов между этими уровнями, которые необходимы для анализа интенсивностей переходов. Уровни энергии  $W_i$  и соответствующие им спиновые волновые функции  $\psi_i$ , которые являются собственными функциями оператора энергии, определяют из уравнения Шредингера для стандартных состояний

$$\hat{H}_S \psi_i = W_i \psi_i. \quad (12)$$

Решение этого уравнения эквивалентно диагонализации матрицы оператора  $\hat{H}_S$ . Уровни энергии  $E_i$  находят из решения уравнения, которое только в случае равенства нулю имеет ненулевые решения:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - W & H_{12} & H_{13} \dots & H_{1f} \\ H_{21} & H_{22} - W & H_{23} \dots & H_{2f} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{f1} & H_{f2} & H_{f3} & H_{ff} - W \end{vmatrix} = 0, \quad (13)$$

где  $H_{mn}$  ( $m, n = 1, 2, \dots, f$ ) – матричные элементы оператора  $\hat{H}_S$ , вычисленные с помощью полной ортонормированной системы собственных функций  $\psi_m$  какого-либо спинового оператора, например  $\hat{S}_z$ ;  $f$  – ранг матрицы  $\hat{H}_S$ , равной размерности  $\psi_m$ ;  $\psi_m$  – представление или степень вырождения начального уровня, на который действует возмущение  $\hat{H}_S$ .

При этом собственные функции  $\psi_m$  оператора  $\hat{H}_S$  являются линейной комбинацией функции  $\psi_m$ :

$$\Psi_i = \sum_{m=1}^f C_{im} \psi_m. \quad (14)$$

Таким образом, каждый уровень характеризуется суперпозицией  $f$  состояний  $\psi_m$ . Коэффициенты  $C_{im}$  находятся из системы линейных уравнений

$$\sum_{m=1}^f (C_{im})^2 = 1. \quad (15)$$

После преобразований система (15) будет иметь вид

$$\sum_{m=1} C_{im} (\hat{H}_{fm} - W_i \delta_{fm}) = 0$$

или

$$\left\{ \begin{aligned} (H_{11} - W)C_{i1} + H_{12}C_{i2} + \dots + H_{1f}C_{if} &= 0, \\ H_{21}C_{i1} + (H_{22} - W)C_{i2} + \dots + H_{2f}C_{if} &= 0, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots & \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots & \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots & \\ H_{f1}C_{i1} + H_{f2}C_{i2} + \dots\dots\dots + (H_{ff} - W)C_{if} &= 0. \end{aligned} \right. \quad (16)$$

Так как функции  $\psi_m$  известны из уравнений (13)–(16), определяем уровни энергии  $E_i$  и принадлежащие им собственные функции  $\psi_m$ .

Рассмотрим вероятности переходов между различными спиновыми уровнями энергии, индуцируемые микроволновым полем, в котором находится парамагнитный кристалл. Вероятность переходов в единицу времени [30]:

$$W_{ij} = \frac{\pi^2}{h^2} \left[ \langle i | \hat{H} | j \rangle \right]^2 f(v), \quad (17)$$

где  $\langle i | \hat{H} | j \rangle$  – матричный элемент оператора взаимодействия электронного спина с микроволновым полем,  $f(v)$  – функция формы линии излучения или поглощения.

Оператор  $\hat{H}$  имеет вид

$$\hat{H} = \beta (gH\hat{S}) = \beta (g_x H_{1x} \hat{S}_x + g_y H_{1y} \hat{S}_y + g_z H_{1z} \hat{S}_z). \quad (18)$$

Определение вероятностей переходов сводится к вычислению матричных элементов операторов  $\hat{S}_x$ ,  $\hat{S}_y$ ,  $\hat{S}_z$  с помощью собственных функций оператора  $H_S$  для соответствующих уровней энергии:

$$\langle i | \hat{H} | j \rangle = \beta [g_x H_{1x}] \langle \psi_i | \hat{S}_x | \psi_j \rangle + g_y H_{1y} \langle \psi_i | \hat{S}_y | \psi_j \rangle + g_z H_{1z} \langle \psi_i | \hat{S}_z | \psi_j \rangle. \quad (19)$$

Функция формы линии  $f(\nu)$  имеет максимум при  $\nu = \nu_{ij}$ . Для гауссовой и лоренцевой линий максимальные значения  $f(\nu = \nu_{ij})$  соответственно равны:

$$(f_G)_{\max} = \frac{\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}}{\Delta\nu}, \quad (20)$$

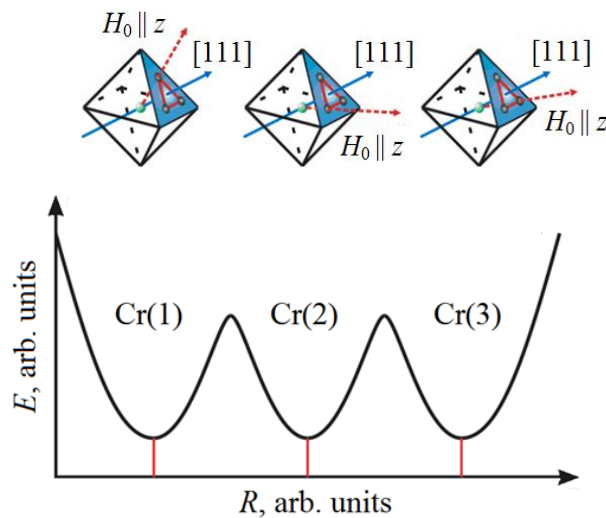
$$(f_L)_{\max} = \frac{2}{\pi\Delta\nu},$$

где  $\Delta\nu$  – ширина линии между точками, в которых  $f(\nu) = \frac{1}{2} f_{\max}$ .

Данные экспериментальных результатов исследований спектров ЭПР ионов хрома  $\text{Cr}^{3+}$  и марганца  $\text{Mn}^{2+}$  в монокристаллах литий-галлиевой и цинк-алюминиевой шпинелей [1–8] дают хорошее совпадение с рассчитанными относительными интенсивностями.

### Эксперимент

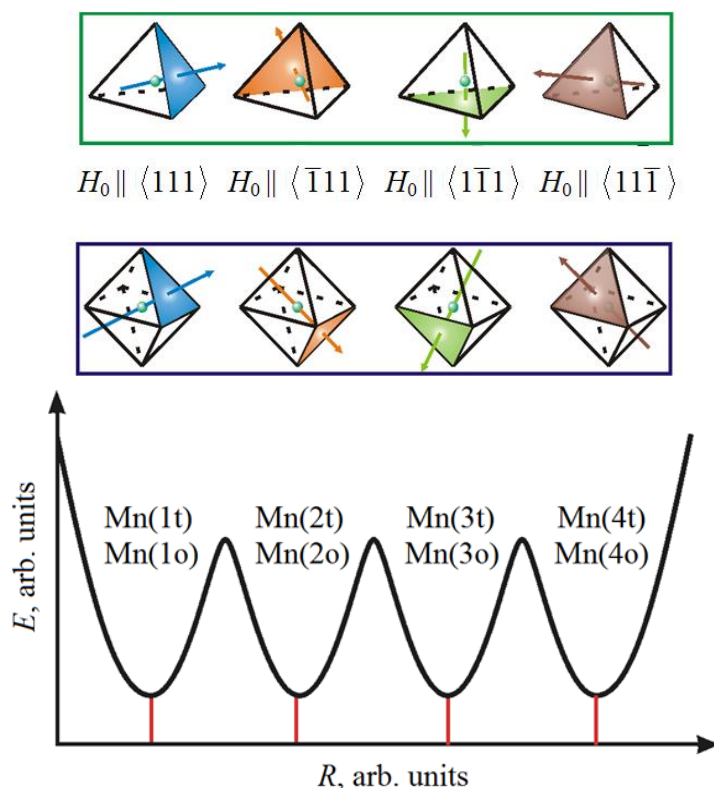
Изучение спектров ЭПР ионов хрома  $\text{Cr}^{3+}$  и марганца  $\text{Mn}^{2+}$  в монокристаллах литий-галлиевой и цинк-алюминиевой шпинелей [1–8] показало распределение магнитных ионов по подрешеткам и структурно-неэквивалентным положениям в элементарной ячейке кристаллической решетки монокристалла. Спектры ЭПР этих ионов описаны соответствующими спиновыми гамильтонианами.



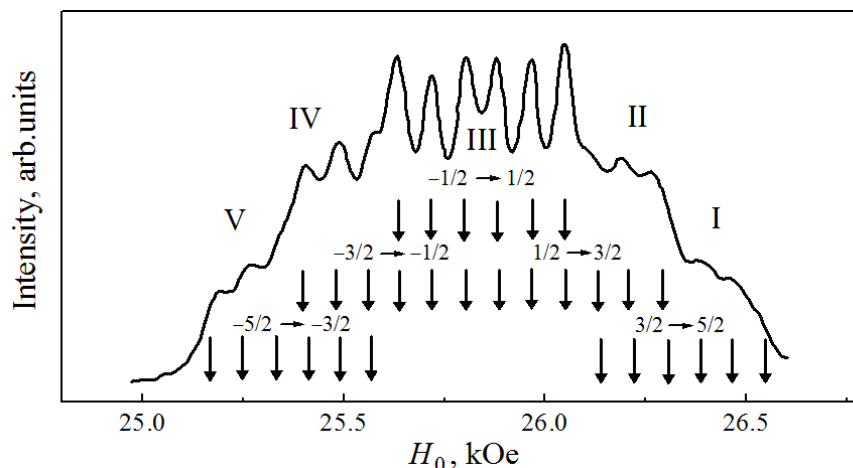
**Рис. 1.** Форма потенциала кристаллического поля шпинели, допированной ионом хрома,  $\text{LiGa}_5\text{O}_8 : 0.1\% \text{Cr}^{3+}$  в местах расположения трехвалентного хрома вблизи кристаллографической оси типа [111] (из 4 кристаллографических осей третьего порядка показана только ось  $\langle 111 \rangle$ )

Проведены экспериментальные исследования спектров ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в монокристаллах  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$  в интервале температур от гелиевых (4.2 К) до комнатных (300 К) [1,3,5]. Концентрация хрома составила 0.1 wt%. В общем случае наблюдался спектр, состоящий из 36 линий. Изучение угловых зависимостей позволило интерпретировать эти линии как тонкую структуру спектра ЭПР от 12 магнитно-неэквивалентных положений ионов. Разрешены три перехода, обуславливающие тонкую структуру спектра ЭПР иона  $\text{Cr}^{3+}$  с относительными интенсивностями 3 : 4 : 3. Результаты эксперимента дают хорошее совпадение с рассчитанными относительными интенсивностями.

Форма потенциала кристаллического поля несет конкретную информацию, связанную с магнитной неэквивалентностью магнитного иона. На рис. 1 представлена форма потенциала кристаллического поля литий-галлиевой шпинели, допированной ионом хрома,  $\text{LiGa}_5\text{O}_8 + \text{Cr}^{3+}$  в местах расположения ионов хрома вблизи одной кристаллографической оси типа [111]. Элементарная ячейка содержит 12 возможных положений ионов хрома (по 3 минимума вокруг 4 осей типа [111]). Наблюдается 12-минимумность потенциала кристаллического поля. Магнитное поле  $H_0$  параллельно главной магнитной оси  $z$  иона.



**Рис. 2.** Форма потенциала кристаллического поля в монокристалле литий-галлиевой шпинели  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4 : 0.1\% \text{Mn}^{2+}$ . Показаны 4 потенциальных минимума, расположенных вдоль магнитных осей иона  $\text{Mn}^{2+}$  и кристаллографических осей типа [111]. Главные магнитные оси ионов марганца совпадают с кристаллографическими осями типа [111]



**Рис. 3.** Спектр ЭПР ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в монокристаллах  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$  при  $T = 4.2$  К на частоте 72 GHz,  $H_0 \parallel \langle 111 \rangle$ . Указаны переходы и соответствующие им линии тонкой структуры (I–V), каждая из которых расщеплена на 6 линий сверхтонкой структуры ( $\downarrow$ ) [6]

Спектр ЭПР ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в монокристаллах  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4 : 0.1\% \text{Mn}^{2+}$  исследован в наших работах [4,6–8]. Анализ угловых зависимостей спектров обоих центров показал, что в элементарной ячейке имеются по четыре магнитно-неэквивалентных положения для каждого центра ионов  $\text{Mn}^{2+}$  (рис. 2) [6].

На частоте 72 GHz измерен спектр ЭПР в монокристаллах  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4 : 0.1\% \text{Mn}^{2+}$  для случая, когда  $H_0 \parallel \langle 111 \rangle$  (рис. 3). Спектр ЭПР представляет собой широкую линию, на которой видны разрешенные тонкая и сверхтонкая структуры. Расчет вероятностей переходов между уровнями энергии показал, что интенсивности переходов тонкой структуры спектра следующие: 5 : 8 : 9 : 8 : 5.

### Заключение

Изучение свойств моно- и немонокристаллических (порошков) координационных материалов одного состава является очень актуальным. Результаты исследования спектров ЭПР в монокристаллах используются для анализа информации, получаемой при измерениях спектров в порошках [6]. Для интерпретации экспериментальных данных необходимо знание интенсивностей линий тонкой и сверхтонкой структур спектров ЭПР.

В настоящей работе выполнены расчеты спектров ЭПР ионов марганца  $\text{Mn}^{2+}$  и хрома  $\text{Cr}^{3+}$  в монокристаллах литий-галлиевой шпинели  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ . Установлены следующие величины интенсивностей линий тонкой структуры I–V спектра ЭПР ионов марганца: 5 : 8 : 9 : 8 : 5, что соответствует вероятностям переходов между уровнями энергии.

Линии тонкой структуры спектра ЭПР иона  $\text{Cr}^{3+}$  в монокристаллах данной шпинели [1,3,5] имеют относительные интенсивности 3 : 4 : 3, что является хорошим совпадением с рассчитанными относительными интенсивностями.

1. V.A. Shapovalov, V.G. Shavrov, V.V. Koledov, A.P. Kamantsev, J. Phys. Conf. Ser. **1389**, 012142 (2019).
2. В.А. Шаповалов, в сб. научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции 27 февраля 2018 г., Е.П. Ткачева (ред.), АПНИ, Белгород (2018), с. 37–38.
3. В.А. Шаповалов, ФТВД **28**, № 2, 68 (2018).
4. В.А. Шаповалов, В.В. Шаповалов, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, В.И. Вальков, А.П. Каманцев, Э.Т. Дильмиева, Фазовые превращения и прочность кристаллов: сб. тезисов XI Международной конференции (26–30 октября 2020 г., Черногоровка.), Б.Б. Страумал (ред.), Черногоровка (2020), с. 80.
5. В.В. Шаповалов, В.А. Шаповалов, В.И. Вальков, В.Г. Шавров, В.В. Коледов, Ю.А. Службин, О.Н. Потанская, ФТВД **30**, № 3, 49 (2020).
6. В.В. Шаповалов, В.А. Шаповалов, А.Н. Юрасов, В.И. Вальков, Ю.А. Службин, Т.В. Дрокина, А.М. Воротынов, ФТВД **31**, № 3, 31 (2021).
7. V.V. Shapovalov, V.A. Shapovalov, V.G. Shavrov, V.V. Koledov, V.I. Val'kov, A.P. Kamantsev, ФТТ **63**, 499 (2021).
8. V.V. Shapovalov, V.A. Shapovalov, V.G. Shavrov, V.V. Koledov, V.I. Val'kov, A.P. Kamantsev, Phys. Solid State **63**, 590 (2021).
9. В.А. Шаповалов, ФТВД **19**, № 2, 103 (2009).
10. А.А. Галкин, А.Д. Прохоров, Г.А. Цинцадзе, В.А. Шаповалов, Докл. АН СССР **173**, 309 (1967).
11. В.А. Шаповалов, А.С. Мазур, В.В. Штырхунова, А.Ф. Дмитрук, В.В. Шаповалов, Е.И. Аксидентьева, Вестник НовГУ **2**, № 73, 129 (2013).
12. В.А. Шаповалов, Е.С. Житлухина, К.В. Ламонова, С.М. Орел, С.Н. Барило, Ю.Г. Пашкевич, ФНТ **40**, 595 (2014).
13. V.A. Shapovalov, E.S. Zhitlukhina, K.V. Lamonova, V.V. Shapovalov, M. Rafailovich, S.A. Schwarz, R. Jahoda, V.J. Reidy, S.M. Orel, Yu.G. Pashkevich, J. Phys. Condens. Matter **22**, 245504 (2010).
14. В.В. Шаповалов, В.Н. Васюков, Г. Шимчак, С. Пехота, В.А. Шаповалов, В.П. Дьяконов, М.М. Лукина, ФТВД **10**, № 2, 37 (2000).
15. В.Н. Васюков, В.В. Шаповалов, В.А. Шаповалов и др., в сб.: Радиоспектроскопия конденсированных сред. Коллективная монография в двух частях, Изд-во Института физики полупроводников НАН Украины, Киев (1998), ч. 1, с. 209.
16. V.A. Shapovalov, H. Szymczak, S. Piechota, V.V. Shapovalov, J. phys., IV **7**, 243 (1997).
17. V. Shapovalov, H. Szymczak, S. Piechota, M. Borowiec, V. Dyakonov, Molec. Phys. Rep. **5**, 256 (1994).
18. М.Ф. Дейген, М.Д. Глинчук, УФН **114**, 185 (1974).
19. Б.Е. Вугмейстер, М.Д. Глинчук, УФН **146**, 459 (1985).
20. V.A. Shapovalov, V.V. Shapovalov, M.H. Rafailovich, S. Piechota, A.F. Dmitruk, E.I. Aksimentyeva, A.S. Mazur, J. Phys. Chem. **C117**, 7830 (2013).
21. J.H. Van Vleck, J. Chem. Phys. **7**, 72 (1939).
22. U. Opik, M.H.L. Pryce, Proc. Roy. Soc. **A238**, 425 (1957).
23. M.C.M. O'Brien, Proc. Roy. Soc. **A238**, 425 (1957).
24. M.C.M. O'Brien, Proc. Roy. Soc. **A281**, 323 (1964).
25. Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц, Квантовая механика, Наука, Москва (1965).
26. А. Абрагам, Б. Блини, Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, Мир, Москва (1972).

27. *F.S. Ham*, Phys. Rev. **138**, A1727 (1965).
28. *А.М. Леушин*, ФТТ **5**, 2353 (1963).
29. *А.М. Леушин*, в сб.: Парамагнитный резонанс, С.А. Альшулер (ред.), Изд-во Казан. ун-та, Казань (1964), с. 42–47.
30. *Н.В. Карлов, А.А. Маненков*, Квантовые усилители, Москва (1966).

*V.V. Shapovalov, V.A. Shapovalov, V.I. Val'kov, Yu.A. Sluzhbin,  
T.V. Drokina, A.M. Vorotynov, V.G. Shavrov*

## MULTI-MINIMUM POTENTIAL OF CRYSTAL FIELD IN COORDINATION MATERIALS

The form of a multi-minimum potential of the electrical crystal field in a nanocomplex with a magnetic ion is formed by the nearest environment of the ion and characterized by several equivalent minima that are associated with crystallographic axes of the complex. To describe the spectra of electron paramagnetic resonance of magnetic ions (EPR), the model of crystal and the formalism of spin Hamiltonian is used. The method of spin Hamiltonian allows description of the spectrum of electron paramagnetic resonance. The theory is aimed to calculation of the constants within the frameworks of the determined model of the crystal. The experiment goal is evaluation of these constants on the basis of the spectrum shape.

**Keywords:** electron paramagnetic resonance, single-crystal spinel, lattice unit cell, structurally non-equivalent positions of ions

**Fig. 1.** Crystal field potential of the spinel doped by chromium  $\text{LiGa}_5\text{O}_8 : 0.1\% \text{Cr}^{3+}$  at the sites of three-valence chromium in the vicinity of crystallographic axis  $[111]$  (only axis  $\langle 111 \rangle$  is shown from 4 crystallographic axes of the third order)

**Fig. 2.** Crystal field potential in single-crystal lithium-gallium spinel  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4 : 0.1\% \text{Mn}^{2+}$ . 4 potential minima located along the magnetic axes of  $\text{Mn}^{2+}$  and crystallographic axis  $[111]$  are shown. The major magnetic axes of manganese ions coincide with crystallographic axes  $[111]$

**Fig. 3.** EPR spectrum of  $\text{Mn}^{2+}$  in single-crystal  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$  at  $T = 4.2 \text{ K}$  at the frequency of 72 GHz,  $H_0 \parallel \langle 111 \rangle$ . The transitions and the related lines of fine structure are presented (I–V). Every line of the fine structure is split into 6 lines of superfine structure ( $\downarrow$ ) [6]