

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

С. А. Альтшулер и Б. М. Козырев

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

1.1. Парамагнитный резонанс и история его открытия

Парамагнитный резонанс представляет собою совокупность явлений, связанных с квантовыми переходами, происходящими между энергетическими уровнями макроскопических систем под влиянием переменного магнитного поля резонансной частоты. Обычно энергетические расщепления лежат в радиочастотной области (10^7 — 10^{11} гц) и создаются внешним статическим магнитным полем, направленным перпендикулярно к слабому осциллирующему магнитному полю. Доступные наблюдения эффекты имеют место в веществах, содержащих достаточное число парамагнитных частиц (атомов, молекул, атомных ядер); в целом же эти вещества могут быть и диамагнитны.

Для парамагнитного резонанса, помимо взаимодействия парамагнитных частиц с излучением, крайне существенно их взаимодействие друг с другом и с окружающими диамагнитными частицами.

Допустим сначала, что мы имеем совокупность изолированных частиц, обладающих спиновым магнетизмом, причем для простоты положим, что спин их S равен $1/2$. В статическом магнитном поле H произойдет расщепление энергетического уровня частицы на два подуровня с интервалом $g\beta H$. Здесь β — магнетон, а g — так называемый фактор спектроскопического расщепления, в нашем случае равный 2. Если перпендикулярно полю H наложить переменное магнитное поле частоты ν , удовлетворяющей условию

$$h\nu = g\beta H, \quad (1)$$

то под влиянием радиочастотного излучения с равной вероятностью будут стимулироваться переходы как с нижнего подуровня на верхний, так и обратно. В результате этого, независимо от первоначального распределения частиц по подуровням, в конце концов заселенность последних выравнивается, после чего суммарное поглощение или излучение энергии веществом прекратится (наступит так называемое насыщение).

Иначе будет обстоять дело, если учесть взаимодействие между частицами. В этом случае мы можем считать, что первоначально вещество, помещенное в поле H , находится в состоянии термодинамического равновесия. При наложении переменного магнитного поля, вследствие большей заселенности нижних подуровней, должно наблюдаться стационарное поглощение энергии этого поля веществом, если только имеется достаточно эффективный механизм, обеспечивающий восстановление равновесного распределения путем перехода энергии возбужденных частиц в тепло (так называемое спин-решеточное взаимодействие).

Резонансному поглощению будет, естественно, сопутствовать аномальная парамагнитная дисперсия и аномальное парамагнитное вращение плоскости поляризации радиочастотных волн. Более детальное рассмотрение этих явлений будет проведено позже, а теперь мы обратимся к истории вопроса.

Парамагнитный резонанс был открыт Е. К. Завойским¹ в 1944 г. в Казани: первые его эксперименты относились к резонансному поглощению в солях ионов группы железа. Открытию Завойского предшествовали некоторые теоретические предположения о природе ожидаемого эффекта. После известных опытов Штерна и Герлаха по пространственному квантованию Эйнштейн и Эренфест² высказали ряд соображений о квантовых переходах между магнитными подуровнями атомов под влиянием равновесного излучения. Опираясь на эти соображения, Дорфман в 1923 г. высказал мысль о возможности резонансного поглощения электромагнитных волн парамагнетиками, назвав это явление фотомангнитным эффектом³.

В 1932 г. появилась выполненная по предложению Паули фундаментальная работа И. Валиера⁴, содержащая квантовую теорию парамагнитной релаксации в твердых телах. Эта работа послужила основанием для всего дальнейшего развития теории динамических явлений в парамагнетиках, в частности парамагнитного резонанса.

С середины 30-х годов Гортер и его сотрудники⁵ начали систематическое изучение поглощения и дисперсии радиочастотных электромагнитных волн парамагнетиками на частотах 10^6 — $3 \cdot 10^7$ гц в присутствии параллельных и перпендикулярных статических полей. Однако их попытки обнаружить парамагнитный резонанс оказались бесплодными⁶ вследствие несовершенства методики и применения недостаточно высоких частот.

Завойский¹ разработал новые высокочувствительные методы изучения парамагнитного резонанса: вместо учета количества тепла, выделяемого парамагнетиком, как это делал Гортер, он стал измерять ослабление энергии высокочастотного электромагнитного поля в результате поглощения. Для получения вполне разрешенных линий парамагнитного резонансного поглощения он расширил диапазон применяемых частот до $3 \cdot 10^9$ гц. Все это и предопределило успех его опытов. Ему не только удалось открыть явление парамагнитного резонанса, но и изучить ряд его закономерностей, а также значительно расширить область исследования парамагнитной релаксации.

Первая теоретическая интерпретация опытов Завойского была предложена Я. И. Френкелем⁷.

Естественным продолжением изучения парамагнитного резонанса, обусловленного магнитными моментами электронов, явилось открытие аналогичного эффекта на атомных ядрах, сделанное Парселлом⁸ и Блохом⁹ с сотрудниками через два года после опубликования работ Завойского. Наконец, в 1950 г. парамагнитный резонанс, обусловленный переходами между квадрупольными энергетическими уровнями ядер в кристаллах в отсутствие внешнего магнитного поля, был открыт Демельтом и Крюгером¹⁰.

В послевоенные годы, в связи с большим прогрессом радио- и микроволновой техники, с одной стороны, и с обнаружившимися весьма ценными приложениями метода парамагнитного резонанса к решению вопросов физики твердого тела, физики атомного ядра, химии и, наконец, техники появилось огромное количество работ, основанных на этом методе. Поэтому дальнейшее изложение вряд ли целесообразно проводить в историческом аспекте.

Существуют две линии исследований, использующих идею магнитного резонанса. Одна из них связана с изучением изменений, происходящих

с веществом в результате магнитного резонанса. Начало этим исследованиям было положено Раби¹¹, разработавшим, по предложению Гортера, метод определения магнитных моментов атомных ядер в молекулярных пучках, основанный на изменении ориентации спина в условиях магнитного резонанса. К тому же направлению можно отнести опыты Альвареца и Блоха по определению магнитного момента нейтрона¹², опыты Дётча с позитронием¹³, оптический эффект Кастлера¹⁴. Все перечисленные эксперименты осуществлялись в пучках магнитных частиц, между которыми отсутствуют сколько-нибудь значительные взаимодействия.

Другая линия исследований относится к макроскопическим системам, в которых внутренние взаимодействия играют существенную роль. В этом случае наиболее удобно изучать изменения, происходящие не с веществом, а с электромагнитным полем. Начало этого направления было положено опытами Завойского. Большим преимуществом методов этого типа является возможность получать целый ряд важных сведений, касающихся межатомных взаимодействий. В нашем определении парамагнитного резонанса, данном в начале статьи, мы хотим отметить и эту сторону явления.

1.2. Парамагнитный резонанс как часть учения о магнетизме

Для современного этапа учения о парамагнетизме характерен переход от исследования магнитных свойств вещества в статических условиях к явлениям, наблюдаемым в переменных магнитных полях. Современное учение о динамическом парамагнетизме развивается по трем направлениям:

1) адиабатическое размагничивание, 2) парамагнитная релаксация и 3) парамагнитный резонанс. Между этими направлениями имеется настолько глубокая связь, что некоторые авторы¹⁵ считают, например, парамагнитный резонанс частью учения о парамагнитной релаксации, тогда как другие¹⁶, наоборот, рассматривают парамагнитную релаксацию как парамагнитный резонанс, обязанный переходом нулевой частоты. Эта тесная связь позволяет проводить общее теоретическое рассмотрение ряда вопросов, относящихся ко всем трем направлениям, получать дополняющие друг друга сведения о различных физических константах, таких как магнитная теплоемкость веществ, времена релаксации и т. п.

Если при изучении поведения веществ в постоянных магнитных полях основной характеристикой является статическая восприимчивость χ_0 , то при переходе к динамическим явлениям восприимчивость удобно рассматривать как комплексную величину $\chi = \chi' - i\chi''$; изменяющаяся синфазно с полем часть намагничения определяется динамической восприимчивостью χ' , а поглощение энергии переменного поля парамагнетиком — коэффициентом χ'' . Задачей теории парамагнитного поглощения и дисперсии является установление зависимости коэффициентов χ'' и χ' от частоты переменного поля и напряженности приложенного статического поля. Общая связь между коэффициентами χ' и χ'' дается соотношениями Крамерса — Кронига¹⁷:

$$\left. \begin{aligned} \chi'(\nu) &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\nu_1 \chi''(\nu_1)}{\nu_1^2 - \nu^2} d\nu_1 + c, \\ \chi''(\nu) &= -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\nu \chi'(\nu_1)}{\nu_1^2 - \nu^2} d\nu_1. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Дисперсионные формулы в замкнутой форме были получены только для газов¹⁸. Естественно, что для конденсированных систем с их весьма сложными внутренними взаимодействиями простое решение этой задачи вряд ли возможно. Поэтому приходится пользоваться приближенными формулами. Удобно ввести функцию формы линии поглощения $g(\nu)$, удовлетворяющую соотношению

$$\int_0^{\infty} g(\nu) d\nu = 1. \quad (3)$$

Сравнение с соотношениями (2) при $\nu = 0$ показывает, что

$$g(\nu) = \frac{2}{\pi} \frac{\chi''(\nu)}{\nu/\nu_0}. \quad (4)$$

При сопоставлении с экспериментом для описания $g(\nu)$ принимают обычно либо функции гауссова типа, например

$$g(\nu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \left\{ e^{-\frac{(\nu-\nu_0)^2}{2\sigma^2}} + e^{-\frac{(\nu+\nu_0)^2}{2\sigma^2}} \right\} = g_1(\nu) + g_2(\nu), \quad (5)$$

либо лоренцова типа:

$$g(\nu) = \frac{\Delta\nu}{2\pi} \left\{ \frac{1}{(\nu-\nu_0)^2 + \frac{1}{4}\Delta\nu^2} + \frac{1}{(\nu+\nu_0)^2 + \frac{1}{4}\Delta\nu^2} \right\} = g_1(\nu) + g_2(\nu). \quad (6)$$

Здесь $\nu_0 = g^2 H/h$, $\sigma = \Delta\nu/2 \sqrt{2 \ln 2}$ — полуширина линии поглощения на высоких частотах. Вторые члены правых частей формул (5) и (6) при $\nu \gg \Delta\nu$ исчезают; необходимость же их введения определяется четностью эффекта поглощения по отношению к полю H ¹⁹.

Эксперименты по электронному парамагнитному резонансу проводятся путем изучения зависимости χ' и χ'' от величины поля H при $\nu = \text{const}$. Поэтому соотношения Крамерса — Кронига должны быть видоизменены¹⁹:

$$\left. \begin{aligned} \chi_0 - \chi'(H) &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{F(H+H_1) - F(H-H_1)}{H_1} dH_1, \\ F(H) &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\chi'(H+H_1) - \chi'(H-H_1)}{H} dH_1, \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

где обозначено $F(H) = \chi''(H) - \pi\nu\chi_0 g_2(\nu)$. Так как $g_2(\nu)$ представляет собой монотонно убывающую функцию, то несущественно, какие выражения для него приняты. Парамагнитный резонанс в большинстве случаев изучается путем измерения $\chi''(H)$. Парамагнитная дисперсия в резонансных условиях была впервые наблюдаема Завойским²⁰ на соли MnSO_4 ; дальнейшие измерения $\chi'(H)$ описаны в работах²¹. На рис. 1 приведены типичные кривые резонансного парамагнитного поглощения и дисперсии.

Парамагнитный резонанс может быть обнаружен не только с помощью измерений χ' и χ'' , но и путем наблюдения вращения плоскости

поляризации микроволн в парамагнетиках под влиянием статического магнитного поля. Рядом авторов была рассмотрена теория этого эффекта²² и проведены соответствующие измерения²³. Типичная кривая $\varphi(H)$ приведена на рис. 2.

Между углом поворота плоскости поляризации φ и парамагнитным поглощением существует простая интегральная связь²⁴:

$$\varphi = \frac{4\pi\nu\sqrt{\varepsilon}}{c} \int_0^\infty \frac{\chi''(H+H_1) - \chi''(H-H_1)}{H_1} dH_1. \quad (8)$$

Приведенные интегральные соотношения (7) и (8) позволяют контролировать правильность формы экспериментальных кривых парамагнитного резонанса. В последнее время начаты исследования и других

аналогов магнитооптических явлений на микроволнах в условиях магнитного резонанса, например эффекта Коттона — Мутона²⁵.

Совокупность результатов, полученных с помощью парамагнит-

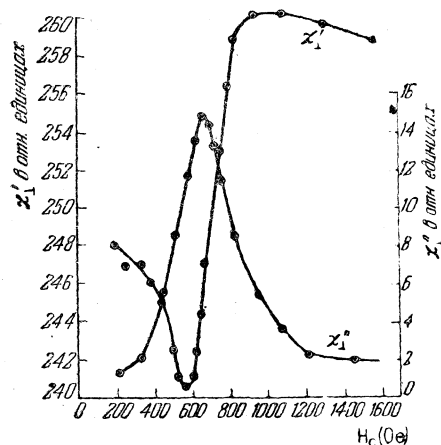


Рис. 1. Резонансное парамагнитное поглощение и дисперсия восприимчивости в сульфате марганца при $\lambda \approx 16$ см²⁰.

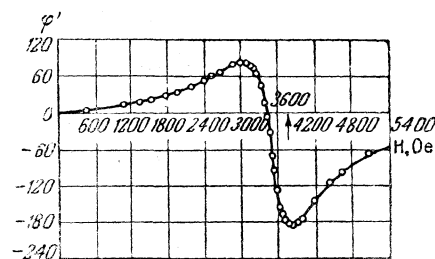


Рис. 2. Резонансное парамагнитное вращение плоскости поляризации в MnCO_3 при $\lambda \approx 3,2$ см²³.

ного резонанса, дает очень важные для учения о магнетизме характеристики различных веществ. Здесь достаточно назвать: магнитные и механические моменты атомов, молекул, атомных ядер; времена парамагнитной релаксации и т. д.

1.3. Парамагнитный резонанс и спектроскопия

Парамагнитный резонанс является составной частью спектроскопии, поскольку дает возможность определять положение энергетических уровней магнитных частиц. Представляет интерес рассмотреть особенности парамагнитного резонанса сравнительно со спектроскопией в области оптических частот.

1. Отметим, прежде всего, что диапазон применяемых в опытах по магнитному резонансу частот находится между 10^6 — 10^{11} гц. Использование этих частот, лежащих за пределами инфракрасной части спектра, позволяет с большой точностью исследовать такие малые расщепления энергетических уровней, которые недоступны или почти недоступны оптическим методам.

2. Для радиочастотной области вероятность спонтанных переходов очень мала, так как она пропорциональна ν^3 . Поэтому при изучении

парамагнитного резонанса приходится иметь дело только с вынужденными поглощением и испусканием.

3. Если оптические спектры в громадном большинстве случаев объяснены электрическими дипольными переходами между энергетическими уровнями, то линии парамагнитного резонансного поглощения возникают исключительно за счет магнитных дипольных переходов. Благодаря этому коэффициенты Эйнштейна для вынужденного поглощения и испускания в случае парамагнитного резонанса будут примерно на 4 порядка ниже.

4. Вследствие сказанного эффект парамагнитного резонанса является весьма тонким; возможность его наблюдения, помимо высокой чувствительности радиотехнических методов детектирования, связана с огромным числом вступающих в игру фотонов. Так, при падающей мощности в 1 мвт, за секунду образуется $n \sim 10^{20}$ фотонов.

5. Из соотношений неопределенности между числом фотонов и фазой электромагнитной волны вытекает, что в нашем случае, благодаря огромной величине n , фаза будет определена с весьма большой точностью. Следствием этого является возможность рассматривать электромагнитное поле в радиоспектроскопии как классическую величину.

6. В области оптических частот ширина линии всегда очень мала по сравнению с основной частотой. В исследованиях парамагнитного резонанса соотношение между этими величинами становится совсем другим, так как взаимодействия, вызывающие расширение линий, могут иметь одинаковый порядок с энергетическими расщеплениями, определяющими резонансные частоты. Поэтому у линий парамагнитного резонанса ширина нередко сравнима с основной частотой и может быть измерена с большой точностью. Это открывает широкие возможности исследования различных типов взаимодействий в парамагнетиках путем анализа формы и ширины линий парамагнитного резонанса и характера их зависимости от различных факторов.

Важнейшими факторами, определяющими ширину линии, являются магнитные дипольные взаимодействия, обменные силы, влияние локального электрического поля, создаваемого окружением магнитных частиц, и действие теплового движения. Очевидно, что естественная ширина линий радиочастотных спектров совершенно ничтожна.

7. В отличие от условий оптических экспериментов в радиоспектроскопии обычно пользуются излучением настолько монохроматичным, что генерируемая полоса частот оказывается несравненно уже ширины линии поглощения.

8. Спектры парамагнитного резонанса изучаются не путем изменения частоты падающего излучения, а посредством изменения собственных частот поглощающих систем. Это изменение производится путем вариации статического магнитного поля.

Парамагнитный резонанс изучается в разнообразных веществах, у которых носителями магнетизма могут быть ионы в кристаллах, жидкостях и газах; электроны проводимости в металлах и полупроводниках и, наконец, молекулы свободных радикалов. На детальном рассмотрении спектров отдельных классов парамагнетиков мы остановимся позже.

1.4. Экспериментальные методы

Применяемая в настоящее время методика исследования парамагнитного резонанса основывается на определении изменений какого-либо параметра радиотехнической схемы, связанного с изменениями высоко-

частотного поля, происходящими вследствие парамагнитного поглощения в изучаемом веществе или вследствие дисперсии восприимчивости.

За недостатком места мы не имеем здесь возможности останавливаться подробно на технике измерений и применяемой аппаратуре; поэтому мы вынуждены будем ограничиться лишь немногими указаниями, отослав интересующихся к книге Горди²⁶ и к многочисленным оригинальным работам, описывающим современные установки, например²⁷.

Техника измерений различна для диапазонов частот 10^6 — 10^9 гц, с одной стороны, и 10^{10} — 10^{11} гц, с другой, что дает основание некоторым авторам²⁶ делать различие между радиочастотной и микроволновой магнитной спектроскопией. Это различие представляется, однако, мало обоснованным, поскольку природа изучаемых явлений в обоих случаях одна и та же.

При исследованиях в микроволновом диапазоне (10^{10} — 10^{11} гц) вещество помещается в резонансную полость, расположенную между полюсами электромагнита таким образом, чтобы действующие на вещество статическое и переменное магнитные поля были взаимно перпендикулярны. При этом для образца выбирается такое место, где переменное электрическое поле минимально, а магнитное — максимально. В процессе измерений частота микроволнового генератора, возбуждающего электромагнитные колебания в полости, поддерживается постоянной, напряженность же статического поля изменяется. Выбор такой формы опыта обусловливается тем, что изучение зависимости $\chi''(\nu)$ при $H = \text{const}$ вносило бы дополнительные экспериментальные трудности, связанные с изменением мощности генератора при изменении частоты создаваемого им излучения.

Применяются два основных метода измерения парамагнитного резонанса на микроволнах. В первом парамагнитное резонансное поглощение детектируется по изменению мощности, проходящей через резонансную полость (метод проходящей волны), а во втором по изменению мощности, отраженной от полости (метод отраженной волны). Для очень широких линий поглощения измерения производятся «по точкам»: при данной напряженности статического поля H генератор настраивается в резонанс с полостью, и мощность, выходящая из полости, подается на кристаллический детектор, работающий в квадратичном режиме. Выпрямленный сигнал вызывает отклонения гальванометра, пропорциональные мощности, падающей на детектор.

Для изучения не слишком широких линий парамагнитного поглощения весьма удобным является использование модуляции статического магнитного поля полем звуковой частоты, впервые примененное Е. К. Завойским¹. Если амплитуда модуляции при заданной напряженности статического поля захватывает область парамагнитного резонанса, то будет иметь место соответствующая модуляция мощности, проходящей через полость (или отраженной от нее). Эта модуляция может быть усилена и подана на осциллограф, горизонтальная развертка которого синхронизирована с полем модуляции. Возможности усиления сигнала ограничиваются главным образом шумами кристаллического детектора при звуковых частотах; для устранения этого в некоторых установках кристаллический детектор заменяется болометром. Пример блок-схемы микроволнового спектроскопа для наблюдения парамагнитного резонанса приведен на рис. 3.

На низких частотах (10^6 — 10^9 гц) исследуемое вещество помещается обычно не в резонансную полость, а в катушку самоиндукции, составляю-

щую часть контура электронного автогенератора или индуктивно связанную с ним. Измерения в этой области частот чаще всего производятся

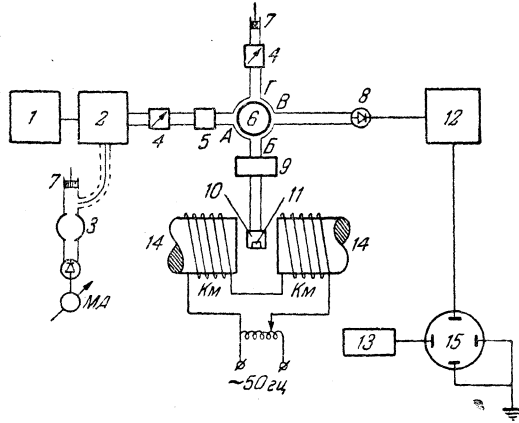


Рис. 3. Блок-схема микроволнового спектроскопа для наблюдения парамагнитного резонанса²⁷: 1 — источник стабилизированного напряжения; 2 — клистронный генератор; 3 — волномер; 4 — аттенюатор; 5 — фазовращатель; 6 — гибридное кольцо; 7 — поршень; 8 — кристаллический детектор; 9 — шлейф; 10 — резонатор; 11 — образец; 12 — усилитель низкой частоты; 13 — развертка; 14 — электромагнит; 15 — осциллограф.

питных частиц с шириной линии поглощения порядка 1 гаусса. Для веществ, дающих более широкие линии, интенсивность сигнала ($\chi''_{\max}$), естественно, уменьшается, и предельно обнаружимое количество парамагнитных центров в образце становится большим.

Точность определения положения резонанса зависит в первую очередь от точности измерения напряженности статического магнитного поля в резонансе. Эти измерения производятся с помощью флюксметров, построенных на принципе парамагнитного резонанса протонов. Наряду с этим для градуировки поля применяются стандартные вещества, дающие узкие линии поглощения с хорошо определенным g -фактором. Чаще всего для этой цели используется свободный радикал дифенилпикрилгидразил.

Источником статического магнитного поля служат большей частью электромагниты. Ввиду того, что в большинстве случаев линии электронного парамагнитного поглощения довольно широки, особенно жестких требований к однородности и стабильности поля не предъявляется, за исключением работ со свободными радикалами.

с помощью метода реакции на генератор, предложенного Забойским¹. При соблюдении известных условий изменение ваттной нагрузки на генератор вызывает пропорциональное ему изменение сеточного или анодного тока; изучая зависимость одного из этих параметров от напряженности статического магнитного поля, можно получить кривую парамагнитного резонанса поглощения χ'' (Н); так же как в микроволновом диапазоне в этой области частот широко используется модуляция магнитного поля. Пример блок-схемы для исследования парамагнитного резонанса на низких частотах приведен на рис. 4.

Чувствительность современных установок весьма велика. Уже не является рекордным детектирование резонанса в образцах, содержащих 10^{13} маг-

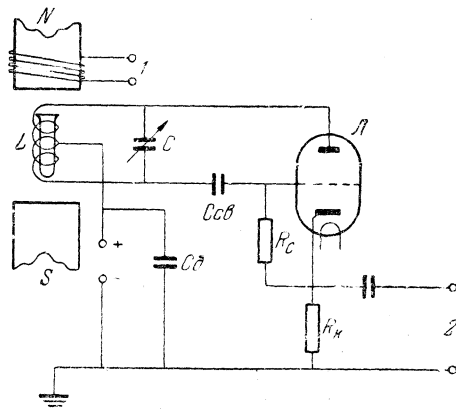


Рис. 4. Блок-схема радиоспектроскопа для наблюдения парамагнитного резонанса на частотах 10^7 — 10^8 гц¹: 1 — модуляционная обмотка электромагнита; 2 — к усилителю низкой частоты.

§ 2. СПЕКТРЫ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Среди различных классов парамагнетиков наиболее изученными являются ионные кристаллы. Парамагнитные свойства присущи ионным кристаллам, содержащим элементы переходных групп, ибо только атомы этих элементов сохраняют в процессе кристаллообразования недостроенные электронные оболочки.

При построении теории энергетических спектров ионных парамагнитных кристаллов прежде всего необходимо учесть взаимодействие электронов друг с другом и с ядром внутри каждого иона, затем электростатические, магнитные и обменные взаимодействия между различными ионами и, наконец, действие внешнего магнитного поля. Магнитные и обменные силы создают узкие квазинепрерывные энергетические полосы, ибо силы эти в не слишком магнитноконцентрированных веществах малы, а число возможных ориентаций моментов магнитных частиц кристалла по отношению друг к другу огромно. В результате магнитные и обменные взаимодействия, как правило, не влияют на вид спектра парамагнитного резонанса *), а вызывают лишь расширение отдельных линий. Поэтому на этих взаимодействиях мы остановимся в следующем параграфе, посвященном форме линий поглощения.

Исходным пунктом нашего дальнейшего теоретического рассмотрения будут свободные ионы, электростатическое взаимодействие между которыми мы будем приближенно учитывать, считая, что каждый ион находится в некотором среднем электрическом поле, создаваемом всеми окружающими частицами. Это поле будем коротко называть кристаллическим.

Действие кристаллического поля всегда слабее кулоновского взаимодействия между электронами внутри атома. Поэтому мы можем пользоваться методом самосогласованного поля и говорить о конфигурации электронов, образующих незаполненный слой парамагнитного иона. Различным переходным группам соответствуют следующие электронные конфигурации ионов: группа железа (от Ti до Cu) — $3d^n$, группа палладия (от Zr до Ag) — $4d^n$, редкие земли (от Ce до Yb) — $4f^n$, группа платины (от Hf до Au) — $5d^n$, актиниды (от U и далее) — $6d5f^n$. Метод самосогласованного поля не учитывает полностью электростатическое взаимодействие между электронами. Поэтому для расчетов, проводимых обычно методом возмущений, необходимо знать, в каком соотношении находятся между собой неучтенная часть электростатического отталкивания между электронами, магнитные связи между их спиновыми и орбитальными моментами и силы кристаллического поля. Различают три случая. Кристаллическое поле называют слабым, если оно не в состоянии нарушать связь между орбитальными и спиновыми моментами всей незаполненной электронной оболочки. Поле считают средним, если его действие сильнее спин-орбитальной связи электронов, но намного слабее взаимодействия между отдельными электронами. Наконец, поле называют сильным, если его действие значительнее связи между электронами недостроенной оболочки, приводящей к образованию термов. Первые два случая реализуются у гидратированных солей редкоземельных элементов и элементов группы железа соответственно. Случай сильного поля в чистом виде не встречается, ибо, если кристаллическое поле становится значительнее взаимодействия между электронами, то всегда заметную роль начинает играть ковалентная связь парамагнитного атома с его ближайшим окружением.

*) На некоторых исключениях мы остановимся ниже (см. 2.1.).

Для всей теории спектров парамагнитного резонанса фундаментальное значение имеет теорема Крамерса²⁸, согласно которой электрические силы не в состоянии полностью снять вырождение энергетического уровня системы, содержащей нечетное число электронов. Отсюда вытекает, что энергетические уровни ионов, содержащих четное число электронов, в кристаллах с внутренним электрическим полем низкой симметрии будут простыми, и поэтому наблюдение парамагнитного резонанса (на радиочастотах) может оказаться неосуществимым. Наоборот, на ионах с нечетным числом электронов при подходящих температурных условиях парамагнитный резонанс всегда доступен наблюдению.

Энергию иона в электрическом поле кристалла можно представить в виде

$$\mathcal{H}_c = \sum_i -eV(x_i, y_i, z_i), \quad (9)$$

где V — потенциал кристаллического поля, x_i, y_i, z_i — координаты i -го электрона незаполненной оболочки. Потенциал V удобно разложить в ряд по шаровым функциям:

$$V = \sum_{n, m} A_n^m r^n Y_n^m(\vartheta, \varphi). \quad (10)$$

Это выражение можно немного упростить, сохранив в нем лишь несколько членов ряда. При вычислении матрицы возмущения H_c при помощи волновых функций d -электронов те шаровые функции, у которых $n > 4$, дадут равные нулю матричные элементы. Точно так же в случае f -электронов могут быть опущены члены ряда (10) с $n > 6$. В силу инвариантности электронных волновых функций в отношении преобразования инверсии следует также отбросить члены ряда с нечетным n . Несущественную аддитивную константу дает член с $n = 0$. Наконец, из вещественности V вытекает, что $A_n^m = \overline{A_n^{-m}}$. Дальнейшие упрощения могут быть достигнуты, если принять во внимание симметрию кристаллического поля. Легко убедиться, что для характеристики поля кубической симметрии требуется только одна константа, если мы имеем дело с d -электронами, и достаточные две константы в случае f -электронов. Для описания поля самой низкой симметрии требуются 8 и 15 констант соответственно.

Энергетические расщепления под влиянием кристаллического поля вычисляются методом возмущений; необходимые расчеты матричных элементов потенциала кристаллического поля (10) проводятся обычно при помощи эквивалентных операторов^{29, 30}.

После всех этих предварительных замечаний мы можем перейти к последовательному рассмотрению различных типов парамагнитных ионных кристаллов.

2.1. Гидратированные соли элементов группы железа

Гамильтониан для парамагнитного иона группы железа, находящегося в кристаллическом и внешнем магнитном полях, имеет вид:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_c + \hat{\mathcal{H}}_{LS} + \hat{\mathcal{H}}_{SS} + \hat{\mathcal{H}}_z. \quad (11)$$

Здесь $\hat{\mathcal{H}}_0$ включает все взаимодействия в свободном атоме, не зависящие

от спиновых переменных; $\hat{\mathcal{H}}_{LS} = \lambda \hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{S}}$ и $\hat{\mathcal{H}}_{SS} = -\rho \left[(\hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{S}})^2 + \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{S}}) - \frac{1}{3} L(L+1)S(S+1) \right]$ — спин-орбитальное и спин-спиновое взаимодей-

ствие³¹ соответственно; $\hat{\mathcal{H}}_z = \beta (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) \mathbf{H}$ — энергия электронов во внешнем магнитном поле (зеемановская энергия). Задача об энергетическом спектре парамагнитного иона решается последовательным применением метода возмущений, что возможно, если учесть порядок расщеплений, вызываемых различными членами: $\mathcal{H}_c \sim 10^4 \text{ см}^{-1}$, $\mathcal{H}_{LS} \sim 10^2 \text{ см}^{-1}$, $\mathcal{H}_{SS} \sim 1 \text{ см}^{-1}$, $\mathcal{H}_2 \sim 1 \text{ см}^{-1}$. В большинстве изученных солей кристаллическое поле можно разложить на две компоненты: сильное поле кубической симметрии и слабое поле более низкой симметрии, например тригональной или тетрагональной. Таким образом, энергия выражается суммой $\mathcal{H}_c = K + T$. Кубическое поле K создается обычно шестью молекулами воды, расположенными в вершинах октаэдра, центр которого занимает парамагнитный ион. Поле T имеет двоякую природу: во-первых, оно создается всеми ионами кристалла и имеет симметрию последнего, во-вторых, оно возникает из-за деформации октаэдра, происходящей вследствие эффекта Яна — Теллера³².

У свободных ионов элементов группы железа встречаются только S -, D - и F -термы. Ионы, находящиеся в S -состояниях, будут рассмотрены особо. Картина же расщепления орбитальных уровней энергии ионов, находящихся в D - и F -состояниях, под влиянием кубического поля видна на рис. 5. При этом надо иметь в виду, что в зависимости от знака

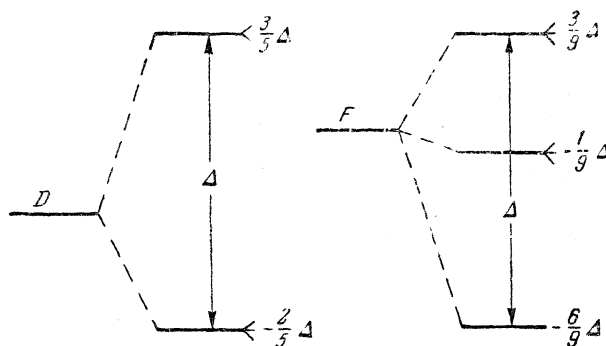


Рис. 5. Схема расщепления D - и F -термов в электрическом поле кубической симметрии.

константы кристаллического поля порядок уровней может быть и обращенным. Обычно эксперименты ставятся при таких температурах, что заселенными можно считать энергетические уровни, отстоящие от основного уровня не больше чем на несколько сот обратных сантиметров. Поэтому интерес представляет лишь самый нижний орбитальный уровень, возникающий в кубическом поле. Существенно, является ли данный уровень простым или вырожденным.

Сначала предположим, что нижний орбитальный уровень простой. Если принять во внимание спин электрона, то появится $2S + 1$ -кратное вырождение. Поле T , не действуя на электронный спин, может произвести только несущественный сдвиг уровня. В синглетном орбитальном состоянии средний момент L равен нулю, и поэтому в первом приближении равно нулю также спин-орбитальное взаимодействие. Следовательно, необходимо учесть второе приближение, которое дает расщепления

орбитального уровня, равные примерно $\lambda^2/\Delta \sim 1 \text{ см}^{-1}$, т. е. по порядку величины одинаковые с зеемановской энергией и спин-спиновым взаимодействием.

В работах ³³ и ³⁴ развит метод расчета расщеплений основного энергетического уровня магнитного иона, нашедший широкие применения в экспериментальных исследованиях парамагнитного резонанса и получивший название метода спин-гамильтониана. Заключается этот метод в следующем. Обычную процедуру теории возмущений выполняют в два этапа. Вычисление матричных элементов возмущения проводят сначала при помощи координатных волновых функций, что возможно, поскольку невозмущенный гамильтониан не зависит от спиновых переменных. В результате энергия возмущения окажется функцией спинового оператора S : эту функцию и называют спин-гамильтонианом.

Нетрудно показать, что спин-гамильтониан имеет вид:

$$\hat{\mathcal{H}} = D_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j + \beta g_{ij} H_i \hat{S}_j, \quad (12)$$

где $i, j = x, y, z$, а тензоры D_{ij} и g_{ij} являются некоторыми функциями $A_n^m, \bar{r}^n, \lambda$ и ρ . Если $\hat{\mathcal{H}}_c$ обладает тетрагональной или тригональной симметрией, то тензоры D_{ij} и g_{ij} характеризуются двумя главными значениями, соответствующими двум направлениям — параллельному и перпендикулярному оси симметрии. Принимая ось симметрии за ось z , имеем

$$\hat{\mathcal{H}} = D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + \beta g_{\parallel} H_z \hat{S}_z + \beta g_{\perp} (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y). \quad (13)$$

Отклонения от T -симметрии можно учесть, добавив член $E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2)$ и заменив $g_{\perp}$ коэффициентами g_x и g_y . Часть спин-гамильтониана, пропорциональная D и E , определяет расщепление орбитального уровня в отсутствие внешнего магнитного поля. Члены, пропорциональные H_x, H_y, H_z , указывают на анизотропию магнитного момента атома в кристалле; отклонения g -фактора от значения $g = 2,0023$ означают, что к спиновому моменту добавляется небольшая доля момента, связанного с орбитальным движением.

Метод спинового гамильтониана позволяет охарактеризовать спектр парамагнитного резонанса небольшим числом констант: $D, E, g_{\parallel}, g_{\perp} \dots$. Определение этих констант из вида спектра составляет главную задачу экспериментов в области парамагнитного резонанса. Задачей теории является получение этих констант, исходя из определенной модели кристалла.

Изложенная здесь теория в первую очередь применима к ионам, нижний орбитальный уровень которых в кубическом поле является синглетом. Сюда относятся ионы $\text{Cr}^{3+}, \text{V}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$. К этой же группе ионов следует отнести также $\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{3+}$ и Cu^{2+} , если поле T является тетрагональным. У трех последних ионов $L=2$ и нижний уровень после действия кубического поля становится орбитальным дублетом (рис. 5), на который спин-орбитальная связь $\mathcal{H}_{LS}$, расщепляющая поле T , никакого влияния не оказывает. Таким образом, как и прежде, под действием кристаллического поля возникает простой нижний орбитальный уровень.

Если нижний орбитальный уровень вырожден и при этом спин-орбитальная связь отлична от нуля в 1-м приближении, то возмущения $\mathcal{H}_{LS}$ и T должны быть учтены одновременно. Благодаря эффекту Яна — Теллера парамагнитный ион после действия этих сил должен обладать минимальным вырождением. Если, кроме того, учесть теорему Крамерса,

то можно сделать следующее заключение: под влиянием $\mathcal{H}_{LS}$ и T расщепление энергетических уровней парамагнитных ионов, обладающих четным числом электронов, будет полным. Теперь не только орбитальные, но и спиновые уровни будут простыми, отделенными, как правило, интервалами $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ и, следовательно, наблюдение парамагнитного резонанса невозможно.

Если парамагнитный ион имеет нечетное число электронов, то сохранится двукратное крамерово вырождение. В этом случае расщепление энергетического уровня во внешнем магнитном поле может быть рассчитано путем введения эффективного спина, равного $1/2$. Спин-гамильтониан будет иметь следующий простой вид:

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta \{g_x H_x \hat{s}_x + g_y H_y \hat{s}_y + g_z H_z \hat{s}_z\}, \quad (14)$$

где $\hat{s}_i$ — матрицы Паули. На связи коэффициентов g_x , g_y , g_z с λ и константами кристаллического поля мы останавливаться не будем.

Особое место занимают ионы, которые имеют электронные конфигурации $3d^5$ и находятся в состоянии ${}^6S(\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+})$. Результирующий орбитальный момент электронов равен нулю, и поэтому электрическое поле кристалла не должно было бы расщеплять основные уровни этих ионов. В действительности небольшие расщепления установлены как из опытов по адиабатическому размагничиванию, так и из наблюдений парамагнитного резонанса. Этот факт может быть объяснен различными причинами. По Ван Флеку и Пенни³⁵ одновременный учет спин-орбитального взаимодействия и действия электрического поля кубической симметрии приводит в приближении 5-го порядка к расщеплению основного термина конфигурации d^5 . Абрагам и Прайс³⁴ показали, что если поле имеет тетрагональную симметрию, то более существенным будет другой механизм. Магнитное дипольное взаимодействие электронных спинов внутри парамагнитного атома зависит не только от их относительной ориентации, но и от электронных координат. Если электронное облако имеет сферическую или кубическую симметрию, то при усреднении энергии спин-спинового взаимодействия оказывается не зависящей от ориентации спинов по отношению друг к другу; вследствие этого основное состояние парамагнитного иона будет полностью вырожденным по спину. Под действием поля тригональной или тетрагональной симметрии электронное облако слегка деформируется, приобретая эллипсоидальную форму. В данном случае усредненная по электронному облаку энергия спин-спинового взаимодействия будет зависеть от взаимной ориентации спинов. Расщепления основного уровня парамагнитного иона возникают уже во 2-м приближении и будут пропорциональны величине $(\hat{S}_z^2 - 35/12)$.

Сложность процессов, приводящих к расщеплению энергетических уровней ионов, находящихся в S -состоянии, делает безнадежными попытки прямых расчетов. Все вычисления проводятся поэтому при помощи спин-гамильтониана, которому может быть придан следующий вид:

$$\hat{\mathcal{H}} = D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{35}{12} \right) + E \left(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2 \right) + \frac{a}{6} \left(\hat{S}_1^4 + \hat{S}_2^4 + \hat{S}_3^4 \right) + g\beta HS. \quad (15)$$

Здесь 1-й член учитывает действие тетрагонального или тригонального поля с осью симметрии, направленной по z ; 2-й член связан с небольшими отклонениями в сторону меньшей симметрии; 3-й член задает действие поля кубической симметрии; S_1 , S_2 , S_3 — это компоненты спина,

отнесенные к кубическим осям. У ионов, находящихся в S -состоянии, g -фактор изотропен.

В некоторых солях меди были обнаружены интересные обменные эффекты. Резкие аномалии в магнитном поведении ацетата меди, установленные как статическими измерениями³⁶, так и методом парамагнитного резонанса³⁷, нашли следующее объяснение. В кристаллической ячейке ацетата меди находятся два близких друг другу иона, обменные взаимодействия между которыми сильнее спин-орбитальной связи. Поэтому оба атома меди ведут себя подобно единой «молекуле», обладающей спином $1/2 \pm 1/2$. Обменные взаимодействия расщепляют нижний уровень «молекулы» на спиновый триплет и синглет, отстоящие друг от друга примерно на 300 см^{-1} . Таким путем удастся объяснить все известные факты, касающиеся статических магнитных свойств ацетата меди и его спектра парамагнитного резонанса.

2.2. Сверхтонкая структура спектров парамагнитного резонанса

Теория сверхтонкой структуры атомных спектров давно разработана. Новое в ее применении к спектрам парамагнитного резонанса кристаллов заключается в необходимости учета влияния кристаллического поля и некоторых других эффектов, не существенных для оптических исследований. Первые расчеты сверхтонкой структуры спектров парамагнитного резонанса³⁸ и³⁹, относившиеся к солям меди, обнаружили расхождение с данными опыта. Противоречия были устранены при помощи гипотезы о « s -конфигурационном взаимодействии»⁴⁰. Хорошо известно⁴¹, что магнитное взаимодействие s -электронов с ядром намного сильнее, чем у электронов с $l > 0$. Было сделано допущение, что в основном состоянии парамагнитного иона, помимо обычно принимаемой конфигурации $3d^n$, имеется небольшая примесь конфигурации, содержащей неспаренный s -электрон, именно $3sp^6d^n4s$. Это дает возможность довести теоретически ожидаемые сверхтонкие расщепления до наблюдаемых величин, что особенно важно для солей элементов группы железа, ибо в этих кристаллах уменьшению электронно-ядерного взаимодействия способствует еще «замороженность» электронных орбит.

Общая теория сверхтонкой структуры в парамагнитных кристаллах³⁴ приводит к следующему спин-гамильтониану, учитывающему взаимодействие моментов ядра с электронной оболочкой и внешним магнитным полем:

$$\hat{\mathcal{H}}_N = A_{IJ} \hat{\mathbf{S}}_I \hat{\mathbf{I}}_J + P_{IJ} \hat{\mathbf{I}}_I \hat{\mathbf{I}}_J - g_N \beta_N \mathbf{H} \hat{\mathbf{I}}. \quad (16)$$

Здесь $\hat{\mathbf{I}}$ — спин ядра, $g_N \beta_N$ — его магнитный момент. Если результирующее кристаллическое поле имеет тригональную или тетрагональную симметрию, то

$$\hat{\mathcal{H}}_N = A \hat{S}_z \hat{I}_z + B (\hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y) + P \left(\hat{I}_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right) - g_N \beta_N \mathbf{H} \hat{\mathbf{I}}. \quad (17)$$

Мы не станем останавливаться на связи коэффициентов A , B , P с константами кристаллического поля и ядерными моментами, но очевидно, что константы магнитной сверхтонкой структуры A и B пропорциональны $g_N \overline{r^{-3}}$, а константа квадрупольного взаимодействия P пропорциональна gr^{-3} .

2.3. Соли редкоземельных элементов

Спин-орбитальная связь у ионов редкоземельных элементов намного сильнее влияния кристаллического поля. Вследствие этого при расчетах энергетических спектров парамагнитных редкоземельных ионов методом возмущений исходят из основного состояния свободного иона, в котором сохраняющимися величинами можно считать полный момент вращения J , орбитальный и спиновый моменты L и S . Иногда существенны высшие приближения, учитывающие влияние возбужденных мультиплетных уровней.

В отличие от гидратированных солей элементов группы железа, у которых обычно парамагнитный ион окружен октаэдром молекул воды, порождающим сильное электрическое поле кубической симметрии, в изученных солях редкоземельных элементов окружение парамагнитного иона создает поле тригональной симметрии⁴². Теоретико-групповое рассмотрение⁴³ показывает, что в таком поле $2J + 1$ -кратный уровень энергии свободного иона с нечетным числом электронов расщепляется на $J + \frac{1}{2}$ дублетов; если же число электронов четно, то возникают синглеты и дублеты. Поскольку интервалы между энергетическими уровнями в кристаллическом поле немного больше зеемановских расщеплений в практически употребляемых магнитных полях, рассматривают действие магнитного поля на каждый уровень в отдельности. Так как спин-решеточное взаимодействие в солях редкоземельных элементов очень сильно при комнатной температуре (см. § 3), то эксперименты приходится ставить при температурах настолько низких, что заметно заселенным оказывается большей частью только самый нижний уровень. Ясно, что наблюдение парамагнитного резонанса возможно, если этот уровень будет дублетом. При помощи волновых функций такого дублета вычисляются матричные элементы возмущения $\hat{\mathcal{H}}_z = \beta \mathbf{H} (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}})$. Матрица возмущения 2-го ранга имеет след, равный нулю, и может быть представлена в виде $\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{\mathbf{S}}'$, где $\hat{\mathbf{S}}'$ — матричный вектор Паули, а $\mathbf{g}$ — некоторый тензор с главными значениями $g_{\parallel}$, $g_{\perp}$ и g_1 . Если волновые функции нашего дублета, которые символически мы обозначим $|+\rangle$ и $|-\rangle$, выбрать так, чтобы матрица $L_z + 2S_z$ была диагональна, то

$$g_{\parallel} = 2|\langle + | L_z + 2S_z | + \rangle|, \quad g_{\perp} = 2|\langle + | L_x + 2S_x | - \rangle|. \quad (18)$$

Таким образом, спектр парамагнитного резонанса может быть истолкован при помощи спин-гамильтониана с эффективным спином $s' = \frac{1}{2}$:

$$\hat{\mathcal{H}} = g_{\parallel} H_z s'_z + g_{\perp} (H_x s'_x + H_y s'_y). \quad (19)$$

Ионы с четным числом электронов требуют специального рассмотрения. В данном случае легко показать, что недиагональный матричный элемент $\langle + | L_x + 2S_x | - \rangle = 0$. Отсюда вытекает, что парамагнитный резонанс должен отсутствовать. Действительно, если поле $\mathbf{H}$ параллельно тригональной оси кристалла, то магнитные дипольные переходы между магнитными подуровнями будут запрещены, если же $\mathbf{H}$ перпендикулярно тригональной оси, то $g_{\perp} = 0$. Однако на опыте, в солях празеодима, например, парамагнитное резонансное поглощение наблюдается. Объясняется это эффектом Яна — Теллера³², благодаря которому в кристаллах, содержащих парамагнитные ионы с четным числом электронов, симметрия электрического поля настолько понижается, что вырождение снимается пол-

ностью и дублеты оказываются расщепленными. Эти расщепления у редкоземельных ионов очень малы⁴⁴ и не препятствуют наблюдению парамагнитного резонанса при обычных напряженностях магнитного поля. Спектр парамагнитного резонанса ионов с четным числом электронов может быть рассчитан при помощи спин-гамильтониана:

$$\hat{\mathcal{H}} = g_{\parallel} \beta H_z \hat{S}_z' + \Delta_x \hat{S}_x' + \Delta_y \hat{S}_y', \quad (20)$$

где $\Delta = \sqrt{\Delta_x^2 + \Delta_y^2}$ — расщепление дублета в отсутствие магнитного поля H , обязанное эффекту Яна — Теллера.

Кристаллическое поле в солях редкоземельных элементов характеризуется большим числом констант A_n^m , что делает затруднительным однозначное истолкование наблюдаемых спектров парамагнитного резонанса. Поэтому обычно привлекаются также оптические данные, результаты исследований зависимости статической магнитной восприимчивости от температуры, сведения об эффекте Фарадея. Численное определение коэффициентов $A_n^m r^n$ привело к неожиданному результату: величины $A_6^m r^6$ оказались на 1—2 порядка больше $A_2^0 r^2$, что противоречит естественному допущению о пропорциональности $A_n^m r^n \sim \frac{1}{d^n}$ (d — постоянная решетки). Видимо, из простых модельных представлений сколько-нибудь верные количественные результаты не могут быть получены.

Ионы Gd^{3+} и Eu^{2+} находятся в 7S -состоянии, и поэтому их спектры могут быть объяснены при помощи спин-гамильтониана, подобного (15), но содержащего также шестые степени S_x , S_y , S_z .

2.4. Ковалентная связь; $3d$ -, $4d$ -, $5d$ -переходные группы

Ионные кристаллы, парамагнетизм которых обязан элементам d -переходных групп, часто содержат октаэдрические комплексы MX_6 ; в центре такого комплекса находится атом M с незаполненной d -оболочкой, в вершинах октаэдра — молекулы воды, радикалы CN или атомы хлора, фтора и т. п. Связь внутри комплекса MX_6 нередко носит ковалентный характер, на что впервые указал Паулинг⁴⁵, сделавший попытку объяснить особенности магнитных свойств ферроцианида калия при помощи теории локализованных пар. Ван Флек⁴⁶ показал, что свойства октаэдрического комплекса могут быть лучше всего изучены методом молекулярных орбит. Позднее детальные расчеты были предприняты для элементов с электронными конфигурациями от d^1 до d^4 . Дальнейший толчок развитию теории ковалентной связи внутри комплекса MX_6 был дан открытием необычной сверхтонкой структуры спектра парамагнитного резонанса иридия⁴⁸. Оказалось, что линия поглощения иридия, входящего в состав $[IrCl_6]^-$, имеет структуру, обязанную магнитному моменту ядра хлора; этот факт указывает явно на ковалентный характер связи внутри комплекса. Детальное рассмотрение показывает, что сверхтонкая структура спектра Ir не может быть объяснена s -связью, изученной еще Ван Флеком, и поэтому приходится допустить, что заметную роль играет π -связь между иридием и хлором⁴⁹.

Вскоре были сопоставлены данные о поглощении света гидратированными солями элементов группы железа с экспериментальными результатами по парамагнитному резонансу в этих веществах⁵⁰. Обнаружились противоречия, устранить которые удалось, допустив, что и в данном случае связь в октаэдрическом комплексе носит частично ковалентный характер.

Для построения теории существенна сравнительная величина энергии взаимодействия электронов свободного атома и интервала Δ между энергетическими уровнями, возникающими в кристаллическом поле кубической симметрии. В гидратированных солях элементов группы железа величина Δ намного меньше интервала между различными термами свободного парамагнитного иона; в цианидах и некоторых других солях элементов этой же группы, в соединениях элементов $4d$ - и $5d$ -переходных групп имеет место обратное соотношение.

Для гидратированных солей элементов группы железа схема расчета спектра парамагнитного резонанса та же, что и в § 21, но только матричные элементы возмущения должны вычисляться с учетом наличия ковалентных связей. Для этого волновую функцию всей незаполненной электронной оболочки нужно разложить по d -функциям отдельных электронов, а затем вместо последних взять молекулярные орбиты, представляющие собой комбинацию этих d -функций с p -функциями атомов X_6 . Оуэн⁵⁰, учитывая только σ -связи, показал, что систематические расхождения между оптическими и магнитными данными об интервалах Δ могут быть устранены, если подобрать соответствующие значения коэффициента α . Этот коэффициент показывает, насколько смешаны ψ -функции центрального атома и окружения; если $\alpha = 1$, связь чисто ионная, если же $\alpha^2 = 0,5$, то электроны с равной вероятностью распределяются между M и X_6 . Для Ni^{2+} , например, согласно изложенной нами ранее чисто ионной теории, $g = 2,0023 - 8\lambda/\Delta$, если же учесть ковалентные σ -связи, то получится

$$g = 2,0023 - \alpha^2 \cdot 8\lambda/\Delta. \quad (21)$$

Этот результат может быть истолкован следующим образом. Каждый из двух неспаренных электронов с вероятностью α^2 находится в атоме никеля и с вероятностью $1/6 (1 - \alpha^2)$ в каждой молекуле воды. В результате спин-орбитальная связь уменьшится, и вместо λ мы будем иметь $\lambda' = \alpha^2 \lambda$. Для комплекса $[Ni(H_2O_6)]^{2+}$ экспериментальные значения Δ и λ , взятые из оптических наблюдений, и значения, полученные путем измерений парамагнитного резонанса, приводят, согласно²¹, к $\alpha = 0,83$. Ковалентные связи должны также уменьшить сверхтонкое расщепление, что действительно удалось установить на солях меди⁵¹.

В случае сильного кристаллического поля необходимо прежде всего рассмотреть его действие на каждый электрон, а затем уже учесть взаимодействия между ними. В поле кубической симметрии, как мы знаем (рис. 5), возникает триплет $d\epsilon$ и высоколежащий дублет $d\gamma$ ⁴³. Электроны заполняют обычно только нижний триплетный уровень; взаимодействие между ними приводит к появлению термов, для самого нижнего из которых можно доказать справедливость правила Гунда. Этот основной терм можно охарактеризовать значениями полного электронного спина S и эффективного орбитального момента L' , а именно: $(d\epsilon)^1$ и $(d\epsilon)^5$, $L' = 1$, $S = \frac{1}{2}$; $(d\epsilon)^2$ и $(d\epsilon)^4$, $L' = 1$, $S = 1$; $(d\epsilon)^3$, $L' = 0$, $S = \frac{3}{2}$; $(d\epsilon)^6$, $L' = 0$, $S = 0$.

Мы видим, что основные состояния всех конфигураций, за исключением $(d\epsilon)^3$, обладают трехкратным орбитальным вырождением. Вследствие этого спин-гамильтониан для комплексов с тремя d -электронами будет иметь такой же вид, что и в случае средних кристаллических полей (например, гидратированных солей трехвалентного хрома). Если имеется один или пять d -электронов, то после учета спин-орбитальной связи и действия кристаллического поля низкой симметрии все уровни оказываются крамеровскими дублетами. Расчет расщепления дублетов в магнитном поле показывает,

что благодаря ковалентной связи g -фактор уменьшится. Так, для $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, например,

$$g = 2 - \frac{2}{3} (1 - \beta^2), \quad (22)$$

где коэффициент β показывает, как смешаны ψ -функции центрального атома и окружения в случае π -связи.

Мы уже указывали, что вследствие ковалентных связей линии парамагнитного резонанса обнаруживают сверхтонкую структуру, обязанную не только моменту ядра M , но и моментам ядер X_6 . Расчет сверхтонкой структуры может быть произведен при помощи спин-гамильтониана, содержащего дополнительный ряд членов, учитывающих спины ядер X_6 . Так, если сильное магнитное поле приложено вдоль оси z и во внимание принята только октаэдрическая симметрия кристаллического поля, то спин-гамильтониан имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}} = g_{\parallel} \beta_0 H \hat{S}_z + A (\hat{S}_z \hat{I}_z)_0 + A' \{ (\hat{S}_z \hat{I}_z)_3 + (\hat{S}_z \hat{I}_z)_6 \}, \quad (23)$$

где $A' = -\frac{32}{15} \beta^2 (1 - \beta^2) g_0 \beta_0 \beta_N \langle r^{-3} \rangle$. Здесь индекс 0 относится к центральному атому, индексы 3 и 6 к атомам X , расположенным по оси z .

В заключение следует отметить, что спин-орбитальное взаимодействие может быть описано при помощи одной константы λ только в случае октаэдрической симметрии. Отклонения симметрии от октаэдрической вызовут анизотропию спин-орбитального взаимодействия.

2.5. Актиниды

В настоящее время твердо установлено, что переходная группа элементов, начинающаяся вблизи урана, содержит частично заполненную $5f$ -оболочку⁵². От $4f$ -переходной группы редких земель актиниды отличаются склонностью к образованию соединений, содержащих весьма устойчивые химически комплексы, подобные иону уранила $(\text{UO}_2)^{2+}$. Систематическое исследование магнитных свойств актинидов и, в частности, явления парамагнитного резонанса началось недавно, и пока хорошо изучены только соединения, содержащие UO_2 , NpO_2 и PuO_2 . Экспериментальные данные, касающиеся этих комплексов, нашли теоретическое истолкование в работах^{53, 54, 55}.

Начнем с рассмотрения комплекса UO_2 , хотя он и не обладает нормальным парамагнетизмом и поэтому не дает эффекта парамагнитного резонанса.

Структура этого комплекса линейна: $\text{U} - \text{O} - \text{U}$. Свободный атом урана имеет замкнутый остов радона и 6 валентных электронов, образующих конфигурацию $5f^3 6d 7s^2$. В $(\text{UO}_2)^{2+}$ два электрона потеряны, а четыре оставшихся создают сильную ковалентную связь с атомами кислорода. В простейшей модели, использованной в^{53, 54}, допускается лишь σ -связь. Линейные комбинации $5f_z$ -, $6d_z$ - и $7s$ -функций образуют очень вытянутые в направлении кислородных атомов орбиты, которые сильно перекрываются с sp_z -орбитами кислорода. Таким образом, в основном состоянии $(\text{UO}_2)^{2+}$ не остается неспаренных электронов и, следовательно, соединения, содержащие уранил, будут либо диамагнитны, либо будут обладать слабым температурно независимым парамагнетизмом.

Ионы $(\text{NpO}_2)^{2+}$, $(\text{PuO}_2)^{2+}$ и $(\text{AmO}_2)^{2+}$ имеют структуру и химические свойства, аналогичные $(\text{UO}_2)^{2+}$. Естественно предположить, что характер

связи у всех этих ионов одинаков и что дополнительные электроны заполняют $5f$ -оболочку, подобно $4f$ -электронам трехвалентных ионов Ce, Pr и Nd. Однако от твердых солей лантанидов трансураниловые соединения сильно отличаются тем, что на магнитные свойства первых большое влияние оказывает кристаллическое поле, между тем как для $5f$ -электронов актинидов доминирующее значение имеет аксиальносимметричное поле, создаваемое связывающими электронами комплекса. В первом приближении магнитные свойства соединения, содержащего трансураниловый комплекс, будут такими же, как у линейной молекулы; кристаллическое поле вносит небольшие поправки.

Комплекс $(\text{NpO}_2)^{2+}$ содержит один неспаренный f -электрон, который движется в сильном поле аксиальной симметрии. Поэтому сохраняющимися величинами в первом приближении будут компоненты полного (j_z), орбитального (l_z) и спинового (s_z) угловых моментов по оси симметрии, которую мы примем за ось z . В аксиальном поле всем возможным значениям $|l_z| = 3, 2, 1, 0$ будут соответствовать различные уровни энергии. Самому нижнему уровню, отстоящему от соседнего примерно на 10^4 см^{-1} , соответствует состояние с $|l_z| = 3$, ибо в этом случае заряд неспаренного электрона располагается в экваториальной плоскости, так что его отталкивание от электронов, образующих σ -связь, будет минимальным. Этот четырехкратно вырожденный уровень ($l_z = \pm 3, S_z = \pm \frac{1}{2}$) благодаря спин-орбитальному взаимодействию расщепится на два дублета: $j_z = \pm \frac{5}{2}, \pm \frac{7}{2}$. Первый дублет ниже второго на $3000-4000 \text{ см}^{-1}$, и поэтому только он и ответственен за парамагнетизм нептунила.

Спектр парамагнитного резонанса может быть рассчитан при помощи следующего простого спин-гамильтониана:

$$\hat{\mathcal{H}} = g_{\parallel} \beta H_z \hat{S}_z' + g_{\perp} \beta (H_x \hat{S}_x' + H_y \hat{S}_y') + A \hat{I}_z \hat{S}_z' + B (\hat{I}_x \hat{S}_x' + \hat{I}_y \hat{S}_y') + \\ + P \left[\hat{I}_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] - \gamma \beta_N \mathbf{H} \mathbf{I}. \quad (24)$$

Здесь $g_{\parallel} = 2 \langle + | \hat{l}_z + 2 \hat{S}_z | + \rangle$, $g_{\perp} = 2 \langle + | \hat{l}_x + 2 \hat{S}_x | - \rangle$; через $+$ и $-$ обозначены волновые функции нижнего дублета, а через S' — эффективный спин, равный $\frac{1}{2}$. В приближении, учитывающем только σ -связь, $g_{\parallel} = 4$, $g_{\perp} = 0$. Если же учесть также возможность π -связи, то, как мы видели в предыдущем параграфе, орбитальный момент уменьшится, вместо l_z нужно будет ввести kl_z , где $k < 1$. Теперь $g_{\perp} \neq 0$, $g_{\parallel} = 6k - 2$. Сравнение с данными опыта показывает, что $k = 0,9$.

Наконец, следует отметить, что благодаря большому градиенту электрического поля, создаваемого электронами, образующими ковалентную связь, будет велика сверхтонкая структура, обязанная квадрупольному моменту ядра Np.

Комплекс $(\text{PuO}_2)^{2+}$ содержит два неспаренных электрона, на движение которых возмущающее действие оказывают в первую очередь аксиальное поле и электростатическое отталкивание друг от друга. По тем же причинам, что и в случае нептунила, казалось бы, что неспаренные электроны должны занять состояние $l_z = \pm 3$. В действительности же благодаря электростатическому отталкиванию друг от друга основное состояние «конфигурации электронов» $5f^2$ определяется модифицированным правилом Гунда: проекция спина электронов должна быть максимальной, $S_z = 1$; проекция орбитального момента должна иметь максимальное значение,

совместимое с $S_z = 1$, а именно $|l_{1z}| = 3$, $|l_{2z}| = 2$ и, следовательно, $L_z = \pm 5$. Спин-орбитальное взаимодействие вызывает дальнейшее расщепление энергетических уровней, после чего нижним уровнем становится дублет с $j_z = \pm (5-1) = \pm 4$. Элементарный расчет показывает, что если опять ввести эффективный спин $s' = 1/2$, то для этого дублета $g_{\parallel} = 6$, $g_{\perp} = 0$. При этом вероятность перехода между магнитными подуровнями оказывается равной нулю независимо от направления внешнего магнитного поля H . Детальное рассмотрение показывает, что учет различных поправок не меняет $g_{\perp} = 0$. В результате эффект парамагнитного резонанса оказывается максимальным, когда внешнее магнитное поле расположено параллельно оси z . Объясняется это тем, что неучтенное нами ранее кристаллическое поле низкой симметрии перепутывает волновые функции с $j_z = \pm 4$. Надо иметь в виду, что рассматриваемый дублет не является крамеровским, ибо число несвязанных электронов у нас четно. Таким образом, спин-гамильтониан будет иметь вид:

$$\hat{\mathcal{H}} = g_{\parallel} \beta H_z \hat{s}'_z + A \hat{s}'_z \hat{I}_z + P \left[\hat{I}_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] + \Delta_x \hat{s}'_x + \Delta_y \hat{s}'_y. \quad (25)$$

Последние два члена учитывают расщепление, вызываемое кристаллическим полем низкой симметрии.

2.6. Экспериментальные результаты, относящиеся к спектрам ионных кристаллов

Первоначальные опыты по парамагнитному резонансу производились с поликристаллическими образцами неразбавленных парамагнетиков при комнатной температуре. Экспериментальное обнаружение Завойским⁵⁶ тонкой структуры линии парамагнитного поглощения, получившее первую интерпретацию в работе Вейсса⁵⁷, и открытие Пенрозом⁵⁸ сверхтонкой структуры линии в твердых парамагнетиках привели к широкому развитию исследований спектров парамагнитного резонанса вследствие очевидной важности их для ядерной физики и для теории твердого тела.

Экспериментальное изучение этих спектров, естественно, производится во всех случаях, когда это возможно, на монокристаллах. При этом стремятся выбирать соединения хорошо кристаллизующиеся, обладающие известной кристаллической структурой и содержащие в единичной ячейке минимальное число магнитно неэквивалентных ионов. Для наилучшего разрешения структуры линии поглощения часто применяются «магнитно-разведенные» кристаллы, в которых большая часть парамагнитных ионов заменена подходящими диамагнитными. Обычно используются «магнитные разведения» порядка 1:100. В ряде случаев, несмотря на разведение, уменьшающее магнитные дипольные взаимодействия между ионами, ширина линии оказывается слишком большой вследствие сильных спин-решеточных взаимодействий; их ослабляют путем охлаждения исследуемого образца до температуры, при которой время спин-решеточной релаксации становится достаточно большим. Наконец, для уменьшения магнитных дипольных взаимодействий парамагнитного иона с соседними атомными ядрами в гидратированных солях иногда заменяют H_2O на D_2O .

К настоящему времени исследовано уже весьма большое число парамагнитных ионных кристаллов. Подробная сводка полученных до середины 1955 г. данных содержится в обзорах⁵⁹ и⁶⁰. Здесь мы ограничимся указанием лишь на основные результаты.

2.61. Соли ионов группы железа ($3d$)

Среди этих солей наиболее изучены следующие типы: квасцы $M^I M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$; соли Туттона $M_2^I M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$; двойные нитраты $M_3^I M^{III}(NO_3)_{12} \cdot 24 H_2O$; фторосиликаты $M^{II}SiF_6 \cdot 6 H_2O$ и некоторые другие. В приведенных формулах M^I , M^{II} и M^{III} означают соответственно одно-, двух- и трехвалентные катионы. Во всех названных типах солей на парамагнитный ион действует сильное кубическое поле, создаваемое октаэдром из ближайших молекул воды. К этому полю, как указывалось выше, добавляется слабое поле низшей симметрии, обязанное частичному искажению октаэдра и влиянию более удаленных соседей. В случае квасцов оно имеет для M^{III} тригональную симметрию; в туттоновых солях для M^{II} — тетрагональную или ромбическую, в двойных нитратах и фторосиликатах для M^{II} — тригональную. Установление этих типов симметрии было в большинстве случаев результатом анализа спектров парамагнитного резонанса. В последнее время начато изучение спектров, даваемых ионами группы железа в чисто кубических полях⁶¹; для этой цели парамагнитные примеси вводятся в решетку монокристаллов MgO , ZnS , CaF_2 и др.

Ряд работ был посвящен комплексным цианидам типа $M_3^I M^{III}(CN)_6$ и $M_4^I M^{II}(CN)_6$. В них двух- или трехвалентный парамагнитный ион окружен почти правильным октаэдром из анионов $(CN)^-$. Связи центрального иона с $(CN)^-$ в сильной степени ковалентны. Ковалентными же являются и связи в соединениях типа K_2MnO_4 и некоторых аналогичных; в этих соединениях парамагнитный атом находится не в октаэдрическом, а в тетрагональном поле атомов O. Исследование таких комплексов (пока еще лишь в поликристаллических образцах) также начато в настоящее время⁶².

Ниже приводятся некоторые экспериментальные результаты по отдельным парамагнитным ионам группы железа.

$3d^1$, $^2D_{3/2}$. Для ионов этого типа нижний орбитальный триплет, получающийся в результате действия кубического поля, расщепляется тригональным полем и спин-орбитальной связью на три крамеровских дублета, расстояние между которыми для слабо искаженных октаэдрических комплексов невелико ($\sim 100 \text{ см}^{-1}$). При низких температурах населен лишь нижний дублет с эффективным спином $s = 1/2$; g -фактор сильно отличается от 2, и спин-решеточные взаимодействия очень сильны (см. § 3). Для неоктаэдрических комплексов расстояние между орбитальными дублетами гораздо больше, вследствие чего g -фактор близок к 2 и спин-решеточные взаимодействия невелики.

а) Ti^{+++} . Исследованы монокристаллы квасцов $CsTi(SO_4)_2 \cdot 2 H_2O$ и оксалата $KTi(C_2O_4)_2 \cdot 2 H_2O$. Квасцы дают эффект лишь при гелиевых температурах; $g_{\parallel} = 1,25$, $g_{\perp} = 1,14$. В оксалате поле не октаэдрическое, поэтому эффект наблюдается при $90^\circ K$; $g_{\parallel} = 1,86$, $g_{\perp} = 1,96$ ⁶³.

б) V^{++++} . Исследованы⁶⁰ некоторые соли иона ванадила VO^{++} ; в монокристаллах двойного оксалата $K_2(VO)_2(C_2O_4)_3 \cdot 4 H_2O$ (магнитный комплекс не октаэдрический) определены: $g_1 = 1,954$, $g_2 = 1,985$, $g_3 = 1,967$.

$3d^3$, $^4F_{3/2}$. Получающийся после действия кубического поля нижний орбитальный синглет имеет четырехкратное спиновое вырождение и расщепляется на два крамеровских дублета кристаллическим полем более низкой симметрии. Эффективный g -фактор выражается формулой $g = 2 - \frac{72\lambda}{5\Delta}$, где Δ есть полное расщепление орбитальных уровней.

а) V^{++} . Исследованы: 1) монокристаллы туттоновой соли $(NH_4)_2 \cdot (V, Zn)(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ ⁶⁴. Определены константы: $D = 0,158 \text{ см}^{-1}$,

$\epsilon = 0,049 \text{ см}^{-1}$, $A = 0,0088 \text{ см}^{-1}$ (для ^{51}V); $g = 1,951$; 2) монокристаллы цианида $\text{K}_4(\text{V}, \text{Fe})(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{V}:\text{Fe} = 1:100$). Константы имеют значения: $D = 0,0264 \text{ см}^{-1}$, $\epsilon = 0,0072 \text{ см}^{-1}$, $A = 0,0056 \text{ см}^{-1}$ (для ^{51}V), $g = 1,992$. В цианиде, содержащем ^{50}V , для этого изотопа был определен спин ядра $I = 6$; $A = 0,0021 \text{ см}^{-1}$ ⁶⁵.

б) Cr^{+++} . Детально изучен ряд квасцов ⁶⁰ в интервале температур от 290 до 20° К. Во всех них g -фактор близок к 1,98. В $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ при охлаждении наблюдается постепенное изменение кристалла: при 290° К $D = 0,060 \text{ см}^{-1}$, при 193° К — $0,027 \text{ см}^{-1}$, при 160° К — $0,017 \text{ см}^{-1}$; ниже 160° К кристаллы содержат в ячейке два магнитно неэквивалентных комплекса, причем при 90° К $D_1 = 0,130 \text{ см}^{-1}$ и $D_2 = 0,075 \text{ см}^{-1}$. В $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ фазовый переход имеет место при 80° К; ниже его также обнаружено два магнитных комплекса. В $(\text{NH}_3\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ переход наблюдается при 157° К; ниже этой температуры спектр соответствует ромбической симметрии локального поля. В Rb- и Cs-квасцах фазовый переход не отмечен, как и в $\text{KCr}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. В последней соли, разведенной солью Al и содержащей хром, обогащенный магнитным изотопом ^{53}Cr , наблюдается сверхтонкая структура с $A = 0,00185 \text{ см}^{-1}$.

Кроме квасцов, изучен при 90—12° К цианид $\text{K}_3[(\text{Cr}, \text{Al})(\text{CN})_6]$. Найден: $g = 1,993$; $D = 0,054 \text{ см}^{-1}$, $\epsilon = 0,012 \text{ см}^{-1}$, $A = 0,0014 \text{ см}^{-1}$ ⁶⁰. Далее, ион Cr^{+++} исследовался в монокристалле корунда Al_2O_3 (искусственный рубин) ^{66, 67}. При допущении тригональной симметрии поля найдено ⁶⁷: $g_{\parallel} = 1,989$; $g_{\perp} = 1,987$; $D = 0,141 \text{ см}^{-1}$; $A = 0,0017 \text{ см}^{-1}$. В решетке MgO была обнаружена ⁶¹ одна очень узкая линия Cr^{+++} с $g = 1,980$ и со сверхтонкой структурой, разрешающейся даже в необогащенном образце (9,4% ^{53}Cr); $A = 0,00016 \text{ см}^{-1}$; был оценен магнитный момент ядра ^{53}Cr , равный $0,475 \mu_{\text{яд}}$. В виде порошков исследовано много соединений Cr^{+++} , в частности CrCl_3 ($g = 1,99$) и гидратные изомеры $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^{21a}; CrF_3 ; сульфаты, фосфаты, роданиды и соли некоторых органических кислот.

$3d^4$, 5D_0 , Cr^{++} . В кубическом поле остается нижний орбитальный дублет; тригональное поле снимает орбитальное вырождение; остающееся пятикратное спиновое вырождение нижнего орбитального уровня полностью снимается ромбическим полем. Изучен сульфат $\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при 290° К ($g_{\parallel} = 1,95$; $g_{\perp} = 1,99$; $D = 2,24 \text{ см}^{-1}$; $E = 0,10 \text{ см}^{-1}$ ⁶⁸).

$3d^5$, $^6S_{7/2}$. У гидратных магнитных комплексов электрическое поле расщепляет шестикратно вырожденный по спину нижний орбитальный синглет на три крамеровских дублета с расстоянием, обычно меньшим 1 см^{-1} . В соединениях с ковалентной связью (например, в цианидах) основное состояние лишь двукратно вырождено по спину; имеются низколежащие возбужденные уровни.

а) Mn^{++} . Детально изучены разведенные изоморфными солями Mg или Zn монокристаллы туттоновой соли, двойного нитрата, фторосиликата, семиводного сульфата, карбоната (природный кальцит CaCO_3 с примесью Mn^{++}), сульфида (ZnS с примесью Mn^{++}) и др. солей ⁶⁰. В $\text{NH}_4(\text{Mn}, \text{Zn}) \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Mn}:\text{Zn} = 1:1000$) симметрия магнитного комплекса оказалась ромбической, причем $g = 2,00$; $D = 0,0277 \text{ см}^{-1}$, $E = 0,005 \text{ см}^{-1}$, константа расщепления кубическим полем $a = 0,0008 \text{ см}^{-1}$; $A = -0,00193 \text{ см}^{-1}$ при 20° К ⁶⁹.

В двойных нитратах симметрия поля тригональная; в кристалле два магнитных комплекса; при 90° К у первого $D = -0,0211 \text{ см}^{-1}$, $a = 0,0008 \text{ см}^{-1}$, $A = 0,0090 \text{ см}^{-1}$; у второго $D = 0,0064 \text{ см}^{-1}$, $a = 0,0010 \text{ см}^{-1}$, $A = 0,0089 \text{ см}^{-1}$; для обоих комплексов $g = 1,99$. В сульфиде ($\text{Mn}:\text{Zn}$ от $1:10^3$ до $1:10^5$) $D = 0,001 \text{ см}^{-1}$, $A = 0,0065 \text{ см}^{-1}$, $g = 2,0024$; аномально малое значение A указывает на заметную долю ковалентной связи ⁷⁰.

В чисто кубической решетке MgO кристаллическое поле расщепляет шестикратно вырожденный уровень Mn^{++} на квартет и (нижний) дублет. Спектр описывается константами: $g = 2,0014$; константа расщепления в кубическом поле $a = 0,00186 \text{ см}^{-1}$, $A = -0,0081 \text{ см}^{-1}$. Значения констант привели к выводу, что связь марганца с кислородом на 20% ковалентна⁶¹.

Из соединений Mn^{++} с ярко выраженной ковалентной связью изучен при 15°K цианид $\text{K}_4[(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Mn}:\text{Fe} = 1:200$). Результаты описываются (при эффективном спине $s' = 1/2$) следующими константами: $g_x = 2,624$; $g_y = 2,188$; $g_z = 0,72$; $A_x = 0,00845 \text{ см}^{-1}$; $A_y = 0,00465 \text{ см}^{-1}$; $A_z = 0,0083 \text{ см}^{-1}$ ⁶⁰. Кроме монокристаллов, исследован ряд солей Mn^{++} в виде порошков, в частности $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ^{21a}; MnF_2 ; различно гидратированные сульфаты, фосфаты, соли некоторых органических кислот.

б) Fe^{+++} . Детально изучены некоторые железные квасцы, разведенные соответствующими алюминиевыми⁶⁰. Во всех них $g = 2,003$; константа a отрицательна и гораздо больше по абсолютной величине, чем в соединениях Mn^{++} . Так, для $\text{NH}_4(\text{Fe}, \text{Al})(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Fe}:\text{Al} = 1:80$) при 4°K $D = 0,016 \text{ см}^{-1}$, $a = -0,0128 \text{ см}^{-1}$; попытка определить спин ядра ^{57}Fe в соли $\text{K}(\text{Fe}, \text{Al})(\text{SeO}_4)_2 \cdot 12 \text{D}_2\text{O}$ не удалась⁷¹. Отметим работу, посвященную изучению спектра Fe^{+++} в берилле $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ ¹²⁶. Для этого вещества было найдено: $g = 2,00$; $a = 0,014 \text{ см}^{-1}$; $D = 0,0165 \text{ см}^{-1}$; $F = 0,0007 \text{ см}^{-1}$. Спектр, полученный в этом кристалле, приведен на рис. 6.

Ряд солей Fe^{+++} исследован в виде порошков. Из комплексных соединений изучен монокристалл цианида $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ как чистого, так и разведенного кобальтом ($\text{Fe}:\text{Co} = 1:100$). В последнем при 20°K $g_x = 2,35$, $g_y = 2,10$ и $g_z = 0,91$ (эффективный спин $s' = 1/2$ ⁶⁰). Укажем здесь попутно интересные результаты, которые дало исследование ряда неионных соединений Fe^{+++} , а именно производных гемоглобина. В них $^6S_{5/2}$ -состояние также расщепляется на 3 дублета с большим расстоянием между ними ($\geq 10 \text{ см}^{-1}$) и эффективным спином $s' = 1/2$ для нижнего уровня. Причиной этого большого расщепления является либо примесь ковалентной π - или σ -связи, либо просто действие сильного поля низкой симметрии; g -факторы резко анизотропны ($g_{\parallel} = 2,0$, $g_{\perp} = 6,0$)⁷².

$3d^6$, 5D_4 , Fe^{++} . Орбитальные уровни расщепляются, как у $3d'$, кубическое поле дает нижний орбитальный триплет с пятикратным спиновым вырождением. Ромбическое поле снимает все вырождение полностью. Детально изучен только монокристалл разведенного фторида $(\text{Fe}, \text{Zn}) \cdot \text{F}_3$ ($\text{Fe}:\text{Zn} = 1:3000$). В нем основное состояние представляет собой слабо расщепленный дублет. Эффект наблюдаем лишь при низких температурах⁷³.

$3d^7$, $^4F_{9/2}$, Co^{++} . Кубическое поле дает нижний орбитальный триплет с четырехкратным вырождением по спину; поля низшей симметрии и спин-орбитальная связь расщепляют его на крамерсовы дублеты. В гидратированных солях $s' = 1/2$; g -фактор анизотропен, как и обязанный спину $I = 7/2$ ядра ^{59}Co сверхтонкая структура. Так, в туттоновой соли $\text{K}_2(\text{Co}, \text{Zn}) \cdot$

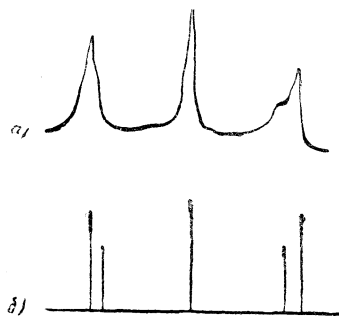


Рис. 6. Тонкая структура линий парамагнитного резонанса в берилле при ориентации оптической оси кристалла параллельно постоянному магнитному полю. $\lambda \cong 3,2 \text{ см}^{126}$; а) наблюдаемый спектр; б) вычисленный спектр.

$(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Co:Zn от 1:500 до 1:10⁵) g меняется от $g_z = 6,56$ до $g_{\min} = 2,50$; $A_z = 0,0286 \text{ см}^{-1}$; $A_{\min} = 0,0065 \text{ см}^{-1}$ ⁷⁴.

Кроме этой соли, изучены двойной нитрат, фторосиликат $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др. Эффект наблюдаем лишь при низких температурах. В соли $\text{K}_2(\text{Co}, \text{Zn})(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ определены спин $I = 4$ и магнитный момент $\mu = 3,848 \mu_{\text{Я}}$ для радиоактивного изотопа ⁵⁶Co ⁷⁵. Особый случай представляет соль Cs_3CoCl_5 с тетраэдрическим магнитным комплексом. Здесь кубическое поле имеет противоположный по сравнению с октаэдром знак и нижним уровнем является орбитальный синглет с четырехкратным спиновым вырождением. Полями низшей симметрии спиновый квадруплет расщепляется на два дублета. Эффективный спин s' равен $3/2$ ⁶⁰.

$3d^8$, 3F_4 , Ni^{++} . Кубическое поле дает нижний орбитальный синглет с трехкратным спиновым вырождением; спиновый триплет расщепляется тригональным или тетрагональным полем на дублет и синглет; ромбическое поле дает три спиновых синглета; $s' = s = 1$; g -фактор почти изотропен, сверхтонкая структура ⁶¹Ni не наблюдалась.

Исследованы монокристаллы различных туттоновых солей, двойного нитрата, фторосиликата и др. ⁶⁰. В последнем $g = 2,3$; $D = -0,50 \text{ см}^{-1}$; $E = 0$ (при 290° K) и $g = 2,29$; $D = -0,12 \text{ см}^{-1}$; $E = 0$ (при 20° K).

$3d^9$, $^2D_{5/2}$, Cu^{++} . Кубическое поле расщепляет основное состояние на верхний триплет и нижний дублет. Тетрагональное или ромбическое поле расщепляет орбитальный дублет на два крамеровских дублета; резонанс наблюдается для нижнего из них. В случае таких полей приближенное значение $g = 2 - (4 \pm 4) \lambda/\Delta$; $2 - (4 \mp 2) \lambda/\Delta$ (знак зависит от того, какой из орбитальных синглетов нижний). В разведенных кристаллах наблюдается анизотропная сверхтонкая структура, обязанная спину $I = 3/2$ ядер ⁶³Cu и ⁶⁵Cu. Кроме спина ядра, на спектр в солях Cu^{++} влияет и ядерный квадрупольный момент, вызывающий дополнительные расщепления линий сверхтонкой структуры.

Для солей с тригональным компонентом поля g -фактор и сверхтонкая структура близки к изотропности.

Из соединений с симметрией ниже тригональной изучено большое число монокристаллов туттоновых солей ⁶⁰. В частности, для соли $(\text{NH}_4)_2(\text{Cu}, \text{Zn})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Cu:Zn до 1:1000) при 20° K найдено: $g_x = 2,12$, $g_y = 2,05$, $g_z = 2,46$; $A_x = A_z = 0,0025 \text{ см}^{-1}$, $A_y = 0,0035 \text{ см}^{-1}$, константа квадрупольного расщепления $p = 0,0011 \text{ см}^{-1}$. Сверхтонкая структура в туттоновой соли $\text{K}_2(\text{Cu}, \text{Zn})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Cu:Zn = 1:200) изучалась при 90° K в условиях промежуточных полей. Эксперимент согласуется с теорией при $g_{\parallel} = 2,47$, $g_{\perp} = 2,08$; $A_{\parallel} = -0,083 \text{ см}^{-1}$, $A_{\perp} = 0,045 \text{ см}^{-1}$; $p = 0,001 \text{ см}^{-1}$ ⁷⁶.

Кроме туттоновых солей, изучались также монокристаллы $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и др. с симметрией поля ниже тригональной ⁶⁰.

Из солей с тригональным полем исследованы разведенные фторосиликаты, броматы и двойные нитраты. В $(\text{Cu}, \text{Mg})_2\text{Bi}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (Cu:Mg = 1:100) найдено при 90° K: $g_{\parallel} = 2,219$, $g_{\perp} = 2,217$; $A_{\parallel} = 0,0027 \text{ см}^{-1}$, $A_{\perp} = 0,0026 \text{ см}^{-1}$. При охлаждении до 20° K симметрия поля в этой соли становится тетрагональной и анизотропия констант усиливается ⁷⁷.

2.62. Соединения элементов группы палладия (4d) и платины (5d)

Элементы этих групп образуют обычно ковалентные связи со своими соседями в магнитных комплексах; исследовано лишь небольшое число соединений ⁶⁰.

4d¹, Mo⁺⁺⁺⁺. Изучен монокристалл $K_3[InCl_6] \cdot 2H_2O$, содержащий Mo^{5+} как загрязнение. Магнитный комплекс согласно анализу наблюдаемого спектра парамагнитного резонанса имеет поле аксиальной симметрии и описывается гамильтонианом с $s' = 1/2$ ($I = 5/2$ для нечетных изотопов ^{95}Mo и ^{97}Mo).

4d³, Mo⁺⁺⁺; 5d³, Re⁺⁺⁺⁺. Измерения производились при 90 и 20° К в монокристалле $K_3[(Mo, In)Cl_6]$ ($Mo:In = 1:200$). Комплекс октаэдрический с ромбическим смещением; $s' = 3/2$ (и $I = 5/2$ для нечетных изотопов Mo). В единичной ячейке находится много магнитно неэквивалентных комплексов. Измерения были сделаны еще в нескольких солях Mo^{+++} и в соли рения $K_2[(Re, Pt)Cl_6]$ ($Re:Pt = 1:200$). В последней наблюдается шесть линий, вероятно, обязанных сверхтонкой структурой нечетных изотопов ^{185}Re и ^{187}Re .

4d⁵, Ru⁺⁺⁺; 5d⁵, Ir⁺⁺⁺⁺. Из соединений Ru^{+++} изучены монокристаллы $[(Ru, Co)(NH_3)_6]Cl_3$ ($Ru:Co = 1:200$). Оказалось, что комплекс в них октаэдрический с ромбическими смещениями; $s' = 1/2$ и $I = 5/2$ (для ^{99}Ru и ^{101}Ru). В ячейке три неэквивалентных комплекса.

Из соединений Ir^{++++} исследованы $K_2[IrBr_6]$, $K_2[IrCl_6]$, $(NH_4)_2[IrCl_6]$, $Na_2[IrBr_6] \cdot 6H_2O$, $Na_2[IrCl_6] \cdot 6H_2O$, разведенные соответствующими солями Pt ($Ir:Pt = 1:200$). Первая соль содержит в ячейке три магнитно неэквивалентных комплекса; у остальных все комплексы эквивалентны; они октаэдрические, с различным ромбическим смещением; $s' = 1/2$, $I = 5/2$ (для ^{191}Ir и ^{193}Ir). В трех последних солях, кроме сверхтонкой структуры, обязанной спинам ядер иридия, наблюдается сверхтонкая структура, обязанная спинам ядер Cl или Br . В $(NH_4)_2[IrCl_6]$ при 20° К $g = 1,775$; $A = 0,0265$ см⁻¹ (для Ir) и $A' = 0,00088$ см⁻¹ (для ^{35}Cl).

4d⁹, Ag⁺⁺. Измерения делались лишь в порошках некоторых соединений, например $Ag(C_5H_5N)_4S_2O_8$. Эффективный g -фактор для этого соединения равен 2,08.

2.63. Соединения ионов группы редких земель (4f)

Спектры парамагнитного резонанса изучались в монокристаллах двойных нитратов, этилсульфатов $M^{III}(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ и сульфатов $M_2^{III}(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Для первых двух типов солей установлено, что магнитный комплекс имеет не кубическую (октаэдрическую), а тригональную симметрию. У всех ионов, за исключением Gd^{+++} и Eu^{++} , имеющих основное состояние $^8s_{7/2}$, парамагнитный резонанс, вследствие сильных спин-решеточных взаимодействий, наблюдаем лишь при очень низких температурах (жидкого водорода и ниже). При таких температурах населен только нижний дублет, вследствие чего эффективный спин $s' = 1/2$.

4f¹, ²F_{5/2}, Ce⁺⁺⁺. В двойном нитрате $Mg_3Ce_2(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$ при 4,2° К найдено: $g_{||} = 0,25$, $g_{\perp} = 1,84$. В разведенном лантаном этилсульфате при 4,2° К парамагнитный резонанс был наблюден и на втором дублете с $g_{||} = 3,72$ и $g_{\perp} = 0,20$; нижний дублет дает $g_{||} = 0,955$ и $g_{\perp} = 2,185$ ⁶⁰.

4f³, ³H₄, Pr⁺⁺⁺. Так как число электронов четное, то нижний спиновый дублет может быть не вырожден. Однако он не расщепляется тригональным полем в двойном нитрате и этилсульфате. Наблюдаемый спектр удается описать, положив $g_{\perp} \cong 0$ и учтя в спиновом гамильтониане членом Δs малые отклонения кристаллического поля (вследствие теплового движения) от тригональности, вызывающие слабые расщепления дублета. В этилсульфате, разведенном иттрием, $g_z = 1,525$; $A = 0,075$ см⁻¹ (Δ имеет гауссово распределение со средним значением 0), при этом $s' = 1/2$, $I = 5/2$ (для ядра ^{141}Pr)⁷⁸.

$4f^3, {}^4I_{9/2}, \text{Nd}^{+++}$. Изучены этилсульфат и двойной нитрат, разведенные солями La. Для нитрата при $4,2^\circ \text{K}$ найдено $g_{\parallel} = 0,45$, $g_{\perp} = 2,72$, $I = 7/2$, $A_{\parallel} = 0,0052 \text{ см}^{-1}$, $A_{\perp} = 0,0312 \text{ см}^{-1}$ (для ядра ${}^{143}\text{Nd}$) и $I = 7/2$, $A_{\parallel} = 0,0032 \text{ см}^{-1}$, $A_{\perp} = 0,0194 \text{ см}^{-1}$ (для ${}^{145}\text{Nd}$)⁶⁰.

$4f^5, {}^6H_{5/2}, \text{Sm}^{+++}$. Исследованы этилсульфат и двойной нитрат. Для первого при $4,2^\circ \text{K}$ $g_{\parallel} = 0,569$, $g_{\perp} = 0,604$; $I = 7/2$, $A_{\parallel} = 0,060 \text{ см}^{-1}$, $A_{\perp} = 0,0251 \text{ см}^{-1}$ (для ${}^{147}\text{Sm}$); $I = 7/2$, $A_{\parallel} = 0,049 \text{ см}^{-1}$, $A_{\perp} = 0,0205 \text{ см}^{-1}$ (для ${}^{149}\text{Sm}$)⁶⁰.

$4f^7, {}^8S_{7/2}$.

а) Gd^{+++} . Как в солях Gd^{+++} , так и Eu^{++} , парамагнитный резонанс может наблюдаться и при комнатных температурах. Тонкая структура спектра Gd^{+++} детально проанализирована для этилсульфата, двойного нитрата и $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; g -фактор изотропен и равен 1,99. Кроме названных веществ, спектр тонкой структуры был наблюден в $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ⁷⁸ и некоторых других солях. Сверхтонкую структуру вследствие малости ее константы удалось обнаружить лишь недавно⁷⁹, причем для обоих магнитных изотопов ${}^{155}\text{Gd}$ и ${}^{157}\text{Gd}$ спин ядра оказался равным $I = 3/2$.

б) Eu^{++} . Спектр сверхтонкой структуры был наблюден в порошке SrS с примесью EuS ; найдено $g = 1,991$. Для стабильных изотопов ${}^{151}\text{Eu}$ и ${}^{153}\text{Eu}$ константа A равна соответственно $0,00308 \text{ см}^{-1}$ и $0,00138 \text{ см}^{-1}$. Недавно в том же соединении удалось наблюдать сверхтонкую структуру радиоактивного ${}^{152}\text{Eu}$, причем было найдено⁸², что $I = 3$, $\mu = 2,03 \mu_{\text{яд}}$, $A = 0,00139 \text{ см}^{-1}$.

$4f^8, {}^7F_6, \text{Tb}^{+++}$. Исследован этилсульфат тербия, разведенного иттрием (1:1000). Тригональное поле слегка расщепляет нижний спиновый дублет, так как число электронов в ионе четное. Спектр удалось описать, положив $g_{\perp} \cong 0$ и введя в гамилтониан член Δs_x , характеризующий это расщепление. При 20°K найдено: $g_{\parallel} = 17,72$, $g_{\perp} < 0,3$; $\Delta = 0,387 \text{ см}^{-1}$, $A = 0,209 \text{ см}^{-1}$ (для ${}^{159}\text{Tb}$)⁶⁰.

$4f^9, {}^8H_{5/2}, \text{Dy}^{+++}$. В ацетате $(\text{Dy}, \text{Y})(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ недавно исследована сверхтонкая структура линии поглощения, причем найдено $I = 5/2$, для изотопов ${}^{161}\text{Dy}$ и ${}^{163}\text{Dy}$ ⁸³.

$4f^{10}, {}^5I_8, \text{Ho}^{+++}$. Изучен лишь этилсульфат гольмия, разведенного иттрием; для него найдено при 13°K $g_x = 15,36$; $A = 0,334 \text{ см}^{-1}$, $\Delta = 0,065 \text{ см}^{-1}$ при $s' = 1/2$ и $I = 7/2$. Оценен магнитный момент ядра ${}^{165}\text{Ho}$, равный $3,29 \mu_{\text{яд}}$ ⁸⁴.

$4f^{11}, {}^4I_{15/2}, \text{Er}^{+++}$. Изучен этилсульфат эрбия, разведенного лантаном. При 4°K получено: $g_{\parallel} = 1,47$, $g_{\perp} = 8,85$; $I = 7/2$; $A_{\parallel} = 0,0052 \text{ см}^{-1}$, $A_{\perp} = 0,0314 \text{ см}^{-1}$, $p = 0,0030 \text{ см}^{-1}$ (для ${}^{167}\text{Er}$)⁶⁰.

2.64. Соединения ионов группы актинидов

Среди соединений этой группы парамагнитный резонанс изучен более или менее детально лишь в некоторых солях комплексных катионов типа $[\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_2]^{++}$, в частности плутонила $[\text{PuO}_2]^{++}$ и нептунила $[\text{NpO}_2]^{++}$. Кроме того, есть данные по поликристаллам некоторых парамагнитных соединений урана валентности ниже 6 (UF_3 и UF_4)⁶⁰.

$5f^1$, ион нептунила ($[\text{NpO}_2]^{++}$). Исследован двойной нитрат $[(\text{Np}, \text{U})\text{O}_2]\text{Rb}(\text{NO}_3)_3$, ($\text{Np}:\text{U} = 1:10$); при температуре от 20 до 12°K найдено: $g_{\parallel} = 3,40$, $g_{\perp} = 0,205$; $A_{\parallel} = 0,1654 \text{ см}^{-1}$, $A_{\perp} = 0,0178 \text{ см}^{-1}$, $p = -0,0301 \text{ см}^{-1}$. Спин ядра ${}^{237}\text{Np}$ равен $5/2$ ⁶⁰.

$5f^2$, ион плутонила ($[\text{PuO}_2]^{++}$). Исследованы: двойной нитрат и двойной ацетат $[\text{PuO}_2]\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})_3$. Ситуация аналогична той, какая имеет

место для Pr^{++} в кристаллах с тригональной симметрией поля. Для первой соли, разбавленной солью UO_2 (1:200), найдено при температуре от 20 до 12° К: $g_{\parallel} = 5,32$, $g_{\perp} \leq 0,4$; $I = \frac{1}{2}$, $A = 0,0862 \text{ см}^{-1}$ (для ^{239}Pu и $I = 5/2$, $A = 0,0609 \text{ см}^{-1}$ (для ^{241}Pu)⁶⁰.

§ 3. ФОРМА ЛИНИЙ ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Ширина линий парамагнитного резонансного поглощения в ионных кристаллах в основном определяется двумя факторами: дипольными и обменными взаимодействиями между магнитными частицами (спин-спиновое взаимодействие) и взаимодействиями системы магнитных моментов ионов (спин-системы) с колебаниями решетки (спин-решеточное взаимодействие). Те же взаимодействия определяют времена спин-спиновой релаксации τ_s и спин-решеточной релаксации τ_l в парамагнетиках⁵.

Часто принимают полуширину линии поглощения равной $\Delta\nu = \frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_l}$; в действительности связь между шириной и временами релаксации сложнее и не может быть выражена такой простой формулой.

За недостатком места мы не можем остановиться здесь на теории спин-спинового и спин-решеточного взаимодействий и вынуждены привести лишь основные результаты.

3.1. Спин-спиновое взаимодействие

Если два соседних магнитных атома находятся на расстоянии r друг от друга, то каждый зеемановский энергетический уровень благодаря дипольным взаимодействиям расширится на величину $h/(\beta^2 r^{-3})$. Наглядно это можно себе представить следующим образом. На каждый атом, помимо внешнего магнитного поля H , действует еще локальное поле $H_{\text{лок}}$, создаваемое соседними частицами. Поэтому резонансное условие примет вид: $h\nu = g\beta(H + H_{\text{лок}})$. Так как средний разброс возможных значений $H_{\text{лок}}$ имеет порядок β/r^3 , то ясно, что для $\Delta\nu$ получается приведенная выше величина.

Если все магнитные частицы тождественны, то, помимо рассмотренного нами «магнитоэлектронного» механизма уширения, будет действовать еще другой уширяющий механизм — «динамический». Рассмотрим два прецессирующих диполя с противоположно направленными моментами. Каждый из них будет создавать в месте нахождения другого переменное поле резонансной частоты, под влиянием которого возможен обмен ориентациями моментов, ибо при этом общая энергия сохраняется. Ограничение времени жизни каждой частицы на определенном зеемановском уровне энергии приведет к уширению, имеющему снова, согласно соотношению неопределенностей, величину $\sim h/(\beta^2 r^{-3})$.

Методы расчетов, развитые до настоящего времени, позволяют вычислить лишь моменты кривых резонансного поглощения. Под k -тым моментом линии поглощения понимается следующая величина:

$$M_k = \int (\nu - \nu_0)^k g(\nu) d\nu. \quad (25)$$

Для оценки величины спин-спинового взаимодействия этот метод впервые применялся Валлерсом⁴, а затем Бруром⁸⁵. Анализ формы линий парамагнитного резонансного поглощения методом моментов был выполнен

Ван Флеком⁸⁶. Теория Ван Флека основывается на следующих допущениях: а) магнетизм частиц является чисто спиновым, б) нет ферромагнетизма, в) частота осциллирующего поля настолько высока, что зеемановская энергия намного больше средней энергии спин-спинового взаимодействия соседних частиц, г) обменные силы изотропны, д) спин-система находится в адиабатических условиях, обмен энергией с колебаниями решетки отсутствует, е) температура настолько высока, что все зеемановские уровни заселены одинаково.

Благодаря дипольным взаимодействиям, помимо основной линии частоты $g\beta H$, появятся слабые сателлиты на частотах 0 , $2g\beta H$ и $3g\beta H$. Для основной линии Ван Флек вычислил 2-й и 4-й моменты; Глебашев⁸⁷ позднее — 6-й момент. Нечетные моменты равны нулю и, следовательно, линия поглощения симметрична. Второй момент оказался равным

$$M_2 = \frac{3}{4} g^4 \beta^4 h^{-2} S(S+1) \sum_n r_n^{-6} (3 \cos^2 \vartheta_n - 1)^2, \quad (26)$$

где n нумерует все магнитные частицы решетки, r_n — расстояние от какого-либо атома, принятого за начало отсчета, до n -го атома, ϑ_n — угол r_n с направлением H . Для кристаллического порошка:

$$M_2 = \frac{3}{5} g^4 \beta^4 h^{-2} S(S+1) \sum_n r_n^{-6}. \quad (27)$$

Для простой кубической решетки, константа которой равна d ,

$$\sum_n r_n^{-6} = 8,5 d^{-6}. \quad (28)$$

Если квантовомеханические расчеты заменить магнитостатическими и тем самым отбросить влияние названного нами динамическим механизмом уширения, то для M_2 получается то же выражение (26), уменьшенное в $9/4$ раза. Эта уменьшенная величина должна фигурировать тогда, когда речь идет об уширении, вызываемом взаимодействиями диполей различных сортов, например парамагнитных атомов, с ядерными спинами окружающих диамагнитных частиц. Был произведен также расчет 2-го момента $\tilde{M}_2$ кривой поглощения, охватывающей не только основную линию, но и дополнительные линии при частотах $0, 2g\beta H$, $3g\beta H$. Оказалось, что $\tilde{M}_2 = \frac{10}{3} M_2$, причем это соотношение, на что обратил внимание еще Брур⁸⁵, не зависит от H , ибо высоты дополнительных кривых поглощения обратно пропорциональны H , частоты же приблизительно линейны относительно H .

Вернемся к рассмотрению основной линии парамагнитного резонанса. Изотропные обменные силы совершенно не влияют на величину 2-го момента линии поглощения. Поэтому для того, чтобы судить о влиянии обменных сил на форму линий, необходимо привлечь высшие моменты. В случае чисто дипольных взаимодействий оказывается, что отношения моментов близки к величинам, получаемым для гауссовой функции, именно: $M_6^{1/6} : M_4^{1/4} : M_2^{1/2} = 1,57 : 1,32 : 1$. Если обменные взаимодействия значительнее дипольных, то $M_4^{1/4} : M_2^{1/2} \gg 1$ и, следовательно, линия приобретает лоренцову форму. Поскольку площадь кривой поглощения и ее 2-й момент не меняются, это будет означать, что линия заострится, становясь уже в центре и соответственно менее крутой на краях.

Надо сказать, что сужение линий под влиянием изотропных обменных сил есть следствие допущений, лежащих в основе теории Ван Флека, которые для реальных кристаллов в большинстве случаев не могут быть приняты.

Прайс и Стивенс⁸⁸ развили общий метод расчета нулевого и 2-го моментов резонансных линий, пригодный также и тогда, когда магнетизм не является чисто спиновым. В этом случае изотропные обменные силы входят также во 2-й момент, и вопрос о том, приведут ли они к сужению или расширению линии поглощения, требует специального рассмотрения. Конкретные расчеты на основе общей теории Прайса и Стивенса были выполнены лишь для фторосиликата⁸⁹ и туттоновой соли⁹⁰ никеля.

Теория дипольного уширения Ван Флека была распространена на случай твердых парамагнитных растворов⁹¹. Найдено, что если концентрация парамагнитных атомов $f > 0,1$, то линия сохраняет гауссову форму, а ширина ее пропорциональна $\sqrt{f}$; если же $f < 0,01$, то форма линии становится лоренцовой, а ширина $\sim f$.

Метод моментов был использован также для оценки ширины линии резонансного парамагнитного поглощения, получающейся в отсутствии внешнего статического магнитного поля в результате переходов между тонкими энергетическими подуровнями⁹².

Наконец, следует отметить целый ряд работ⁹³, в которых форма линий парамагнитного резонансного поглощения рассматривается на основе теории стохастических процессов.

3.2. Спин-решеточное взаимодействие

Наиболее употребительный метод расчета величины спин-решеточного взаимодействия был дан Валлером⁴, который вместе с тем провел для веществ с чисто спиновым магнетизмом и с $S = 1/2$ детальные вычисления вероятности изменения направления спина под действием колебаний решетки. При этом предполагалось, что передача зеемановской энергии атомов колебаниям решетки происходит в результате изменения, под влиянием этих колебаний, магнитного взаимодействия спинов. Расчеты показали, что при низких температурах основную роль играют процессы первого порядка, заключающиеся в возбуждении кванта колебаний решетки за счет магнитной энергии атомов. При высоких температурах спин-решеточное взаимодействие определяется процессами второго порядка, именно комбинационным рассеянием фононов.

Полученные Валлером значения времен парамагнитной релаксации оказались на несколько порядков выше даваемых опытом. Особенно резкое расхождение между теорией и опытом обнаружилось на примере титановых квасцов. Поэтому Кронигом⁹⁴ был предложен другой механизм спин-решеточного взаимодействия, заключающийся в модуляции колебаниями решетки электрического поля кристалла, которое в свою очередь действует на орбитальное движение, а через него и на спин электронов.

Этим путем, при помощи довольно грубых оценок, он получил правильный порядок величины времени спин-решеточной релаксации для титановых квасцов. Аналогичные, но более детальные расчеты провел Ван Флек⁹⁵ для титановых и хромовых квасцов.

Ахиезер и Померанчук¹²⁰ рассмотрели вопрос о релаксации в парамагнитных диэлектриках при низких температурах методом элементарных возмущений.

В связи с исследованиями парамагнитного резонанса возрос интерес к теории спин-решеточного взаимодействия. Ряд работ был посвящен соединениям редкоземельных элементов ⁹⁶, солям, магнитные ионы которых находятся в S -состоянии ⁹⁷, солям ионов группы железа, содержащим четное число электронов ⁹⁸.

Наконец, было сделано обобщение и уточнение теории Валлера, показавшее, что в некоторых случаях рассматриваемый ею релаксационный механизм может играть определяющую роль ⁹⁷.

Приведем некоторые конечные результаты расчетов спин-решеточного взаимодействия. Через A_1 обозначим вероятность того, что под влиянием колебаний решетки за 1 секунду совершится переход магнитной частицы с одного зеемановского уровня на другой, если при этом происходит возникновение (или исчезновение) только одного фонона. Аналогичную вероятность перехода, обязанного комбинационному рассеянию фононов (двух-фононным процессам), обозначим через A_2 . Если $\beta H \ll kT$, то для этих вероятностей получаются следующие выражения:

$$A_1 = C_1 K_1 \frac{kT}{\rho v^5}, \quad A_2 = C_2 K_2 \frac{I_n}{\rho^2 v^{10}}. \quad (29)$$

Здесь ρ — плотность кристалла, T — его температура, v — средняя скорость звука, C_1 и C_2 — численные множители, K_1 и K_2 — величины, зависящие от структуры энергетических уровней магнитных частиц, а поэтому также от приложенного магнитного поля H . Через I_n обозначено

$$I_n = \int_0^{\theta/\hbar} \frac{\sqrt{n} e^{\hbar\nu/kT}}{(e^{\hbar\nu/kT} - 1)^2} d\nu, \quad (30)$$

где θ — температура Дебая. Если обмен энергией между колебаниями решетки и системой спинов совершается при помощи механизма Валлера, то ⁹⁷

$$\left. \begin{aligned} K_2 &= z \left[\frac{g^2 \beta^2}{R_3} (2S + 1)(S + 1) \right]^2, \\ K_1 &= \left(\frac{g\beta H}{\hbar^2} \right)^2 K_2; \quad n = 6, \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

где R — равновесное расстояние между двумя соседними магнитными частицами, z — число ближайших соседей. Из формул (31) мы приходим к совершенно естественному заключению: магнитные силы будут определять спин-решеточное взаимодействие в веществах с большими магнитными моментами атомов и с большой плотностью последних. К таким веществам, видимо, относятся некоторые кристаллы, содержащие магнитные ионы, находящиеся в S -состоянии.

Теперь допустим, что релаксационный механизм определяется модуляцией электрического поля кристалла, производимой колебаниями решетки. Для солей элементов группы железа получаются выражения типа:

$$\left. \begin{aligned} K_1 &= \left(\frac{\lambda}{\Delta} \right)^2 \left(\frac{r_0}{a} \right)^4 \left(\frac{ee'}{a\Delta} \right)^2 (g\beta H)^4; \\ K_2 &= \hbar^2 \left(\frac{\lambda}{\Delta} \right)^2 \left(\frac{r_0}{a} \right)^8 \left(\frac{ee'}{a\Delta} \right)^4; \quad n = 8. \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Здесь Δ — интервал между двумя нижними энергетическими подуровнями, возникшими в электрическом поле кристалла, r_0 — среднее расстояние

$3d$ -электрона от ядра, a — равновесное расстояние от центра магнитной частицы до ближайшего диамагнитного иона, e' — эффективный заряд этого иона. Множитель $\left(\frac{\lambda}{\Delta}\right)^2$ появляется в (32) вследствие того, что изменения электрического поля кристалла не могут непосредственно вызвать переориентацию спина электронов, а действуют через орбитальный момент. Так как орбитальное движение обычно «заморожено», то матричный элемент спин-решеточного взаимодействия оказывается «составным», он отличен от нуля лишь в высших приближениях теории возмущений. Из опыта известно, что времена спин-решеточного взаимодействия могут отличаться на несколько порядков у различных элементов. Объясняется это главным образом тем, что интервал Δ может изменяться при переходе от одного иона к другому от $\sim 10^2 \text{ см}^{-1}$ до $\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$.

На солях меди обнаружена сильная анизотропия времени спин-решеточной релаксации при комнатных температурах¹⁰⁰, объяснить которую удалось путем допущения анизотропии константы спин-орбитального взаимодействия¹⁰¹. Если имеется аксиальная симметрия и поле H составляет угол ϑ с осью кристалла, то в формулы для A_1 и A_2 вместо λ^2 входит

$$\frac{1}{3} [\lambda_{\parallel}^2 + \lambda_{\perp}^2 (1 + \cos^2 \vartheta)].$$

В параграфе 2.4 мы видели, что спектры ионов с четным числом электронов обладают рядом особенностей. В связи с этим были предприняты детальные теоретические расчеты спин-решеточного взаимодействия для кристаллов с такими ионами⁹⁹. Специальное рассмотрение потребовалось также⁹⁷ для ионов, находящихся в S -состоянии. Оказалось, что

$$\left. \begin{aligned} K_1 &= \frac{D^2}{h^4} (g\beta H)^2, \\ K_2 &= D^2, \\ n &= 6, \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

где D — параметр спин-гамильтониана, определяющий слабые энергетические расщепления, вызываемые кристаллическим полем (см. § 2.1).

В соединениях редкоземельных элементов колебания решетки, изменяя кристаллическое поле, могут непосредственно менять направление момента парамагнитного иона, ибо в этом случае связь между спиновым и орбитальным моментами сильнее действия электрического поля кристалла. Поэтому для A_1 и A_2 получаются выражения типа (32), но без множителя $\left(\frac{\lambda}{\Delta}\right)^2$. Так как интервал Δ у редкоземельных ионов относительно мал, порядка 10 — 100 см^{-1} , то спин-решеточное взаимодействие оказывается очень сильным, несмотря на то, что для $4f$ -электронов r_0 намного меньше, чем у валентных электронов группы железа. У ионов с четным числом f -электронов спин-решеточное взаимодействие, обязанное прямым процессам, оказывается особенно большим, если имеется некрамерсово вырождение основного энергетического уровня. В этом случае имеем:

$$K_1 = \frac{1}{h^4} \left(\frac{ee'}{a}\right)^2 \left(\frac{r_0}{a}\right)^4 (g\beta H)^2. \quad (34)$$

Здесь матричный элемент спин-решеточного взаимодействия отличен от нуля уже в первом приближении теории возмущений.

Мы не привели значений численных множителей C_1 и C_2 , ибо сложность теории спин-решеточного взаимодействия позволяет судить лишь о порядке его величины.

Экспериментальные исследования, относящиеся к форме линий парамагнитного резонанса и величине спин-решеточного взаимодействия, весьма немногочисленны. Поэтому вряд ли уместно останавливаться здесь на сопоставлении данных опыта с теорией. Мы ограничимся лишь упоминанием советских экспериментальных работ по изучению спин-спиновых взаимодействий¹¹⁶ и влияния обменных сил на ширину линий поглощения¹³⁵.

§ 4. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Изучение парамагнитного резонанса в жидких растворах электролитов представляет интерес не только для выяснения их магнитных свойств, но и с точки зрения той информации, которая может быть получена относительно некоторых деталей их микроструктуры. К сожалению, число работ в этой области пока невелико, хотя электронное парамагнитное поглощение в растворах солей марганца было впервые наблюждено Е. К. Завойским¹⁰² еще в 1944 г.

Из неорганических соединений*) в жидких растворах изучались преимущественно соли ионов группы железа. В качестве растворителя применялась вода, а также этиловый спирт, глицерин, ацетон и др. Доступный для измерений резонансный эффект был найден в растворах, содержащих ионы Mn^{++} ^{103, 104, 105, 108, 106}, VO^{++} ¹⁰⁴, Cu^{++} ^{106, 107} и Cr^{+++} ¹⁰⁶. Кроме этого, имеются данные о наблюдении эффекта в растворах солей Gd^{+++} ¹⁰⁶ и $[W(CN)_8]^{--}$ ¹⁰⁸.

Исследованные в растворах линии парамагнитного резонанса являются одиночными или обнаруживают сверхтонкую структуру. Пики тонкой структуры не разрешаются, хотя, как известно, в некоторых поликристаллах, например в порошке хромовых квасцов, они могут быть наблюдаемы.

Положение пиков сверхтонкой структуры в условиях сильных полей описывается для растворов, содержащих ^{55}Mn , $^{51}VO^{++}$ и $^{63,65}Cu^{++}$ гамильтонианом:

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta\hat{H}\hat{S} + A\hat{I}\hat{S}. \quad (35)$$

Вид спектра для раствора $MnCl_2$ в воде приведен на рис. 7.

Значения g -факторов лежат вблизи 2, причем точная их величина существенно зависит от ближайшего окружения иона. Константа сверхтонкой структуры A также может значительно изменяться при изменении этого окружения. Такой случай имеет, в частности, место в растворах солей Cu^{++} . В то время как в водных растворах, содержащих гидратированные ионы Cu^{++} , константа A так мала, что разрешение сверхтонкой структуры не наступает¹⁰⁶, раствор $CuCl_2$ в этилендиаминах¹⁰⁷ позволяет легко наблюдать эту структуру. Аналогичный факт отмечен для VO^{++} , где водные и водноацетоновые растворы дают для A несколько различные значения¹⁰⁴.

В условиях, соответствующих эффекту Зеемана на сверхтонкой структуре в слабых полях, т. е. при низких частотах осциллирующего магнитного поля, в водных растворах солей Mn^{++} наблюдается единственный пик с $g = 1,00$. Положение этого пика описывается формулой

$$h\nu = g_F\beta H, \quad (36)$$

*) О растворах свободных радикалов см. ниже, § 5.

где F — квантовое число результирующего момента электронной оболочки и ядра и $g_F = \frac{F(F+1) + I(I+1) - J(J+1)}{2F(F+1)}$. Действительно, при $J = I = 5/2$ для ^{55}Mn получаем $g_F = 1$. Данный эффект, обнаруженный в 1948 г.¹⁰³, был первым свидетельством влияния ядерного спина на линии электронного парамагнитного резонанса. Приложимость формулы (36) к описанию эффекта в водных растворах солей Mn^{++} показывает, что тонкие расщепления в этом случае весьма малы по сравнению со сверхтонкими, что, по-видимому, обязано весьма высокой симметрии гидратной оболочки Mn^{++} . Измерения в растворах других ионов в слабых полях показали, что согласия с формулой (36) не имеется.

Зависимость ширины линии в растворах от таких факторов, как концентрации магнитных ионов, температура, вязкость, очень различна для разных ионов¹⁰⁹. Так, для не слишком концентрированных водных растворов солей Mn^{++} , Cr^{+++} и VO^{+++} ширина сначала убывает с разведением; по достижении некоторой концентрации дальнейшее разведение практически не изменяет ее; предельная ширина остается значительной (порядка 30 гаусс для Mn^{++} и 200 гаусс для Cr^{+++} при комнатной температуре). На весьма высоких концентрациях ($N \geq 6$ молей в литре) для Mn^{++} и VO^{++} наблюдается обменное сужение линии^{104, 110}. В водных растворах солей Cu^{++} ширина линии не зависит от концентрации и имеет значение 120—140 гаусс. Повышение температуры¹⁴⁰ сужает линию в растворах солей Cr^{+++} ; в растворах Mn^{++} сужение наблюдается лишь до 70°C , а при дальнейшем нагревании линия начинает расширяться; в водных растворах солей Cu^{++} нагревание лишь расширяет линию. Изменение макроскопической вязкости растворов сказывается на ширине слабее, чем изменение температуры. Зато ширина линии сильно зависит от ближайших соседей парамагнитного иона: замена растворителя, или комплексобразование всегда резко изменяют ее. В частности, для солей Mn^{++} она достаточно мала лишь в водных растворах; в органических же растворителях она столь велика, что эффект не наблюдаем, за исключением весьма высоких концентраций, где, по-видимому, имеет место обменное сужение линии.

Совокупность экспериментальных результатов показывает¹⁴⁰, что основным фактором, определяющим эффект в растворах электролитов, являются электрические взаимодействия иона с его окружением; эти взаимодействия слабо усредняются тепловым движением жидкости, что позволяет сделать вывод об относительной устойчивости сольватных оболочек ионов. Время жизни их во всяком случае больше 10^{-7} сек. Поэтому механизм спин-решеточной релаксации в растворах электролитов должен быть в известной степени сходен с механизмом в твердых телах.

Измерения парамагнитного резонанса в растворах позволяют судить о симметрии электрических полей, действующих на ион со стороны сольватной оболочки¹⁴⁰. Так, в водных растворах солей Cu^{++} эта симметрия кубическая с примесью тригонального компонента; в растворах солей VO^{++} симметрия низкая (магнитный комплекс не октаэдрический); в водных

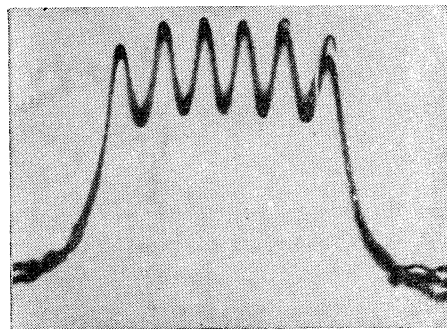


Рис. 7. Сверхтонкая структура линии парамагнитного резонанса в растворе 0,5 моль/л MnCl_2 в воде при $\lambda \approx 3,2 \text{ см}^{14}$.

растворах солей Mn^{++} симметрия весьма высокая, приближающаяся к шаровой; в неводных растворах того же иона имеется сильное поле симметрии ниже кубической и т. д.

Кроме того, измерения ширины линии и g -фактора позволяют изучать процессы образования химических комплексов в растворах¹⁴⁰. Наконец, по величине g -факторов для некоторых ионов (например, Cu^{++}) можно оценивать степень ковалентности химических связей между ионом и молекулами, образующими с ним магнитный комплекс.

Исчерпывающей теории релаксационных явлений при электронном резонансе в растворах электролитов пока не дано. Имеющиеся попытки¹¹¹ не могут объяснить всех сторон явления.

Резко отличным от рассмотренных эффектов оказалось поведение неорганического свободного радикал-иона $ON(SO_3)_2^-$ в растворах¹¹².

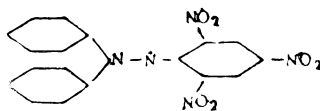
В этом случае предельная ширина линий при разведении отвечает всего $\sim 0,3$ гаусса, т. е. на 2—3 порядка меньше, чем в растворах ионов группы железа. Это показывает, что электрические взаимодействия здесь совершенно несущественны для эффекта, который определяется в основном магнитными дипольными взаимодействиями. Теория этих взаимодействий в жидкостях, развитая Бломбергенем, Парселлом и Паундом¹¹³ для протонного резонанса, оказалась поэтому приложимой и к данному случаю.

Отметим в заключение, что парамагнитный резонанс был исследован также в некоторых переохлажденных растворах^{114, 115, 99} (стеклах). При этом для ионов $^{51}VO^{++}$, $^{53}Cr^{+++}$, $^{55}Mn^{++}$ и $^{63, 65}Cu^{++}$ была наблюденa сверхтонкая структура линий поглощения, анизотропная для VO^{++} и Cu^{++} ; в случае $^{55}Mn^{++}$ она изотропна, причем на низких частотах обнаруживается пик с $g = 1$, как и в водных растворах этого иона, но более широкий. Одним из результатов работ в данной области явилось установление¹³⁹ значения спина $I = \frac{1}{2}$ для ядра ^{57}Fe . Интересно, что попытка измерить этот спин в монокристалле селеновых квасцов, содержащих ^{57}Fe , не привела к успеху⁷¹.

§ 5. СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ

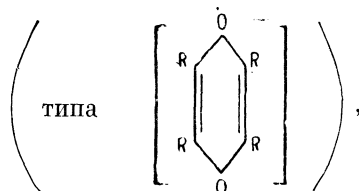
Одним из интереснейших применений парамагнитного резонанса является исследование с его помощью свободных органических радикалов, т. е. молекул, в которых по крайней мере один электрон обладает некомпенсированным спином. Мы вынуждены здесь ограничиться лишь беглым указанием на основные результаты, полученные в этом направлении. Обзор работ до 1955 г. содержится в статье¹¹⁷.

Впервые парамагнитный резонанс был наблюден в 1947 г. на примере пентафенилциклопентадиенила ($C_{35}H_{25}$)¹¹⁸, причем было установлено, что этот радикал обладает чисто спиновым магнетизмом. С 1949 г. началось систематическое исследование этого класса веществ. Пожалуй, наиболее изученным из них является дифенилпикрил-гидразил



который благодаря своей высокой химической устойчивости нашел себе широкое применение в качестве стандартного вещества при опытах по парамагнитному резонансу. К настоящему времени исследованы самые разнообразные виды свободных радикалов, например различные

СЕМИХИНОНЫ



отрицательные ионы углеводов (типа, например, $[\text{C}_{10}\text{H}_8]$), бирадикалы и молекулы, находящиеся в возбужденном триплетном состоянии, и т. д.

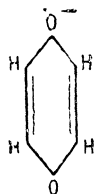
Существенной особенностью свободных радикалов является большая близость g -фактора к его значению для свободного электрона, т. е. практически чисто спиновый магнетизм. Отсутствие орбитального магнетизма может быть обусловлено либо тем, что молекула свободного радикала имеет низкую симметрию, вследствие чего орбитальное вырождение снимается полностью, либо, если симметрия молекулы высока, эффектом Яна — Теллера.

Второй чертой, характерной почти для всех свободных радикалов, является чрезвычайная узость линий парамагнитного резонанса: ширина их имеет обычно порядок 1 гаусса. Эта величина примерно в 100 раз меньше вычисленной из магнитных дипольных взаимодействий без учета обмена. Таким образом, в свободных радикалах мы имеем пример систем с огромными обменными силами. В соответствии с этим их линия поглощения имеет лоренцову форму, а ширина определяется спин-решеточными взаимодействиями¹¹⁹. Узость линий делает интенсивность резонансного эффекта в свободных радикалах очень большой, что облегчает их детектирование. На современных установках возможно наблюдать эту линию при количестве свободного радикала до 10^{12} молекул. Поэтому парамагнитный резонанс является наилучшим из существующих методов обнаружения свободных радикалов. В настоящее время широко осуществляются попытки использовать этот метод для доказательства существования нестабильных свободных радикалов, образующихся в качестве промежуточных продуктов в ходе химических реакций. В некоторых случаях эти попытки привели к успешным результатам. Однако на пути таких исследований имеется еще очень много трудностей и, по-видимому, для ряда реакций чувствительность современных установок еще недостаточна. Время жизни нестабильных радикалов, вероятно, очень мало, что должно приводить, с одной стороны, к слишком низкой концентрации их, а с другой — к расширению линии поглощения, вследствие чего интенсивность эффекта (χ''_{max}) должна стать еще меньше.

Особый интерес для химии представляет изучение парамагнитного резонанса в растворах свободных радикалов. Оказалось, что при достаточном разведении, когда обменные взаимодействия практически полностью устраняются, линия парамагнитного резонанса обнаруживает очень сложную сверхтонкую структуру, иногда состоящую из многих десятков пиков. Возникновение такой структуры объясняется частичной (а в некоторых случаях и полной) делокализацией неспаренного электрона, взаимодействующего с суммарным спином I нескольких атомных ядер, входящих в состав молекулы. Так, в разведенном растворе дифенилпикрилгидразила наблюдается 5 линий сверхтонкой структуры с относительной интенсивностью 1:2:3:2:1. Поскольку спин ядра ^{14}N равен 1, число пиков и отношение их интенсивностей будет соответствовать опыту, если мы предположим, что плотность неспаренного

электрона в основном распределена равномерно между обоими атомами N.

В растворе, содержащем ион семихинона,

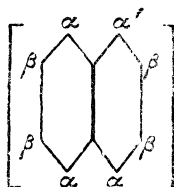


также наблюдается 5 пиков, но с отношением интенсивностей $1:4:6:4:1$; это показывает, что имеет место взаимодействие электронного спина со спинами четырех протонов, т. е. что электронная плотность распределена по всему ароматическому кольцу (напомним, что ядро ^{12}C имеет спин, равный нулю, и поэтому не влияет на сверхтонкую структуру).

Если электрон взаимодействует не со всеми спинами ядер одинаково, то картина спектра усложняется. В частности, если константа сверхтонкого взаимодействия с одной группой ядер окажется гораздо больше константы взаимодействия с другой группой, то каждая линия сверхтонкой структуры, возникающая в результате более сильных взаимодействий, распадается на $(2I+1)$ близко расположенных компонент, обязанных слабым взаимодействиям.

Измерение парамагнитного резонанса в растворах свободных радикалов является одним из самых прямых методов исследования делокализации электронов, хотя теория сверхтонкой структуры линий для этого случая не может считаться завершенной. В частности, не вполне ясна сама природа сверхтонких взаимодействий в ароматических свободных радикалах. Прямое взаимодействие между неспаренным π -электроном и кольцевыми протонами невозможно, ибо последние расположены в плоскости кольца, где плотность π -электронного облака равна нулю. Попытка объяснить эффект с помощью рассмотрения колебаний протонов нормально к плоскости кольца не привела к успеху. Поэтому было допущено ¹²¹, что в действительности неспаренный электрон имеет примесь σ -состояния. Другое объяснение связано с допущением дираковского обменного взаимодействия между неспаренным электроном и электронами, образующими связь C—H в кольце.

В некоторых случаях из данных по парамагнитному резонансу удалось рассчитать плотность электронного облака на атомах водорода. Так, в радикале иона нафталина



для α атомов она равна 0,010, для $\beta=0,0035$; сумма плотностей на всех атомах равна 0,054, если плотность на ядре атома H, находящемся в невозбужденном состоянии, считать за единицу ¹²².

Весьма перспективными представляются исследования методом парамагнитного резонанса свободных радикалов в биологических объектах. В частности, парамагнитный резонанс был обнаружен в зеленых листь-

ях растений; после длительной выдержки их в темноте интенсивность эффекта упала в пять раз, а при последующем освещении, вернувшем листьям нормальную зеленую окраску, эффект возрос до первоначального значения ¹²³. Несомненно, что в дальнейшем исследования такого рода позволят получать важные сведения о различных биохимических процессах.

В заключение этого параграфа упомянем, что парамагнитный резонанс был обнаружен ¹²⁴ и интенсивно исследуется в различных углеродсодержащих веществах (каменный уголь, древесный и животный уголь, смолы и т. п.). Ширина линии в этих веществах часто весьма невелика; в антраците, например, она имеет значение от 0,3 до 0,7 гаусс ¹²⁵. Парамагнитными центрами во всех этих веществах являются свободные радикалы или «разорванные связи» между атомами углерода. На эффект в углях оказывает сильное влияние кислород и другие парамагнитные газы. Это влияние, по-видимому, имеет причиной то, что абсорбируемые углем молекулы этих газов вызывают укорочение времени релаксации.

§ 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как мы указывали в начале статьи, парамагнитный резонанс в подходящих условиях может быть наблюден в любых веществах, содержащих неспаренные электроны. Мы рассмотрели лишь наиболее теоретически и экспериментально изученные типы этих веществ: ионные кристаллы, растворы электролитов и свободные радикалы. В нашем обзоре осталось совершенно нерассмотренным сравнительно небольшое число работ, посвященных эффектам, наблюдаемым в металлах (см., например, ^{127, 128}), полупроводниках ¹²⁹ и газах ¹³⁰.

В заключение мы хотели бы кратко остановиться на том, что дает изучение парамагнитного резонанса и каковы дальнейшие перспективы развития этой новой области науки.

В ионных кристаллах из числа и положений линий поглощения определяются магнитные и механические моменты электронных оболочек атомов. Из тонких расщеплений линии устанавливается структура нижних энергетических уровней магнитных атомов; знание ее, в свою очередь, позволяет определять такие интересные для физики низких температур константы, как магнитная восприимчивость и теплоемкость. По значениям g -факторов и по аномальной сверхтонкой структуре линий поглощения можно судить о роли ковалентных связей в магнитных комплексах. Из данных о форме и ширине линии можно оценивать величину магнитных дипольных и обменных взаимодействий; явление насыщения позволяет измерять величину спин-решеточного взаимодействия. Наконец, с помощью парамагнитного резонанса удастся изучать дефекты кристаллических решеток (образование F - и V -центров).

В жидких ионных растворах можно устанавливать степень устойчивости и характер симметрии сольватных оболочек ионов, а также изучать процессы комплексообразования.

Как в ионных кристаллах, так и в растворах из сверхтонкой структуры линий могут быть определены спины и оценены магнитные и квадрупольные моменты ядер.

В растворах свободных радикалов из анализа сверхтонкой структуры удастся устанавливать характер делокализации неспаренных электронов. Возможность обнаружения по эффекту парамагнитного резонанса весьма малых количеств свободных радикалов нередко позволяет изучать их возникновение в ходе химических реакций. Большой интерес представляет исследование с помощью парамагнитного резонанса влия-

ния облучения рентгеновскими лучами, γ -квантами, нейтронами и т. д. на различные вещества, в частности органические.

В металлах по отклонению g -фактора от значения для свободного электрона и по форме линий можно сделать интересные заключения о характере взаимодействий электронов проводимости друг с другом и с остовом кристаллической решетки. Аналогичные данные могут быть получены и для полупроводников. Наконец, необходимо отметить важное следствие, вытекающее из изучения взаимодействия электронов проводимости с магнитными моментами атомных ядер. Основанный на этих взаимодействиях эффект Оверхаузера¹³¹ служит одним из методов поляризации ядер. Он был подробно рассмотрен Хуцишвили¹³².

Помимо различных сторон парамагнитного резонанса, изученных в той или иной мере экспериментально, имеются явления, существование которых пока предсказано лишь теоретически. К ним относится явление резонансного поглощения ультразвука парамагнетиками, представляющее собой, в известном смысле, обращенный парамагнитный резонанс. Теория этого явления¹³³, развитая для многих типов парамагнетиков при допущении различных механизмов связи спин-системы с колебаниями решетки, показала, что как электронный, так и ядерный акустический резонансы в некоторых случаях вполне доступны наблюдению. Действительно, на некоторых ядрах этот эффект был установлен экспериментально при помощи косвенного метода насыщения ультразвуком¹³⁴.

В последнее время начала разрабатываться теория магнитного резонанса, связанного переходами между соседними сверхтонкими подуровнями энергии парамагнитных атомов. Эффект этот можно рассматривать как промежуточный между чисто электронным и чисто ядерным парамагнитным резонансом. В веществах, содержащих парамагнитные ионы с четным числом электронов, возможен эффект, связанный с переходами между сверхтонкими подуровнями синглетных электронных уровней¹³⁵. Изучение этих теоретически ожидаемых явлений существенно дополнит данные, получаемые при помощи обычного парамагнитного резонанса.

Помимо чисто научных результатов, исследование парамагнитного резонанса обещает дать и некоторые ценные технические приложения. Так, очень узкие линии поглощения, обнаруженные в некоторых парамагнетиках, например в обугленном сахаре, могут быть использованы для измерения напряженности магнитных полей¹³⁷. Далее, весьма перспективно предложение¹³⁸ об использовании парамагнитного резонанса на фторосиликате никеля и некоторых других солях в условиях насыщения при гелиевых температурах для построения генераторов микроволновых колебаний, усилителей и преобразователей частот с исключительно низким уровнем шумов. Основанная на этом принципе аппаратура будет, несомненно, весьма ценной для радиоастрономии, а также для решения многих других радиотехнических задач.

Наконец, укажем, что высокая чувствительность метода парамагнитного резонанса делает возможным применение его наряду с другими спектральными методами для химического анализа некоторых веществ.

Все изложенное показывает, что открытие и исследование парамагнитного резонанса не только значительно расширило границы учения о магнетизме, но и дало новый, весьма ценный, метод решения самых разнообразных задач физики твердого тела, теории жидкостей, физики атомного ядра, химии и биологии. Несомненно также, что это явление в самое ближайшее время будет использоваться и с чисто техническими целями. Открытие парамагнитного резонанса является выдающимся достижением советской физики, которое, несомненно, будет привлекать внимание все более широких кругов ученых и техников.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Завойский Е. К., Докторская диссертация. Москва, ФИАН, 1944; Завойский Е. К., J. Phys. USSR **9**, 245 (1945).
2. Einstein A., Ehrenfest P., Zeits. f. Phys. **11**, 31 (1922).
3. Дорфман Я. Г., Zeits. f. Phys. **17**, 98 (1923).
4. Waller J., Zeits. f. Phys. **79**, 370 (1932).
5. К. Гортер, Параманитная релаксация. М., ИЛ, 1949.
6. Gorter C. J., Physica **3**, 995 (1936); Physica **9**, 591 (1942); Deijkstra L. J., Thes., Amsterdam, 1943.
7. Френкель Я. И., ЖЭТФ **15**, 409 (1945).
8. Purcell E. M., Pound R. V., Torrey N. S., Phys. Rev. **69**, 37 (1946).
9. Bloch F., Hansen W. W., Rocard N., Phys. Rev., **69**, 127 (1946).
10. Dehmelt H. G., Krüger H., Naturwiss. **37**, 411 (1950); Zeits. f. Phys. **129**, 401 (1951).
11. Rabi J. J., Phys. Rev. **51**, 652 (1937).
12. Alvarez L. W., Bloch F., Phys. Rev. **57**, 111 (1940).
13. Deutsch M., Phys. Rev. **84**, 601 (1951); **85**, 1047 (1951).
14. Kastler A., J. Phys. et Rad. **11**, 255 (1950); Physica **17**, 191 (1957).
15. Шапошников И. Г., Докторская диссертация. Москва, ФИАН, 1949.
16. Гортер К., УФН **53**, 545 (1954).
17. Kramers H. A., Atti Congr. Fis., Como 545 (1927).
18. Van Vleck J. H., Weisskopf V. F., Rev. Mod. Phys. **17**, 227 (1945); Frohlich H., Nature, London **157**, 478 (1948).
19. Альтшюлер С. А., ЖЭТФ **20**, 1047 (1950).
20. Завойский Е. К., ЖЭТФ **17**, 155 (1947).
21. а) Козырев Б. М., Салихов С. Г., Шамонин Ю. Я., ЖЭТФ **22**, 56 (1952); б) Романов И. М., Ученые записки Каз.ГУ **113**, 187 (1953); в) Непримеров Н. Н., Изв. АН СССР, сер. физ. **18**, 360 (1954).
22. Kastler A., C. R. **228**, 1640 (1949); Шапошников И. Г., Цирульников Л. М., Изв. АН СССР, сер. физ. **20**, 1251 (1956); Шекун Л. Я., Изв. АН СССР, сер. физ. **20**, 1265 (1956).
23. Wilson, Hull, Phys. Rev. **74**, 71 (1948); Непримеров Н. Н., Изв. АН СССР, сер. физ. **18**, 368 (1954).
24. Шекун Л. Я., Изв. АН СССР, сер. физ. **20**, 1262 (1956).
25. Battaglia A., Gozzini A., Pollaco E., Nuovo Cim. **10**, 1205 (1953); Hedvig P., Acta Phys. Hung. **6**, 489 (1957).
26. Горди В., Смит В., Трамбаруло Р., Радиоспектроскопия. М., ИЛ, 1955.
27. Маненков А. А., Прохоров А. М., Радиотехн. и электр. **1**, 469 (1956).
28. Kramers H. A., Proc. Acad. Sci. Amst. **33**, 959 (1930).
29. Stevens K. W. H., Proc. Phys. Soc. A**65**, 209 (1952).
30. Bleaney B., Stevens K. W. H., Rep. Progr. Phys. **16**, 108 (1953).
31. Pryce M. H. L., Phys. Rev. **80**, 1107 (1950).
32. Jahn H. A., Teller E., Proc. Roy. Soc. A**161**, 220 (1937).
33. Pryce M. H. L., Proc. Phys. Soc. A**63**, 25 (1950).
34. Abragam A., Pryce M. H. L., Proc. Roy. Soc. A**205**, 135 (1951).
35. Van Vleck J. H., Penney W. G., Phil. Mag. **17**, 961 (1934).
36. Guha B. C., Proc. Roy. Soc. A**206**, 353 (1951).
37. Bleaney B., Bowers K. D., Phil. Mag. **43**, 372 (1952).
38. Abragam A., Pryce M. H. L., Nature **163**, 992 (1949).
39. Abragam A., Pryce M. H. L., Proc. Phys. Soc. A**63**, 409 (1950).
40. Abragam A., Phys. Rev. **79**, 534 (1950).
41. Fermi E., Zeits. f. Phys. **60**, 320 (1930).
42. Elliot R. J., Stevens K. W. H., Proc. Roy. Soc. A**215**, 437 (1952).
43. Bethe H. A., Ann. Phys. **3**, 133 (1929).
44. Van Vleck J. H., J. Chem. Phys. **7**, 72 (1939).
45. Pauling L. J. Amer. Chem. Soc. **53**, 1367 (1931).
46. Van Vleck J. H., J. Chem. Phys. **3**, 807 (1935).
47. Kotani M., J. Phys. Soc. Japan **4**, 293 (1949).
48. Owen J., Stevens K. W. H., Nature **171**, 836 (1953).
49. Stevens K. W. H., Proc. Roy. Soc. A**219**, 542 (1953).
50. Owen J., Proc. Roy. Soc. A**227**, 183 (1955).
51. Bleaney B., Bowers K. D., Pryce M. H. L. Proc. Roy. Soc. A**228**, 166 (1955).
52. Ельяшевич М. А., Спектры редких земель, Гостехиздат, М., 1953.
53. Elliot R. J., Phys. Rev. **89**, 659 (1953).
54. Eisenstein J. C., Pryce M. H. L., Proc. Roy. Soc. A**229**, 20 (1955).
55. Eisenstein J. C., Pryce M. H. L., Proc. Roy. Soc. A**238**, 31 (1956).
56. Завойский Е. К., J. Phys. USSR **10**, 170 (1946); **11**, 197 (1947).

57. Weiss P. R., Phys. Rev. **74**, 470 (1948).
58. Persone R. P., Nature **163**, 992 (1949).
59. Bleaney B., Stevens K. W. H., Rep. Progr. Phys. **16**, 108 (1953).
60. Bowers K. D., Owen J., Rep. Progr. Phys. **18**, 304 (1955).
61. Low W., Phys. Rev. **105**, 792; 793; 801 (1957).
62. Corington A., Ingram D. J. E., Schonland D., Symons M. C. R., J. Chem. Soc. № 857, 4710 (1956).
63. Bleaney B., Bogle G. S., Cooke A. H., Duffus R. J., O'Brien M. C. M., Stevens K. W. H., Proc. Phys. Soc. **A68**, 57 (1955).
64. Kikuchi C., Sirvetz H. M., Cohen V. W., Phys. Rev. **92**, 109 (1953).
65. Baker J. M., Bleaney B., Proc. Phys. Soc. **A65**, 952 (1952).
66. Зари́пов М. М., Шамонин Ю. Я., ЖЭТФ **30**, 291 (1956).
67. Маненков А. А., Прохоров А. М., ЖЭТФ **28**, 762 (1955); **31**, 346 (1956).
68. Ono K., Koide S., Sekigama H., Abe H., Phys. Rev. **96**, 38 (1954).
69. Bleaney B., Ingram D. J. E., Proc. Roy. Soc. **A205**, 336 (1951).
70. Herschberger W. D., Leifer H. N., Phys. Rev. **88**, 714 (1952).
71. Bleaney B., Trenam R. S., Proc. Roy. Soc. **A 223**, 1 (1954).
72. Bennet J. B., Ingram D. J. E., Nature **177**, 275 (1956).
73. Tinkam M., Proc. Phys. Soc. **A68**, 258 (1955).
74. Bleaney B., Ingram D. J. E., Proc. Roy. Soc. **A208**, 143 (1951).
75. Baker J. M., Bleaney B., Lewellyn P. M., Shaw P. F. D., Proc. Phys. Soc. **A69**, 353 (1956).
76. Гари́фьянов Н. С., Зари́пов М. М., ЖЭТФ **28**, 629 (1955).
77. Bleaney B., Bowers K. D., Trenam R. S., Proc. Roy. Soc. **A228**, 157 (1954).
78. Baker J. M., Bleaney B., Proc. Phys. Soc. **A68**, 936 (1955).
79. Low W., Phys. Rev. **103**, 1309 (1956).
80. Гари́фьянов Н. С., ДАН **84**, 923 (1952).
81. Bleaney B., Low W., Phys. Rev. **A68**, 55 (1955).
82. Маненков А. А., Прохоров А. М., ДАН **112**, 623 (1957).
83. Cooke A. H., Park J. G., Proc. Phys. Soc. **A69**, 282 (1956).
84. Baker J. M., Bleaney B., Proc. Phys. Soc. **A68**, 1090 (1955).
85. Broer L. J. F., Physica **10**, 801 (1943).
86. Van Vleck J. H., Phys. Rev. **73**, 1249 (1948).
87. Глебашев Г. Я., ЖЭТФ **32**, 82 (1957).
88. Pryce M. H. L., Stevens K. W. H., Proc. Phys. Soc. **A63**, 36 (1950).
89. Ishiguro E., Kambe K., Usui T., Physica **17**, 310 (1951).
90. Stevens K. W. H., Proc. Roy. Soc. **A214**, 237 (1952).
91. Kittel C., Abrahams E., Phys. Rev. **90**, 238 (1953); Глебашев Г. Я., ЖЭТФ **30**, 612 (1956).
92. Abragam A., Kambe K., Phys. Rev. **91**, 894 (1953).
93. Anderson P. W., Weiss P. R., Rev. Mod. Phys. **25**, 269 (1953); Anderson P. W., J. Phys. Soc. Japan **9**, 316 (1954); Kubo R., Tomita K. J., Phys. Soc. Japan **9**, 888 (1954); Kubo R., J. Phys. Soc. Japan **9**, 935 (1954).
94. Kronig R., Physica **6**, 33 (1939).
95. Van Vleck J. H., Phys. Rev. **57**, 426 (1940).
96. Альтшулер С. А., ЖЭТФ **24**, 1681 (1953); Шекун Л. Я., Диссертация, Казанский госуниверситет, 1956.
97. Альтшулер С. А., Изв. АН СССР, сер. физ. **20**, 1207 (1956).
98. Аввакумов В. И., ФММ **4**, 199 (1957).
99. Гари́фьянов Н. С., Изв. АН СССР, сер. физ. **21**, 824 (1957).
100. Волохова Т. И., ЖЭТФ **31**, 889 (1956).
101. Башкиров Ш. Ш., Ученые записки Каз.ГУ, **117**, кн. 1 (1957).
102. Завойский Е. Р., J. Phys. USSR **9**, 211 (1945).
103. Альтшулер С. А., Козырев Б. М., Салихов С. Г., ДАН **71**, 855 (1950).
104. Гари́фьянов Н. С., Козырев Б. М., ДАН **98**, 929 (1954).
105. Tinkham M., Weinstein R., Kip A. F., Phys. Rev. **84**, 848 (1951).
106. Козырев Б. М., ДАН **103**, 53 (1955).
107. McConnell, Thurston, цит. в статье [111].
108. Weissmann S. I., Garner Clifford S. J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1072 (1956).
109. Козырев Б. М., Faraday Soc. Discussion **19**, 135 (1955).
110. Garstens M. A., Liebson S. H., J. Chem. Phys. **20**, 1677 (1952).
111. McConnell H. M., J. Chem. Phys. **25**, 709 (1956).
112. Lloyd J. P., Pake G. E., Phys. Rev. **94**, 579 (1954).
113. Bloembergen N., Purcell E. M., Pound P. V. Phys. Rev. **73**, 678 (1948).
114. Гари́фьянов Н. С., ДАН **103**, 41 (1955).

115. Sands K. H., Phys. Rev. **99**, 1222 (1955).
116. Ривкинд А. И., Изв. АН СССР, сер. физ. **16**, 541 (1952).
117. Wertz J. E., Chem. Rev. **55**, 829 (1955).
118. Козырев Б. М., Салихов С. Г., ДАН **68**, 1023 (1947).
119. Bloembergen N., Wang S., Phys. Rev. **93**, 72 (1954).
120. Ахизер А. И., Померанчук И., ЖЭТФ **14**, 342 (1944); ДАН **67**, 917 (1952).
121. Venkataaraman B., Fraenkel G., J. Chem. Phys. **24**, 737 (1956).
122. Tuttle T. R., Ward R. L., Weissman S. I., J. Chem. Phys. **25**, 189 (1956).
123. Pake G. E., Weissman S. I., Townsend J., Farad. Soc. Disc. **19**, 147 (1955).
124. Castle G., Phys. Rev. **95**, 1088 (1954).
125. Гарифьянов Н. С., Козырев Б. М., ЖЭТФ **30**, 272 (1956); **30**, вып. 6 (1956).
126. Зарипов М. М., Шамонин Ю. Я., Изв. АН СССР, сер. физ. **20**, 1924 (1956).
127. Feher G., Kip A. F., Phys. Rev. **93**, 337 (1955).
128. Азбель М. А., Герасименко В. Н., Лифшиц И. М., ЖЭТФ **31**, 157 (1956).
129. Slichter C. P., Phys. Rev. **99**, 479 (1955).
130. Beringer R., Castle J. G., Phys. Rev. **78**, 581 (1950).
131. Overhauser A. W., Phys. Rev. **89**, 689 (1953); **92**, 411 (1953).
132. Хуцишвили Г. Р., Труды Института физики АН Груз. ССР **4**, 3 (1956).
133. Альтшулер С. А., ДАН **85**, 1225 (1952); ЖЭТФ **28**, 38 (1955); **28**, 49 (1955).
134. Proctor W. G., Tantttila W. H., Phys. Rev. **98**, 1854 (1955).
135. Кашаев С. Х. Г., ДАН **110**, 362 (1956).
136. Зарипов М. М., Изв. АН СССР, сер. физ. **20**, 1220 (1956).
137. Gabillard R., Arch. Sci. **9**, № 3, 316 (1956).
138. Bloembergen N., Phys. Rev. **104**, 324 (1956).
139. Гарифьянов Н. С., Зарипов М. М., Козырев Б. М., ДАН **113**, 1243 (1957).
140. Козырев Б. М., Изв. АН СССР, сер. физ. **21**, 828 (1957).