

ВЫСОТА ПОТЕНЦИАЛЬНОГО БАРЬЕРА ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКОГО ЦЕНТРА

*В. Н. Васюков**, *А. Д. Прохоров*, *В. П. Дьяконов*

*Физико-технический институт им. А. А. Галкина
Национальной академии наук Украины
83114, Донецк, Украина*

*Г. Шимчак***

*Institute of Physics, Polish Academy of Sciences
02-668, Warsaw, Poland*

Поступила в редакцию 2 декабря 2003 г.

В интервале температур $T = 5\text{--}300$ К проведено исследование спектра ЭПР иона Cu^{2+} в кристалле $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В результате показано, что спектр ЭПР можно представить в виде суперпозиции трех вкладов, которые имеют существенно различные свойства. Первый вклад имеет максимальную интенсивность при низких температурах и описывается спиновым гамильтонианом с большой анизотропией параметров. Второй вклад имеет максимальную интенсивность при высоких температурах и описывается спиновым гамильтонианом с малой анизотропией параметров. Третий вклад не описывается спиновым гамильтонианом и имеет форму частично ориентационно усредненного спектра ЭПР. Дано обоснование причины возникновения этих вкладов и характера температурной зависимости их интенсивностей на основе изменения заселенностей вибронных состояний при изменении температуры. В результате исследования температурной зависимости интегральной интенсивности спектра ЭПР определено значение высоты потенциального барьера ($E_0 = 4 \pm 1 \text{ см}^{-1}$), разделяющего три эквивалентные ян-теллеровские потенциальные ямы иона Cu^{2+} . Полученное значение высоты барьера значительно отличается от оценки (100 см^{-1}), приведенной ранее [2, 3] для иона Cu^{2+} в $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и основанной на использовании модели туннелирования. Показано, что характер температурных зависимостей ширины линии низкотемпературного и высокотемпературного спектров ЭПР существенно различен. Это различие указывает на то, что вклады низкотемпературного и высокотемпературного спектров ЭПР связаны с квантовомеханическими переходами между различными состояниями. В работе предполагается, что низкотемпературный вклад в спектр ЭПР обусловлен заселением подбарьерных вибронных состояний, а высокотемпературный — надбарьерных вибронных состояний.

PACS: 71.70.Ej, 76.30.-v, 76.30.Fc

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследованию эффекта Яна–Теллера (ЯТ) магнитного иона, обладающего основным орбитальным дублетом, посвящено множество экспериментальных и теоретических работ. Ссылки на классические работы, посвященные этому вопросу, приведены в работе [1].

Потенциальная поверхность ян-теллеровского магнитного центра имеет три потенциальные ямы,

разделенные барьером. Форма потенциальных ям и высота потенциального барьера являются основными параметрами, которые определяют особенности эффекта. Несмотря на значительное количество работ, посвященных изучению эффекта ЯТ, эти параметры магнитных центров в настоящий момент практически не исследованы.

В работах [2–4], которые посвящены исследованию магнитного центра иона Cu^{2+} в кристаллах $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, сделана попытка устранения существующего пробела. Для оценки величины потенциального барьера в этих работах ис-

*E-mail: vasyukov@levch.fti.ac.donetsk.ua

**H. Szymczak

пользован результат, полученный в рамках модели туннелирования [5], согласно которой высота потенциального барьера связана с разностью g -факторов $g_x - g_y$. Оценки высоты барьера, полученные в работах [2–4], вызывают сомнение. Это сомнение относится к применению модели туннелирования. Модель туннелирования, как известно, применима только при условии бесконечно большого барьера (высота барьера много больше кинетической энергии колебаний). Кроме этого обращает на себя внимание тот экспериментальный факт, что величина разности g -факторов $g_x - g_y$ для большинства исследованных центров мала, а для ряда центров вообще равна нулю. Эта особенность приводит к тому, что высота барьера может быть определена таким методом только с низкой точностью. Для центров, для которых $g_x = g_y$, определение высоты барьера этим методом вообще невозможно.

Значительно большее доверие вызывает методика работы [6], в которой высота барьера определяется на основе изучения температурной зависимости пиковой интенсивности резонансных линий для низкотемпературного (ЛТ) и высокотемпературного (НТ) спектров в кристалле $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Если предполагать, как это делается в работах [7, 8], что высокотемпературный спектр возникает в результате заселения возбужденных вибронных состояний, то интегральная интенсивность высокотемпературного спектра ЭПР пропорциональна $\exp(-E_0/kT)$. Энергия E_0 равна высоте потенциального барьера. В работе [6] для определения высоты барьера исследуется пиковая интенсивность резонансных линий. Температурные зависимости пиковой и интегральной интенсивностей могут заметно различаться в результате температурного изменения ширины резонансных линий.

Целью настоящей работы является определение высоты потенциального барьера ян-теллеровского иона на основе исследования температурной зависимости интегральной интенсивности низкотемпературного спектра ЭПР. Для исследования выбран кристалл $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в котором магнитный центр иона Cu^{2+} хорошо исследован в ряде работ [2, 9, 10].

Для получения количественных характеристик температурной зависимости низкотемпературного спектра проведено разложение экспериментальной линии поглощения спектра ЭПР на составляющие. Для этого проведено моделирование формы линии поглощения низкотемпературного спектра, основанное на использовании метода функций Грина. Более подробно методика расчета модельной формы линии поглощения описана в разд. 3.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Кристаллы $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с 0.1 % ионов Cu^{2+} выращены из водного раствора методом испарения. Кристалл относится к тригональной сингонии, пространственная группа — C_{3i} [11]. Ион Cu^{2+} изovalентно замещает ион Zn^{2+} . Ближайшее окружение иона Cu^{2+} образовано шестью молекулами воды, которые образуют почти правильный октаэдр, имеющих небольшое искажение вдоль оси C_3 .

Исследование спектров ЭПР проведено на спектрометре ЭПР с частотой СВЧ-поля равной $\nu = 9.24$ ГГц.

Спектр ЭПР представляет собой суперпозицию вкладов разной природы. Один из вкладов преобладает при низкой (гелиевой) температуре и поэтому может быть назван низкотемпературным. Второй вклад преобладает при высокой температуре (комнатной) и поэтому может быть назван высокотемпературным. Каждый из этих спектров может быть описан спиновым гамильтонианом. Кроме этих двух вкладов, в спектре ЭПР иона Cu^{2+} существует дополнительный вклад, который наблюдается при низкой температуре, но не описывается спиновым гамильтонианом.

2.1. Низкотемпературный спектр ЭПР

При низкой температуре основные особенности спектра определяются вкладом, который обычно называют низкотемпературным спектром ЭПР. В свою очередь низкотемпературный спектр представляет собой суперпозицию трех спектров ЭПР. Главные оси симметрии этих спектров взаимно ортогональны. Относительно тригональной оси кристалла эти оси расположены симметрично и повернуты на один и тот же угол равный 54.7° .

Если систему координат выбрать совпадающей с тремя взаимно ортогональными осями спектров ЭПР, то для краткости магнитный центр, ось симметрии которого направлена по оси X , можно назвать X -центром. Аналогично Y - и Z -центры имеют оси анизотропии направленные соответственно вдоль осей Y и Z .

На рис. 1а приведен вид спектра ЭПР в случае, если направление магнитного поля определяется углами $\theta = 24.7^\circ$, $\varphi = 45^\circ$ сферической системы координат.

Для разложения спектра на составляющие спектр ЭПР удобно представить не в форме производной от линии поглощения, как это обычно принято при использовании метода фазового де-

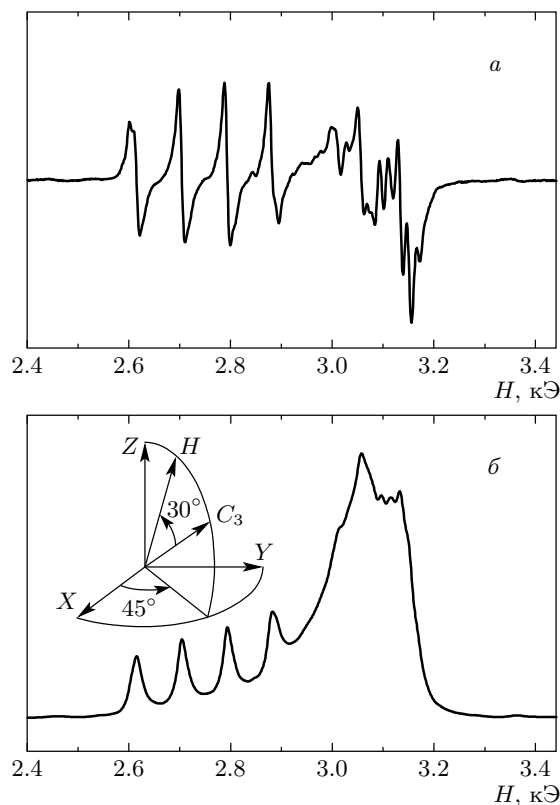


Рис. 1. Вид спектра ЭПР иона Cu^{2+} в $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при $T = 5.4$ К: *a* — производная от линии поглощения, *b* — линия поглощения. Угол между осью C_3 и направлением магнитного поля равен 30°

тектирования, а в форме линии поглощения, как приведено на рис. 1б.

Первые по полю четыре резонансные линии шириной $\Delta H = 28$ Э представляют линии сверхтонкого расщепления Z -центра. Частично расщепленная широкая линия в сильных полях ($H \approx 3.1$ кЭ) представляет собой суперпозицию линий спектра от X - и Y -центров.

Низкотемпературный спектр ЭПР магнитного центра с главной осью симметрии вдоль оси Z можно описать спиновым гамильтонианом (1) с электронным спином $S = 1/2$ и ядерным спином $I = 3/2$:

$$H_{LT} = g_{\parallel} \mu_B H_z S_z + g_{\perp} \mu_B (H_x S_x + H_y S_y) + AS_z I_z + B(S_x I_x + S_y I_y) + P \{ I_z^2 + I(I+1)/3 \}, \quad (1)$$

где H_x, H_y, H_z — компоненты магнитного поля, $S_x, S_y, S_z, I_x, I_y, I_z$ — компоненты операторов электронного и ядерного спинов, g_{\parallel}, g_{\perp} — элементы g -тензора, A и B — параметры сверхтонкого расщепления, P — параметр ядерного квадрупольного расщепления.

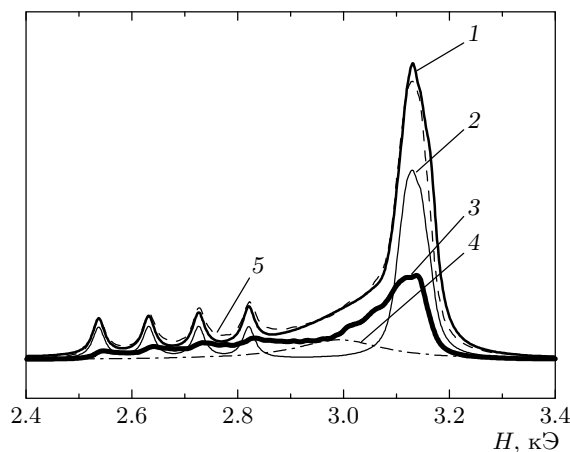


Рис. 2. Вид спектра ЭПР иона Cu^{2+} в $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при $T = 9$ К и направлении магнитного поля вдоль оси симметрии Z -центра: 1 — экспериментальная форма линии поглощения, 2 — форма линии поглощения низкотемпературного спектра ЭПР, 3 — форма линии поглощения низкотемпературного спектра ЭПР, усредненного в результате вращения вокруг оси C_3 , 4 — форма линии поглощения высокотемпературного спектра ЭПР, 5 — сумма вкладов 2, 3 и 4

Особенность спектра ЭПР иона Cu^{2+} такова, что параметры $g_{\parallel} = 2.460 \pm 0.004$, $g_{\perp} = 2.105 \pm 0.004$, $|A| = (100 \pm 9) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ определяются относительно просто и с достаточно высокой точностью на основе низкотемпературного спектра ЭПР при $H \parallel Z$. Вид спектра ЭПР в этой ориентации магнитного поля приведен на рис. 2.

Параметры B, P , как правило, малы и могут проявить себя в спектре ЭПР только при отклонении магнитного поля от главной оси анизотропии. Авторам не удалось определить эти параметры из-за относительно большой ширины резонансной линии. При моделировании формы линии поглощения низкотемпературного спектра использованы значения параметров $|B| = 14 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $P = +8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, которые получены ранее в работе [10] на образце, обогащенном дейтерием.

2.2. Температурное изменение спектра

Температурное изменение спектра ЭПР происходит в результате действия двух основных механизмов. Первый механизм — обычный и определяется изменением разности заселенностей резонансных состояний, что приводит к уменьшению интегральной

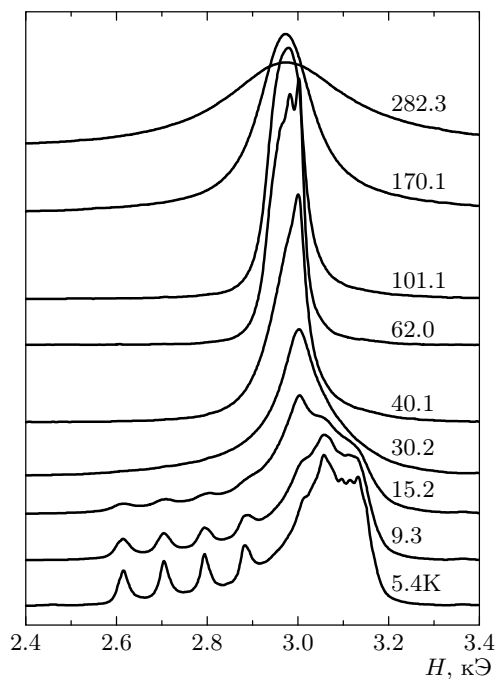


Рис. 3. Изменение формы линии поглощения спектра ЭПР иона Cu^{2+} в $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при изменении температуры. Ориентация магнитного поля показана на рис. 1

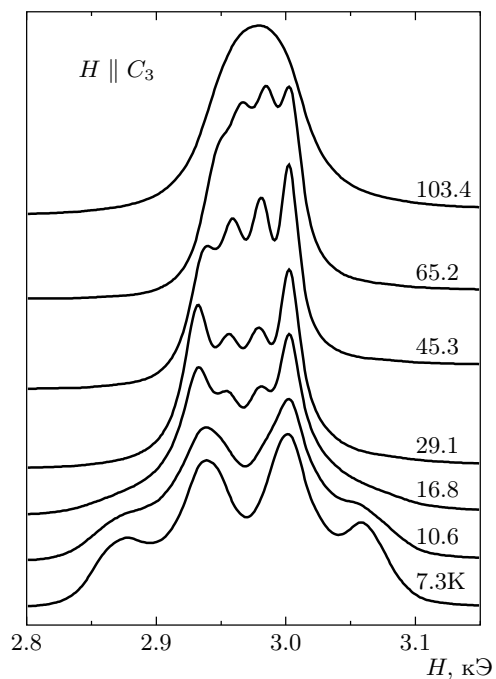


Рис. 4. Изменение формы линии поглощения спектра ЭПР иона Cu^{2+} в $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при изменении температуры. Магнитное поле направлено вдоль оси третьего порядка кристалла

интенсивности резонансных линий спектра в соответствии с соотношением

$$I(T) = I_0 \text{th} (h\nu/2kT), \quad (2)$$

где $h\nu$ — величина СВЧ-кванта, k — постоянная Больцмана, T — температура.

Второй механизм характерен для магнитных центров, обладающих многотетраминным потенциалом. В результате действия этого механизма происходит перераспределение интенсивности спектра между вкладом низкотемпературного и высокотемпературного спектров ЭПР. При температуре близкой к температуре жидкого гелия преобладает вклад низкотемпературного спектра. Повышение температуры приводит к уменьшению интенсивности низкотемпературного спектра и увеличению интенсивности высокотемпературного спектра. При комнатной температуре наблюдается только высокотемпературный спектр.

Процесс перераспределения интенсивности показан на рис. 3, 4. Для выделения действия второго механизма в чистом виде на рис. 3, 4 показана температурная зависимость приведенной интегральной интенсивности, которая получена делени-

ем экспериментального значения интенсивности на $\text{th}(h\nu/2kT)$.

На рис. 3 видно, что увеличение температуры приводит к уменьшению пиковой интенсивности линий Z-центра низкотемпературного спектра. Это изменение определяется двумя причинами: уширением резонансной линии и перераспределением интенсивности между низкотемпературным и высокотемпературным спектрами.

Температурная зависимость ширины резонансной линии приведена на рис. 5. При температурах $T < 20$ К экспериментально удается определить ширину линии низкотемпературного спектра Z-центра. Точки на рис. 5 получены в результате сравнения модельной линии поглощения низкотемпературного спектра с экспериментальной линией поглощения, которые хорошо описываются линейной зависимостью (см. рис. 5б). При температурах $T > 20$ К ширина линии Z-центра не может быть определена, потому что интенсивность линии становится соизмеримой или меньшей величины шума. При температурах $T > 100$ К экспериментально удается определить ширину линии высокотемпературного спектра. Обращает на себя внимание то, что температурные зависимости ΔH_{LT} и ΔH_{HT} существенно различны.

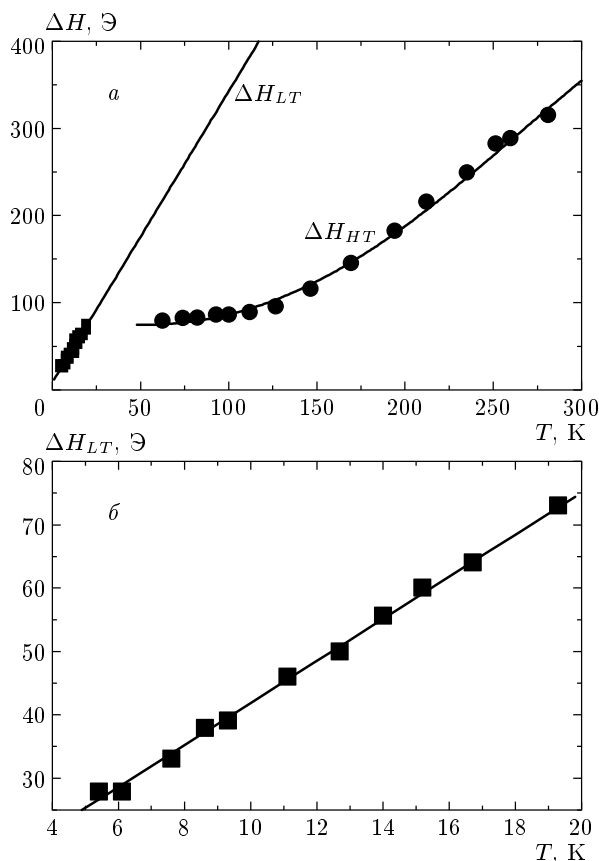


Рис. 5. а) Температурные зависимости ширины резонансных линий высокотемпературного (НТ) и низкотемпературного (ЛТ) спектров ЭПР иона Cu^{2+} в кристалле $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. б) Температурная зависимость ширины резонансных линий низкотемпературного спектра ЭПР, $\Delta H = 9.55 + 3.289T$

Детальный анализ спектра при цифровой обработке данных, приведенных на рис. 3, показывает, что низкотемпературный спектр Z -центра наблюдается до температуры $T = 40$ К, вклад низкотемпературного спектра X - и Y -центров на рис. 3 наблюдается при более высокой температуре и проявляется в несимметричности резонансной линии X - и Y -центров.

На рис. 3 видно, что увеличение температуры приводит к увеличению интегральной интенсивности линии высокотемпературного спектра.

При направлении магнитного поля вдоль оси третьего порядка ($H \parallel C_3$) наблюдается сверхтонкое расщепление как низко-, так и высокотемпературного спектра. Сверхтонкое расщепление высокотемпературного спектра на рис. 4 наблюдается при $16.8 \text{ К} \leq T \leq 65 \text{ К}$.

2.3. Высокотемпературный спектр ЭПР

На рис. 4 видно, что при $16 \text{ К} < T < 65 \text{ К}$ высокотемпературный спектр имеет разрешенную сверхтонкую структуру. Главной осью симметрии высокотемпературного спектра является ось третьего порядка кристалла. Высокотемпературный спектр ЭПР можно описать спиновым гамильтонианом

$$H_{HT} = g_{\parallel} \mu_B H_z S_z + g_{\perp} \mu_B (H_x S_x + H_y S_y) + AS_z I_z + B(S_x I_x + S_y I_y). \quad (3)$$

Если использовать экспериментальную форму линии поглощения для $H \parallel C_3$, соответствующую температуре $T = 29.1$ К, то параметры спинового гамильтониана (3) равны $g_{\parallel} = 2.225 \pm 0.004$, $g_{\perp} = 2.197 \pm 0.004$, $A = (24 \pm 4) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Эти значения в пределах погрешности измерения совпадают с результатами работы [10].

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМЫ ЛИНИИ ПОГЛОЩЕНИЯ

Спектр ЭПР иона Cu^{2+} представляет собой суперпозицию различных вкладов, резонансные линии которых могут перекрываться. По этой причине важно проводить сравнение экспериментальной линии поглощения с модельной линией поглощения, полученной на основе спиновых гамильтонианов (1) и (3).

В данной работе для расчета модельной линии поглощения использован метод функций Грина. Поглощаемая мощность W в ЭПР пропорциональна частоте СВЧ-поля ($\omega = 2\pi\nu$), квадрату переменного магнитного поля H_1 и мнимой части восприимчивости χ'' :

$$W = \omega H_1^2 \chi'' / 2. \quad (4)$$

Восприимчивость может быть представлена с помощью запаздывающей коммутаторной функции Грина [12] $\chi(\omega) = -\langle\langle M_{\lambda} | M_{\lambda} \rangle\rangle$.

Экспериментальное исследование в настоящей работе проведено при условии перпендикулярности постоянного и переменного магнитных полей. Основные результаты приведены для ориентации постоянного магнитного поля H в плоскости, параллельной оси Z и симметричной относительно осей X и Y . Для магнитных центров X , Y , Z проекции операторов магнитного момента M на ось λ , направление

которой совпадает с направлением переменного магнитного поля H_1 , можно представить в виде

$$\begin{aligned} M_\lambda &= \mu_B(g_{\parallel}S_x - g_{\perp}S_y)/\sqrt{2} \quad \text{для } X\text{-центра,} \\ M_\lambda &= \mu_B(g_{\perp}S_x - g_{\parallel}S_y)/\sqrt{2} \quad \text{для } Y\text{-центра,} \\ M_\lambda &= \mu_B g_{\perp}(S_x - S_y)/\sqrt{2} \quad \text{для } Z\text{-центра.} \end{aligned} \quad (5)$$

Для расчета функций Грина удобно перейти от спиновых операторов S_x, S_y к проективным операторам $P_{mn} \equiv |m\rangle\langle n|$. Волновая функция состояния $|m\rangle$ представляет собой произведение спиновой функции $|m_S\rangle$ на функцию ядерного спина $|m_I\rangle$. Параметры m_S, m_I принимают значения $m_S = \pm 1/2, m_I = \pm 3/2, \pm 1/2$. Состояниям $|m\rangle$ можно присвоить номер m от 1 до 8. Например, $m_S = 1/2, m_I = 3/2$ соответствует $m = 1$, а $m_S = -1/2, m_I = -3/2$ соответствует $m = 8$.

Операторы M_λ можно представить в форме линейной комбинации $M_\lambda = \sum_{m,n} G_{mn} P_{mn}$ проективных операторов. Параметры G_{mn} имеют различные значения для центров X, Y, Z . Например, для X -центра $M_\lambda = \mu_B \{ (g_{\parallel} + ig_{\perp})(P_{15} + P_{26} + P_{37} + P_{48}) + (g_{\parallel} - ig_{\perp}) \times (P_{51} + P_{62} + P_{73} + P_{84}) \} / (2\sqrt{2})$.

Далее численно диагонализуем спиновый гамильтониан (1) и переходим к новым волновым функциям $|\psi_\alpha\rangle$, которые можно представить в форме линейной комбинации первоначальных состояний $|m\rangle$:

$$|\psi_\alpha\rangle = \sum_m a_{\alpha m} |m\rangle. \quad (6)$$

Далее следует перейти к новым проективным операторам $P_{\alpha\beta} = |\psi_\alpha\rangle\langle\psi_\beta|$, которые связаны с операторами P_{mn} соотношением

$$P_{\alpha\beta} = \sum_{n,m} a_{\alpha n} a_{\beta m}^* P_{mn}. \quad (7)$$

Спиновый гамильтониан (1) и операторы M_λ можно представить в форме линейных комбинаций операторов $P_{\alpha\beta}$:

$$H_{LT} = \sum_\alpha \varepsilon_\alpha P_{\alpha\alpha}, \quad M_\lambda = \sum_{\alpha,\beta} B_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta}. \quad (8)$$

Индексы α, β нумеруют состояния и принимают значения от 1 до 8.

Функция Грина $\langle\langle M_\lambda | M_\lambda \rangle\rangle$, выраженная через операторы $P_{\alpha\beta}$, равна

$$\langle\langle M_\lambda | M_\lambda \rangle\rangle = \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} B_{\alpha\beta} B_{\gamma\delta} \langle\langle P_{\alpha\beta} | P_{\gamma\delta} \rangle\rangle. \quad (9)$$

При диагональном спиновом гамильтониане (8) функция Грина может быть вычислена непосредственным решением уравнения для функций Грина [12]. В результате антикоммутирующая функция Грина равна

$$\langle\langle P_{\alpha\beta} | P_{\gamma\delta} \rangle\rangle_E = \delta_{\gamma\beta} \delta_{\alpha\delta} \langle P_{\alpha\alpha} + P_{\beta\beta} \rangle / (E + \varepsilon_\alpha - \varepsilon_\beta), \quad (10)$$

где ε_α — энергия состояния $|\psi_\alpha\rangle$, $\langle P_{\alpha\alpha} \rangle = \exp(-\varepsilon_\alpha/kT)/Z$ — среднее значение оператора $P_{\alpha\alpha}$, Z — статистическая сумма,

$$Z = \sum_\alpha \exp(-\varepsilon_\alpha/kT).$$

Используя свойства функций Грина [12], можно получить мнимую часть запаздывающей коммутаторной функции Грина:

$$\begin{aligned} \text{Im} \langle\langle M_\lambda | M_\lambda \rangle\rangle_\omega &= -\frac{\pi}{2\hbar} \text{th} \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \times \\ &\times \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} B_{\alpha\beta} B_{\gamma\delta} \langle P_{\alpha\alpha} + P_{\beta\beta} \rangle \delta \left(\omega + \frac{\varepsilon_\alpha - \varepsilon_\beta}{\hbar} \right). \end{aligned} \quad (11)$$

В выражении (11) δ -функция $\delta(\omega + (\varepsilon_\alpha - \varepsilon_\beta)/\hbar)$ представляет форму резонансной линии, соответствующей переходу между состояниями $\varepsilon_\alpha, \varepsilon_\beta$. Для расчета реального спектра ЭПР недостаточно учитывать только спиновый гамильтониан (1). Необходимо учитывать также спин-фононное взаимодействие. Учет спин-фононного взаимодействия приводит к уширению резонансной линии. При этом δ -функция в соотношении (11) заменится на функцию Лоренца.

В данной работе при расчете модельной формы линии поглощения использовано соотношение (11), в котором δ -функция заменена на функцию Лоренца с теми же резонансными условиями. Ширина линии определялась по результатам сравнения с экспериментальной линией поглощения.

Преимущество этого метода расчета линии поглощения заключается, прежде всего, в простоте разделения механизмов температурной зависимости спектра ЭПР. Для выделения вклада, связанного с перераспределением интенсивности между низко- и высокотемпературными спектрами, достаточно соотношение (11) разделить на $\text{th}(\hbar\omega/2kT)$. Вторым преимуществом является то, что в соотношении (11) учтены как «разрешенные» квантовомеханические переходы, так и «запрещенные», которые могут вносить заметный вклад в форму линии поглощения, особенно при ориентации магнитного поля, отклоняющейся от главной оси анизотропии магнитного центра.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Прежде всего следует отметить, что спектр ЭПР иона Cu^{2+} в кристалле $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ представляет собой суперпозицию нескольких вкладов, которые имеют различные свойства. Полученные данные позволяют выделить три вклада. Первый вклад имеет преобладающую интенсивность при низких температурах, близких к температуре жидкого гелия. Этот вклад называют низкотемпературным спектром и описывают спиновым гамильтонианом (1). Вторым вкладом преобладает при высокой (комнатной) температуре. Этот вклад называют высокотемпературным спектром ЭПР и описывают спиновым гамильтонианом (3). Кроме этих двух вкладов наблюдается третий вклад, который не может быть описан спиновым гамильтонианом в обычном смысле. Существование этого вклада показано на рис. 2.

Линия 1 на рис. 2 представляет собой экспериментальную линию поглощения. Линия 2 представляет собой низкотемпературный спектр ЭПР, который вычислен на основе спинового гамильтониана (1) по методике, описанной в разд. 3. Сравнение этих двух кривых свидетельствует о том, что экспериментальный спектр ЭПР при $T = 9$ К содержит дополнительный вклад. Этот вклад равен разности интенсивности экспериментальной линии поглощения и интенсивности низкотемпературного спектра. Следует особо отметить, что дополнительный вклад на рис. 2 не может быть описан ни гамильтонианом (1), ни гамильтонианом (3) и по этой причине его следует рассматривать как отдельный дополнительный вклад в спектр ЭПР.

Форма линии поглощения этого вклада напоминает низкотемпературный спектр ЭПР, усредненный в результате вращения вокруг оси третьего порядка кристалла. Форма линии поглощения 3, приведенная на рис. 2, получена усреднением низкотемпературного спектра ЭПР в результате вращения вокруг оси третьего порядка. Линия 4 представляет собой высокотемпературный спектр ЭПР, который вычислен на основе спинового гамильтониана (3). Линия 5 представляет собой сумму вкладов, описанных линиями поглощения 2, 3 и 4. Различие между экспериментальной линией поглощения 1 и модельной линией трех вкладов не превышает 1.5 %.

Вероятной причиной возникновения дополнительного вклада является заселение околбарьерных вибронных состояний, энергия которых соизмерима с высотой барьера. При энергиях вибронных состояний, близких к значению высоты барьера, происходит изменение свойств вибронных

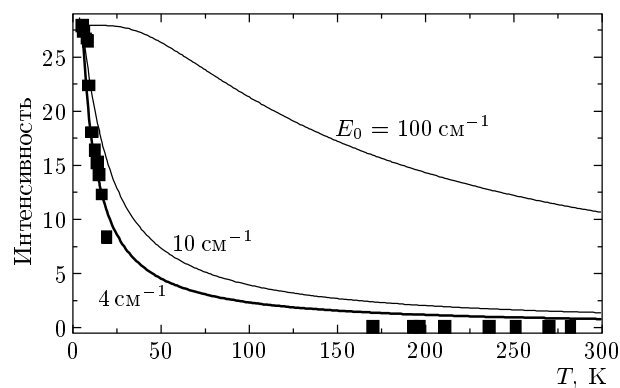


Рис. 6. Температурная зависимость приведенной интегральной интенсивности ($I = I(1 - \exp(-E_0/kT))$) низкотемпературного спектра ЭПР иона Cu^{2+} в $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

состояний от свойств, характерных для подбарьерных состояний, к свойствам, характерным для надбарьерных состояний [7, 8]. В этом случае понятно, почему форма линии поглощения дополнительного вклада напоминает спектр частично разориентированных магнитных центров.

При повышении температуры приведенная интегральная интенсивность дополнительного вклада уменьшается. Причина этого уменьшения аналогична причине уменьшения низкотемпературного спектра и подробно описана в работах [7, 8]. Суть этой причины в изменении заселенностей вибронных состояний. При низкой температуре ($kT < E_0$) надбарьерные состояния практически не заселены, и поэтому экспериментально высокотемпературный спектр не наблюдается. Преобладает вклад низкотемпературного спектра, соответствующий основному вибронному состоянию. Дополнительный вклад соответствует околбарьерным состояниям и может наблюдаться при низкой температуре только при небольшой, по сравнению с kT , высоте барьера E_0 . При увеличении температуры магнитные центры переходят на возбужденные надбарьерные состояния. Интенсивность высокотемпературного спектра возрастает. Количество магнитных центров на основном состоянии и на околбарьерных состояниях уменьшается. В результате этого интенсивность низкотемпературного спектра и интенсивность дополнительного вклада уменьшаются.

Значение высоты барьера получено на основе температурной зависимости приведенной интегральной интенсивности низкотемпературного спектра. Эта зависимость показана на рис. 6.

Экспериментальные точки этой кривой получе-

ны в результате сравнения экспериментальной линии поглощения и модельной линии поглощения низкотемпературного спектра. Форма линии поглощения низкотемпературного спектра вычислялась на основании спинового гамильтониана (1) по методике, описанной в разд. 3. Интенсивность низкотемпературного спектра и ширина линии определялись в результате сравнения с экспериментом. В качестве критерия для сравнения выбрана первая линия сверхтонкого расщепления Z -центра. Эта линия удалена от линии высокотемпературного спектра наиболее далеко, и поэтому она в меньшей степени искажена вкладом высокотемпературного спектра. Интенсивность низкотемпературного спектра и ширина линии подбирались таким образом, чтобы первые линии сверхтонкого расщепления Z -центра экспериментальной линии и модельной совпадали по форме и интенсивности. Полученная таким образом зависимость ширины линии низкотемпературного спектра приведена на рис. 5б. Зависимость ширины линии имеет линейный характер.

Полученная зависимость интенсивности низкотемпературного спектра существенно нелинейна и может быть аппроксимирована соотношением

$$I(T) = I_0 \left(1 - \exp \left(-\frac{E_0}{kT} \right) \right). \quad (12)$$

Если предположить, что все подбарьерные вибранные состояния вносят вклад в низкотемпературный спектр, а все надбарьерные вибранные состояния вносят вклад в высокотемпературный спектр, то параметр E_0 имеет смысл высоты барьера. В случае эквидистантного расщепления вибранных состояний соотношение (12) для интенсивности низкотемпературного спектра можно получить теоретически.

Для сравнения на рис. 6 приведены три кривые, которые соответствуют трем различным значениям высоты барьера E_0 . Сравнение приведенных кривых с экспериментальными результатами показывает, что высота барьера для иона Cu^{2+} в кристалле $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ равна $E_0 = 4 \pm 1 \text{ см}^{-1}$.

Полученное значение высоты барьера в 25 раз меньше значения барьера, которое получено для иона Cu^{2+} в кристалле $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в работах [2, 3], основанных на модели туннелирования.

Следует обратить внимание на температурные зависимости ширины линии низко- и высокотемпературных спектров, которые приведены на рис. 5. Прежде всего, следует отметить, что эти зависимости имеют существенно разный характер. При их качественной оценке можно сказать, что зависимость ширины линии высокотемпературного спектра бо-

лее привычна, а зависимость ширины линии низкотемпературного спектра имеет необычные особенности.

Для высокотемпературного спектра зависимость имеет низкотемпературный участок, на котором ширина слабо зависит от температуры. При увеличении температуры ширина линии плавно возрастает. Такая форма зависимости характерна для релаксационного механизма уширения, связанного с процессами комбинационного рассеяния фононов. Следует отметить, что экспериментальное значение ширины линии высокотемпературного спектра содержит вклад, связанный со сверхтонким расщеплением высокотемпературного спектра. Величина этого вклада около 50 Э.

Температурная зависимость линии низкотемпературного спектра в пределах погрешности измерения в интервале температур $5 \text{ К} < T < 20 \text{ К}$ хорошо описывается линейной зависимостью. К необычным особенностям температурной зависимости следует отнести отсутствие тенденции к уменьшению крутизны наклона кривой при уменьшении температуры. При этом коэффициент температурной зависимости $d\Delta H/dT$ имеет значительную величину для данного интервала температур.

Эти особенности дают основание предполагать наличие дополнительного механизма уширения резонансной линии. Возможной причиной этого дополнительного уширения является увеличение заселенности околбарьерных вибранных состояний. Чем выше температура, тем больше заселенность околбарьерных состояний и тем шире резонансная линия низкотемпературного спектра. При малой высоте барьера ($E_0 = 4 \text{ см}^{-1}$) этот механизм может давать наибольший вклад.

Различия в температурных зависимостях линий низко- и высокотемпературных спектров указывают на различные механизмы уширения этих линий. Эта особенность имеет важное значение для проверки справедливости существующих моделей эффекта Яна–Теллера. Например, в литературе часто встречается объяснение перехода спектра ЭПР от низко- к высокотемпературной форме в результате усреднения спектра ЭПР или даже параметров спинового гамильтониана вследствие перескоков магнитного центра из одной потенциальной ямы в другую. В рамках этой модели квантомеханические переходы происходят между одними и теми же уровнями энергии как для низкотемпературного спектра, так и для высокотемпературного спектра. По этой причине ширина линии низкотемпературного спектра должна плавно переходить в ширину линии высо-

котемпературного спектра. Как показано на рис. 5, плавный переход экспериментально не наблюдается. Различный характер температурных зависимостей, приведенных на рис. 5, указывает на то, что квантовомеханические переходы в низко- и высокотемпературных спектрах происходят между различными энергетическими состояниями. В случае низкотемпературного спектра это вибронные подбарьерные состояния, а в случае высокотемпературного спектра это надбарьерные вибронные состояния.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования спектра ЭПР иона Cu^{2+} в кристалле $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в широком температурном интервале выделены три вклада в суммарное поглощение: низкотемпературный спектр ЭПР, состоящий из трех взаимно перпендикулярных спектров с одинаковыми параметрами спинового гамильтониана, который соответствует вкладу подбарьерных вибронных состояний, высокотемпературный спектр ЭПР, представляющий почти изотропный спектр, соответствующий вкладу надбарьерных вибронных состояний, а также дополнительный вклад, который может быть отнесен к околбарьерным состояниям.

Обнаружены существенно различные зависимости от температуры ширины линии низкотемпературного и высокотемпературного спектров, свидетельствующие о том, что квантовомеханические переходы в низко- и высокотемпературных спектрах происходят между различными энергетическими состояниями.

Определено значение высоты потенциального барьера (4 см^{-1}), разделяющего три эквивалентные ян-теллеровские потенциальные ямы иона Cu^{2+} . Полученное значение высоты барьера для иона Cu^{2+} в кристалле $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ значительно отличается от оценки (100 см^{-1}), приведенной ранее [2, 3] для кристаллов фторосиликата цинка.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, Мир, Москва (1973).
2. В. Н. Васюков, С. Н. Лукин, Г. А. Цинцадзе, ФНТ **10**, 742 (1984).
3. С. Н. Лукин, ФТТ **33**, 47 (1991).
4. С. Н. Лукин ФТТ **31**, 244 (1989).
5. K. P. Lee and D. Walsh, *Canad. J. Phys.* **49**, 1620 (1971).
6. R. G. Wilson, F. Holuj, and N. E. Hedgcock, *Phys. Rev. B* **1**, 3609 (1970).
7. V. N. Vasyukov, *Phys. Stat. Sol. (b)* **137**, 623 (1986).
8. И. Н. Васюков, Б. Я. Сухаревский, ФНТ **20**, 821 (1994).
9. B. Bleaney, K. D. Bowers, and R. S. Trenam, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **228**, 157 (1955).
10. Le Si Dang, R. Buisson, and F. I. B. Williams, *J. de Phys.* **35**, 46 (1974).
11. R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Interscience Publ., New York, Vol. 3 (1965).
12. Д. Н. Зубарев, *Неравновесная статистическая термодинамика*, Наука, Москва (1971).