

УДК 543.42

© 1992

О НОВЫХ ВИДАХ ПИКОВ В АНИЗОТРОПНО-УШИРЕННЫХ СПЕКТРАХ ЭПР

Н. Я. Штейншнейдер, О. Н. Викторова

Анализируются спектры ЭПР VO^{2+} в различных стеклообразных матрицах. На компоненте $m = 1/2$ спектров замороженных водно-глицериновых растворов VO^{2+} обнаружен и интерпретирован новый вид пиков, отличный от пиков дополнительного поглощения. Показано, что эти пики, названные пиками квазидополнительного поглощения, обусловлены влиянием членов второго порядка по $A/g\beta H$ в резонансном поле, которые приводят к несингулярному сгущению резонансных полей около одной ориентации и к обращению в нуль второй производной резонансного поля $\partial^2 H_m / \partial \cos^2 \vartheta^2 = 0$ в двух ориентациях. Интерпретированы известные в ЭПР расчетах и экспериментах и наблюдаемые нами в спектрах VO^{2+} на компонентах $m \geq 3/2$ «провалы» ниже нулевой линии вблизи «параллельных» пиков как связанные с наложением на «параллельные» — пиков, названных пиками недостаточного поглощения. Эти пики обусловлены членами первого или второго порядка, которые приводят к несингулярному разрежению полей и $\partial^2 H_m / \partial \cos^2 \vartheta^2 = 0$ в одной ориентации и к несингулярному сгущению полей около параллельной ориентации. Анализируется аномальное уширение рассмотренных пиков, связанное с существованием у них собственной конечной ширины, в противоположность остальным пикам. Обсуждаются влияние членов второго порядка на возникновение и исчезновение неканонических пиков и значение последних при ЭПР исследованиях.

В анизотропно-уширенных спектрах ЭПР различают пики в канонических ориентациях, когда внешнее магнитное поле H направлено вдоль главных направлений тензоров взаимодействий, и так называемые пики дополнительного поглощения или дополнительные пики (ДП). ДП в спектрах ЭПР поликристаллов и стекол были обнаружены и интерпретированы в 1961 г. при исследовании спектров Cu^{2+} в работе Неймана и Кивельсона [1] и с тех пор детально проанализированы для многих систем (см., например, [2] и литературу там, [3-5]). ДП можно определить следующим образом. Для гамильтониана $\mathcal{H}(S, I, H)$, содержащего H , электронный S и ядерный I спины, резонансные поля $H_{kn}(\Omega)$ переходов $k \rightarrow n$ находятся из уравнения

$$h\nu = E_n(H, \Omega) - E_k(H, \Omega), \quad (1)$$

где h — постоянная Планка, ν — частота ЭПР, E_k — собственные значения гамильтониана и $\Omega = (\vartheta, \varphi)$ — ориентация внешнего магнитного поля относительно главных направлений тензоров взаимодействий. Анизотропно-уширенный спектр ЭПР задается выражением

$$F(H) = \sum_{kn} F_{kn}(H) = \sum_{kn} \iint W_{kn}(\Omega) f_{kn}(H - H_{kn}(\Omega)) d\Omega, \quad (2)$$

где W_{kn} — вероятность перехода, возможно, содержащая неравномерное распределение частиц по ориентациям, и f_{kn} — функция формы линии перехода с шириной $\delta_{kn}(\Omega)$, возможно, зависящей от Ω . Подставляя в (2) вместо f_{kn}

δ -функцию $\delta(H - H_{kn}(\Omega))$, получим плотность распределения резонансных полей $\rho_{kn}(H)$ в спектре, которая при переходе к интегрированию по локальным координатам имеет вид

$$\rho(H_{kn}) \equiv \rho_{kn}(H) = \sum_{H_{kn} = H} \int W_{kn} ds_{kn} / |\text{grad}_{\Omega} H_{kn}|, \quad (3)$$

где s_{kn} — длина кривой $H_{kn}(\Omega) = H = \text{const}$, $\text{grad}_{\Omega} H_{kn} = \partial H_{kn} / \partial n_{kn}$ — производная по нормали к этой кривой и сумма берется по интервалам монотонности функции $H_{kn}(n_{kn})$. Для коаксиальных тензоров взаимодействий в \mathcal{H} выражение (3) упрощается

$$\rho(H_{kn}) = \sum W_{kn} / |\partial H_{kn} / \partial \cos \vartheta|. \quad (4)$$

Обращение в нуль знаменателя в (3) $\text{grad}_{\Omega} H_{kn} = 0$ в ориентации $\Omega_{\text{ДП}}$, отличной от канонических, приводит к появлению сингулярного ($\rho(H_{\text{ДП}}) = \infty$) дополнительного (по отношению к каноническим H_{kn}^{α} , $\alpha = x, y, z$) пика $H_{\text{ДП}} = H_{kn}(\Omega_{\text{ДП}})$, соответствующего сингулярному сгущению резонансных полей около $\Omega_{\text{ДП}}$. Поскольку при интегрировании в (2) по $d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ в качестве фиксированных координат можно рассматривать как сферические координаты (ϑ, φ), так и прямоугольные (с возможным переопределением W_{kn}) — (ϑ, φ) или ($\cos \vartheta, \varphi$), получим из $\text{grad}_{\Omega} H_{kn} = 0$ следующие эквивалентные (поскольку исключаются канонические ориентации) уравнения для нахождения $\Omega_{\text{ДП}}$ и $H_{\text{ДП}}$:

$$\begin{aligned} (\partial H_{kn} / \partial \vartheta)^2 + (\partial H_{kn} / \partial \varphi)^2 / \sin^2 \vartheta &= 0, \\ (\partial H_{kn} / \partial \vartheta)^2 + (\partial H_{kn} / \partial \varphi)^2 &= 0, \\ (\partial H_{kn} / \partial \cos \vartheta)^2 + (\partial H_{kn} / \partial \varphi)^2 &= 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Для коаксиальных тензоров в \mathcal{H} в уравнения (5) превращаются в

$$\partial H_{kn} / \partial \cos \vartheta = 0. \quad (6)$$

Анализ уравнений (5) показал, что при соосных тензорах $\Omega_{\text{ДП}}$ лежат в главных координатных плоскостях $\alpha\beta$, уравнения для ДП в которых получаются одно из другого заменой $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$. В результате достаточно рассмотреть аксиальный случай, что мы и будем делать в дальнейшем.

Основное количество обнаруженных и исследованных ДП относится к гамильтониану с анизотропными электронным зеемановским и сверхтонким взаимодействиями и $S = 1/2$, в представлении внешнего магнитного поля имеющему вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & [g_{\perp} \beta H + A_{\perp} I_z + (\Delta g \beta H + \Delta A I_z) \cos^2 \vartheta] S_z + \\ & + [\Delta A S_z I_x + (\Delta g \beta H + \Delta A I_z) S_x] \sin \vartheta \cos \vartheta + \\ & + (A_{\parallel} - \Delta A \cos^2 \vartheta) S_x I_x + A_{\perp} S_y I_y, \end{aligned} \quad (7)$$

где β — магнетон Бора, g_{α} и A_{α} — главные значения тензоров g и СТВ, $\Delta g = g_{\parallel} - g_{\perp}$, $\Delta A = A_{\parallel} - A_{\perp}$, первый член — секулярный, а второй содержит секулярные по одному и несекулярные по другому спину (псевдосекулярные) члены, остальные члены несекулярные.

Резонансные поля разрешенных переходов во втором порядке теории возмущений по $A/g\beta H$

$$H_m(\Omega) = H_m^{01} - H_m^2 = h\nu/g\beta - Km/g\beta - H_m^2,$$

$$K^2 g^2 = A_{\parallel}^2 g_{\parallel}^2 \cos^2 \vartheta + A_{\perp}^2 g_{\perp}^2 \sin^2 \vartheta, \quad g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \vartheta + g_{\perp}^2 \sin^2 \vartheta, \quad (8)$$

где m — собственное значение проекции ядерного спина и

$$H_m^2 = \left\{ A_{\perp}^2 (1 + A_{\parallel}^2 / K^2) [I(I+1) - m^2] + 2(A_{\parallel}^2 - K^2)(K^2 - A_{\perp}^2) \times \right. \\ \left. \times m^2 / K^2 \right\} / (4h\nu g\beta). \quad (9)$$

Для рассмотренных до настоящего времени спектров уравнения (5) и (6) решали относительно $\Omega_{\text{ДП}}^{01}$ в первом порядке теории возмущений ($H_m \equiv H_m^{01}$), поскольку влиянием членов H_m^2 на $\Omega_{\text{ДП}}$ (а тем более на $H_m(\Omega_{\text{ДП}})$, так как $\text{grad}_{\Omega} H_m = 0$) можно было пренебречь, и они приводили лишь к сдвигу $H_{\text{ДП}}$ относительно $H_{\text{ДП}}^{01}$: $H_{\text{ДП}} = H_m^{01}(\Omega_{\text{ДП}}^{01}) - H_m^2(\Omega_{\text{ДП}}^{01})$. Рассмотрим условия, при которых ДП определяются этим первым приближением, и условия появления ДП в нем, учитывая, что в настоящей работе будут рассматриваться эффекты членов второго порядка H_m^2 .

1. Дополнительные пики, определяемые первым приближением

Подставляя H_m^{01} в (6), получаем уравнение относительно $K_{\text{ДП}}$

$$K = -\Delta m + 2K^2 m / h\nu, \quad (10)$$

$$\Delta = \frac{A_{\parallel}^2 g_{\parallel}^2 - A_{\perp}^2 g_{\perp}^2}{h\nu (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2)} = \frac{A_{\parallel}^2 - A_{\perp}^2}{g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2} \frac{g_{\parallel}^2 + g_{\perp}^2}{2h\nu} + \frac{A_{\parallel}^2 + A_{\perp}^2}{2h\nu}. \quad (11)$$

Запишем выражение для анизотропии перехода $\Delta H_m = H_m^{\parallel} - H_m^{\perp}$

$$\Delta H_m \approx \left\{ -h\nu \Delta g / g_{\text{ср}} - \Delta A m + A_{\text{ср}} m \Delta g / g_{\text{ср}} + \right. \\ \left. + A_{\text{ср}} (\Delta A + A_{\text{ср}} \Delta g / g_{\text{ср}}) [I(I+1) - m^2] / 2h\nu \right\} g_{\text{ср}} / g_{\parallel} g_{\perp} \beta, \quad (12)$$

где $g_{\text{ср}} = (g_{\parallel} + g_{\perp})/2$ и $A_{\text{ср}} = (A_{\parallel} + A_{\perp})/2$. Условие применимости теории возмущений $AI \ll g\alpha H$, переписанное с учетом H_m^{01} (8) $2AI/h\nu \ll 1$, ограничивает величину констант A . Условие применимости теории возмущений на вырожденных по

ядерному спину в первом порядке уровнях (по сравнению с вырождением во втором порядке) ограничивает также анизотропию констант и может быть оценено как $A_{\min} \gg (A_{\max}^2 - A_{\min}^2) I^2 / 8\hbar\nu$ или $\Delta A / A_{\min} \ll 4\hbar\nu / A_{\text{cp}} I^2$. Для достаточности рассмотрения первого приближения по крайней мере должно быть выполнено

$$\varepsilon = 4A_{\max} I / \hbar\nu \ll 1, \quad \Delta A / A_{\min} \ll 16 / \varepsilon I. \quad (13)$$

Из этого и выражений (8)—(12) видно, что в (10) может быть отброшен член второго порядка $2K^2 m / \hbar\nu$, существенный при больших $\Delta g/g$ и A . Этот член следует рассматривать вместе с аналогичными и, возможно, существенно большими членами от $\partial H_m^2 / \partial \cos \vartheta$, которые изменят и сам этот член, и вид уравнения (10), и, следовательно, условия появления ДП. Это делает бесполезным учет этого члена, который не уточняет значение $K_{\text{ДП}} = -\Delta m$, но усложняет и, возможно, делает его менее точным даже для ДП, определяемых первым приближением. И наоборот, выражение для $K_{\text{ДП}}$ можно еще более упростить, отбрасывая аналогичный член в правой части (11), существенный для больших $\Delta g/g$, A и ΔA

$$K = -\Delta m \approx -m \frac{A_{\parallel}^2 - A_{\perp}^2}{g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2} \frac{g_{\parallel}^2 + g_{\perp}^2}{2\hbar\nu} = A_{\text{cp}} \frac{\Delta A m}{-\hbar\nu \Delta g / g_{\text{cp}}} \frac{g_{\parallel}^2 + g_{\perp}^2}{2g_{\text{cp}}^2}. \quad (14)$$

Для определенности будем рассматривать случай $A_{\parallel} > A_{\perp}$ ¹ и $g_{\parallel} < g_{\perp}$, справедливый для спектров VO^{2+} , при тривиальном изменении знаков неравенств для других случаев. Из условия $A < K_{\text{ДП}} < A_{\parallel}$ с учетом (13) следует, что анизотропии g -тензора и СТВ должны быть одного порядка $-\hbar\nu \Delta g / g_{\text{cp}} \sim \Delta A m$ при малой анизотропии g -тензора

$$\Delta g/g \sim \varepsilon m / 4I \ll 1/4, \quad \Delta g/g \ll \Delta A / 4A_{\max} \quad (15)$$

и выполнении условия близости анизотропий

$$A_{\perp} / A_{\text{cp}} < \Delta A m / (-\hbar\nu \Delta g / g_{\text{cp}}) < A_{\parallel} / A_{\text{cp}}. \quad (16)$$

Из (16) получаем, что анизотропии должны взаимно компенсироваться в $\Delta H_m^{01} \approx (-\hbar\nu \Delta g / g_{\text{cp}} - \Delta A m) / g_{\text{cp}} \beta$ так, чтобы

$$-\Delta A^2 m / 2A_{\parallel} < g_{\text{cp}} \beta \Delta H_m^{01} < \Delta A^2 m / 2A_{\perp}. \quad (17)$$

Сопоставляя (7)—(12), легко убедиться, что секулярные члены гамильтониана (7) приводят к монотонной зависимости $H_m^{01}(\cos \vartheta)$ без ДП, определяя компенсацию анизотропий в ΔH_m^{01} . Псевдосекулярные члены, пропорциональные $\sin \vartheta \cos \vartheta$, не дают вклада в ΔH_m и максимальные в промежуточной ориентации, могут приводить к немонотонной зависимости $H_m(\cos \vartheta)$ и ДП. С учетом (15) получаем, что в первом приближении ДП определяются псевдосекулярным членом с $S_2 I_x$, максимальный вклад в $g_{\text{cp}} \beta H_m^{01}$ которого $g_{\text{cp}} \beta \delta H_m^{01} \sim \Delta A^2 m / 8A_{\text{cp}}$, чтобы проявиться,

¹ В соответствующих гамильтониану (7) спектрах знак констант СТВ не проявляется, поэтому мы полагаем их положительными.

должен быть сравним с $b_{\text{ср}}\beta\Delta H_m^{01}/2$. Из (17) видно, что действительно должно выполняться $\Delta H_m^{01}/2 \leq \delta H_m^{01}$. Для того чтобы члены второго порядка ΔH_m^2 не влияли на ДП, необходима их малая анизотропия $\Delta H_m^2 < (\Delta H_m^{01}, 2\delta H_m^{01})$. С учетом предыдущего и выражения (12) получаем условие $\Delta A^2/8A_{\text{ср}} \gg (A_{\text{макс}}^2 - A_{\text{мин}}^2) [I(I+1) - m^2]/(8\hbar\nu m)$, которое можно переписать как

$$\Delta A/A_{\text{ср}} \gg \epsilon [I(I+1) - m^2]/4mI, \quad (18)$$

ограничивающее ΔA с другой стороны по сравнению с (13).

Резюмируя вышеизложенное, можно сказать, что определяемые первым приближением ДП обусловлены псевдосекулярным взаимодействием с S_{2I_A} , возможны лишь при малой анизотропии g -тензора (15) и не слишком больших A и ΔA и (13), (17) и появляются на тех компонентах m и в тех главных плоскостях, для которых анизотропии g -тензора и СТВ близки и взаимно компенсированы в ΔH_m^{01} настолько, что выполнены условия (16), (17). При этом возможен лишь один ДП на одной компоненте m , и, следовательно, он расположен вне интервала между каноническими пиками: $H_{\text{ДП}} \notin [H_{\parallel}, H_{\perp}]$.

В [3-5] впервые приведено выражение (10), причем использовано его решение с учетом члена $-2K^2 m/\hbar\nu$

$$K = \hbar\nu [1 \pm (1 + 8m^2\Delta/\hbar\nu)^{1/2}]/4m. \quad (19)$$

в котором в [3, 4] оставлен лишь знак «минус». Как обсуждено выше, выражение (19) не уточняет выражение (14), лишь усложняет его. И наоборот, если значение $K_{\text{ДП}}$ (19) заметно отличается от (14) или условия (16), (17) выполнены (или не выполнены) на пределе их границ, это может служить критерием необходимости учета членов второго порядка $\partial H_m^2/\partial \cos \vartheta$ в уравнении (5), (6), которые, как говорилось выше, изменят уравнение (10) и условия появления ДП.

В [5] проведен верный анализ самих выражений $K_{\text{ДП}}$ (19) и H_m^{01} (8), который с учетом упомянутых выше замечаний можно использовать для анализа H_m^{01} и его вклада в H_m . Однако по традиции в [5] не была учтена возможность значительного влияния H_m^2 на ДП и анализ проведен без учета требований теории возмущений (13), (18). В результате в (19) был излишне рассмотрен знак «плюс», что привело к необоснованным выводам о возможности появления двух ДП на одной компоненте m и ДП на обеих компонентах $\pm m$ одновременно. Такие эффекты действительно возможны при учете членов второго порядка, однако они происходят от других членов и при других условиях. Более подробный анализ влияния членов H_m^2 на ДП выходит за рамки целей настоящей работы и будет опубликован отдельно [6].

Вместе с тем в работе [5] из (5) впервые получено уравнение шестой степени относительно K для ДП с учетом членов H_m^2 . Предсказана возможность ДП на компоненте с $m = 0$. Приведенное рекуррентное соотношение для решения этого уравнения основано на выражении (19) и предполагает малость $\partial H_m^2/\partial \cos \vartheta$ по сравнению с $\partial H_m^0/\partial \cos \vartheta$ и $\partial H_m^1/\partial \cos \vartheta$. Как отмечают сами авторы, с его помощью нельзя найти всех ДП, для чего необходимо численное решение уравнения шестой степени. Применение этого рекуррентного соотношения в [5] для спектров Cu^{2+} , для которых $\partial H_m^2/\partial \cos \vartheta$ действительно малы, привело к незначительному изменению $\vartheta_{\text{ДП}}$ и практически не изменило $H_{\text{ДП}}$.

Ниже в настоящей работе анализируются спектры VO^{2+} в различных замороженных растворах. Обнаружены и интерпретированы два новых вида пиков, связанные с более тонким изменением резонансного поля с ориентацией, а именно с обращением в нуль второй производной $\partial^2 H_m / \partial \cos \vartheta^2 = 0$. Для выполнения этого условия для первого вида пиков необходим учет членов второго порядка H_m^2 , для второго — возможен. На приведенных спектрах демонстрируется сильное влияние членов второго порядка, которые не только существенно изменяют $\Omega_{дп}$ и $H_{дп}$, но и приводят к видоизменению пиков по сравнению с членами первого порядка: появлению и исчезновению ДП и новых видов пиков. Предварительные результаты настоящей работы изложены в дипломной работе О. Н. Викторовой (КГУ, физ. фак., Казань, 1988 г.) и в [7].

2. Новые виды пиков

Дейтерированные водно-глицериновые (весовое соотношение 50, 70, 85% дейтерированный глицерин — D_2O) растворы ванадила 0.01 М готовились на основе методики работы [8]. Щелочной дейтерированный водный раствор ванадила (0.01 М $VOSO_4$, 0.15 М $NaOD$) готовился на основе методик работ [8, 9] с тщательным удалением кислорода из раствора. Спектры ЭПР регистрировали при температуре 77 К на спектрометре ER-420-«Bruker» в X-диапазоне частот (9.3 ГГц), ВЧ-модуляция поля 100 кГц.

Спектры ЭПР и другие зависимости (рис. 1, 2) рассчитывались по написанной С-программе для IBM и ESP-«Bruker» РС.

На рис. 1 экспериментальный спектр ЭПР VO^{2+} в замороженном (77 К) дейтерированном водно-глицериновом растворе вполне удовлетворительно описывается рассчитанным (штрихи) с константами

$$g_{\parallel} = 1.935, g_{\perp} = 1.979, A_{\parallel} = 201.7 \text{ Гс}, A_{\perp} = 75.2 \text{ Гс} \quad (20)$$

и переменной шириной δ_m (на полувысоте) индивидуальной гауссовой линии. На компоненте $m = +1/2$ ($\delta \sim 7$ Гс) между параллельным и перпендикулярным хорошо различим еще один пик, который воспроизводится в расчете. Он не является ДП, поскольку, как это видно из рис. 1, $\rho(H) \neq \infty$ ($\partial H_m / \partial \cos \vartheta \neq 0$). На $\rho(H)$ видно, что этот пик имеет конечную интенсивность и конечную собственную ширину ΔH . Последнее его отличает от канонических и дополнительных пиков, собственная ширина которых равна нулю, а наблюдаемая их ширина в спектре определяется δ .

Из (20) получаем, что анизотропии g -тензора ($-h\nu\Delta g/g_{cp} \sim 76.3$ Гс) и СТВ ($\Delta A_m \sim 63.2$ Гс) примерно равны и взаимно компенсированы в $\Delta H_m^{01} = 13.1$ Гс настолько, что $\delta H_m^{01} = 7.2 \approx \Delta H_m^{01}/2$, и выполнены условия (16), (17). В результате, как это видно на рис. 1, $\partial H^{01} / \partial \cos \vartheta = 0$ и есть ДП на $\rho(H^{01})$. Однако вследствие большого A_{\parallel} не выполнено ($\epsilon = 0.85$) первое условие (13) достаточности первого приближения и большая анизотропия $\Delta H_m^2/2 \approx 20.5 \gg \delta H_m^{01}$, не удовлетворяющая (18), привела к существенному увеличению ΔH_m , исчезновению ДП и появлению рассматриваемого пика. Этот пик (конечный максимум ρ) и сопровождающий его конечный минимум обозначены на рис. 1 крестиками. Из $\partial \rho / \partial H = 0$ и слабой зависимости W от H в (4) получаем условие возникновения этого пика как наличие двух точек перегиба

$$\partial^2 H_m / \partial \cos \vartheta^2 = 0 \quad (21)$$

на одном интервале монотонности $H_m(\cos \vartheta)$. Один из этих перегибов обусловлен вкладом в H_m псевдосеккулярных членов в первом порядке, другой — во втором.

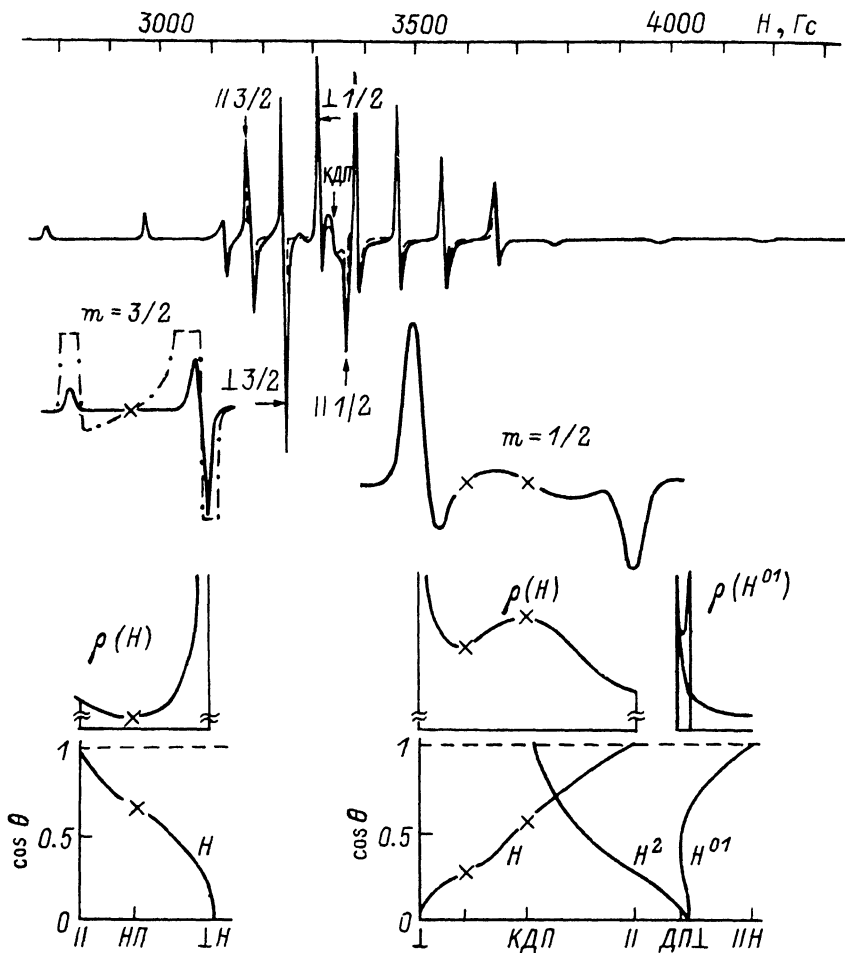


Рис. 1. Спектр ЭПР VO^{2+} в замороженном (77 К) дейтерированном водно-глицериновом растворе и его расчет на ЭВМ.

Вверху — полный спектр. Штриховая линия — рассчитанный, сплошная — экспериментальный. Стрелками указаны пики в канонических ориентациях для компонент $m=3/2$ и $m=1/2$. Слева — расчет для компоненты $m=3/2$, справа — $m=1/2$. Приведен усиленный штрихпунктирный спектр для демонстрации деталей формы линии. В обозначениях на рисунках опущен индекс m . Крестиками обозначены точки $\partial^2 H_m / d \cos^2 \vartheta = 0$.

Рассмотренный пик мы назвали пиком квазидополнительного поглощения или квазидополнительным пиком (КДП), поскольку он является дополнительным по отношению к каноническим пикам, однако отличается от ДП. КДП соответствует локальному минимуму $|\partial H / \partial \cos \vartheta| > 0$, приводящему к несингулярному ($\rho(H) < \infty$) сгущению резонансных полей, в то время как ДП соответствует абсолютному минимуму $|\partial H / \partial \cos \vartheta| = 0$, приводящему к сингулярному сгущению полей.

Рассмотрим расчет для компоненты $m=3/2$ на рис. 1. На усиленном штрихпунктирном спектре рядом с параллельным пиком виден «провал» ниже нулевой линии. Эти «провалы» наблюдали и раньше на некоторых экспериментальных и рассчитанных спектрах, однако их интерпретации мы не встречали. Как видно из рис. 1, $\rho(H)$ имеет один минимум (локальный максимум $|\partial H_m / \partial \cos \vartheta| > 0$), который соответствует одной точке перегиба ($\partial^2 H_m / \partial \cos^2 \vartheta = 0$) на одном интервале монотонности $H_m(\cos \vartheta)$, включающем в себя параллельную ориентацию. Этот минимум в $\rho(H)$ также является дополнительным в вы-

шеприведенном смысле. Мы его назвали пиком недостаточного поглощения (НП). Он соответствует несингулярному разрежению резонансных полей и сопровождается несингулярным сгущением полей около параллельной ориентации (абсолютный минимум $|\partial H_m/\partial \cos \vartheta| > 0$, в отличие от ДП). Наложение НП на параллельный пик приводит к наблюдаемым «провалам» в спектре. Подставляя в (21) H_m^{01} и отбрасывая несущественные члены, получим уравнение для нахождения НП в первом приближении

$$3 - 2g^2/g_{\perp}^2 + \Delta A_{\perp}^2 m/K^3 = 0. \quad (22)$$

Интересно отметить, что НП возможен и от членов только нулевого порядка $H_m^0 = hv/g\beta$ (в том числе и для спектра без СТВ) при сильно анизотропном g -тензоре: $g_{\parallel} > (3/2)^{1/2}g_{\perp}$. В противном случае при $\Delta g/g \ll 1$ получаем явное решение (22)

$$K \approx [-\Delta A_{\perp}^2 m]^{1/3} \quad (23)$$

и аналогичное, но менее жесткое, чем (16) для ДП, условие

$$A_{\perp} / A_{\text{ср}} \leq \Delta Am / (-hv\Delta g/g_{\text{ср}}) \leq A_{\parallel}^3 / (A_{\text{ср}}A_{\perp}^2). \quad (24)$$

Поскольку мы получили только одну точку $\partial^2 H_m^{01}/\partial \cos \vartheta^2 = 0$ (23), условие появления НП получается из (24) и условия отсутствия ДП

$$A_{\parallel} / A_{\text{ср}} \leq \Delta Am / (-hv\Delta g/g_{\text{ср}}) \leq A_{\parallel}^3 / (A_{\text{ср}}A_{\perp}^2). \quad (25)$$

Напомним: как и раньше, все неравенства написаны для $\Delta A > 0$ и $\Delta g < 0$. В результате можно сказать, что в первом приближении при малой анизотропии g -тензора псевдосеккулярный член с $S_z I_x$, не приводящий к ДП, приводит к НП при выполнении условия (25). Члены второго порядка могут приводить как к появлению, так и к исчезновению НП. В спектрах VO^{2+} НП присутствуют на всех компонентах $m \geq 3/2$. НП часто присутствуют в спектрах, однако не всегда приводят к наблюдаемым в них «провалам» либо из-за своей малой интенсивности, как на спектре компоненты $m = 3/2$ (рис. 1), либо из-за сильного перекрывания НП с параллельным пиком.

Для НП можно определить собственную ширину ΔH (например, на полувысоте ρ (H^{\parallel}) относительно минимума ρ). Наличие собственных ширин у НП и КДП в отличие от канонических пиков и ДП определяет их аномальное уширение. Качественно ясно (а расчеты подтверждают это количественно), что при увеличении $\delta \ll \Delta H$ наблюдаемая ширина и абсолютная интенсивность КДП и НП не меняются, а их относительная интенсивность растет (в противоположность остальным пикам). При этом НП, вычитаясь из параллельного пика, приводит к следующему увеличивающимся с δ -эффектом: уменьшению наблюдаемых интенсивности и ширины на полувысоте (по сравнению с δ) параллельного пика и сдвигу его в сторону от перпендикулярного, приводя к кажущемуся изменению A_{\parallel} и g_{\parallel} и увеличению ΔA (в противоположность параллельному пику без НП, который медленно, но сдвигается в сторону перпендикулярного, приводя к противоположному кажущемуся изменению A_{\parallel} и уменьшению ΔA).

Необходимо отметить, что НП, даже явно не наблюдаемый в спектре в виде «провала», все же может проявляться в нем через описанные эффекты уширения.

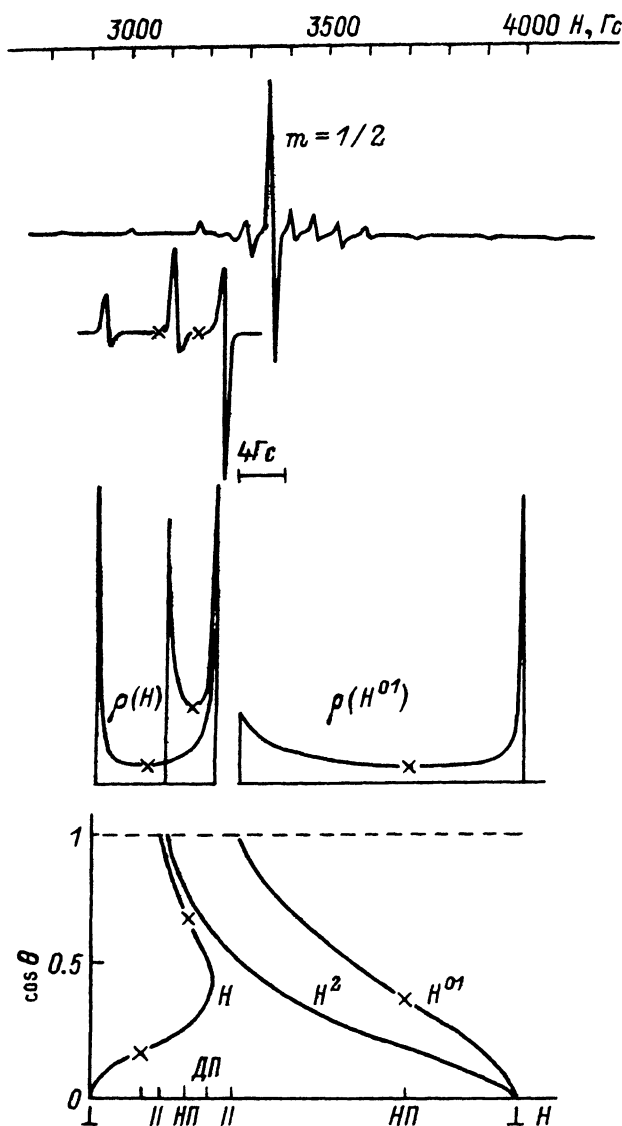


Рис. 2. Спектр ЭПР VO^{2+} в замороженном (77 К) водно-дейтерированном щелочном растворе. Полный экспериментальный и рассчитанный спектры и расчет для компоненты $m=1/2$ аналогичны рис. 1. Отдельный спектр компоненты $m=1/2$ рассчитан с $\delta=0.6$ Гс.

Количественный расчет этого аномального уширения НП уже нашел применение в работах [10, 11] при исследовании эффектов концентрационного уширения нитроксильного зонда на поверхности La_2O_3 и SiO_2 и в замороженных растворах с целью их отличия от эффектов специфических взаимодействий, действительно меняющих A_i и g_i . Что касается КДП, то знание их может оказать помощь корректному анализу спектров, в частности для отличия КДП от запрещенных переходов, от сигнала магнитно-концентрированной фазы и т. п.

На рис. 2 приведены экспериментальный спектр VO^{2+} в замороженном (77 К) дейтерированном водном щелочном растворе и рассчитанный с константами

Этот спектр демонстрирует противоположное влияние членов второго порядка H_m^2 по сравнению с рис. 1. Рассмотрим компоненту спектра с $m = 1/2$, которая в полном спектре рассчитана с гауссовой индивидуальной линией с $\delta = 12 \text{ Гс}$ и отдельно с $\delta = 0.6 \text{ Гс}$ для разрешения деталей ее формы. Здесь анизотропия СТВ ($\Delta A m \sim 59.8 \text{ Гс}$) настолько больше анизотропии g -тензора ($-h\nu\Delta g/g \sim 32.7 \text{ Гс}$), что не выполнены условия (16), (17), но выполнено (25) и в первом порядке нет ДП, но есть НП. Здесь также не выполнено ($\epsilon = 0.75$) первое из условий (13) и большая анизотропия членов второго порядка $\Delta H_m^2 \sim 33 \text{ Гс}$ практически компенсирует анизотропию ΔH_m^{01} и за счет псевдосеккулярных членов приводит к появлению ДП и НП. Две точки на $\rho(H)$ и $H(\cos \vartheta)$, обозначенные крестиками и соответствующие $\partial H_m^2 / \partial \cos \vartheta^2 = 0$, не приводят к КДП, поскольку лежат на разных интервалах монотонности $H_m(\cos \vartheta)$.

Проведенные оценки показали, что для VO^{2+} члены третьего порядка H_m^3 малы и не приводят к изменению качественных и количественных результатов, изложенных выше; более детальный количественный анализ условий появления и видоизменения рассмотренных неканонических пиков будет опубликован отдельно [°].

Список литературы

- [1] Neiman K., Kivelson D. // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. N 1. P. 156—161.
- [2] Жидомиров Г. М., Лебедев Я. С., Добряков Я. С., Штейншнейдер Н. Я., Чирков А. К., Губанов В. А. Интерпретация сложных спектров ЭПР. М., 1975. 216 с.
- [3] Stankowski J., Wiechowski A. // J. Mag. Res. 1974. V. 15. N 3. P. 498—509.
- [4] Овчинников И. В., Константинов В. Н. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 5. С. 1478—1479.
- [5] Ovchinnikov I. V., Konstantinov V. N., // J. Mag. Res. 1978. V. 32. N 2. P. 179—190.
- [6] Штейншнейдер Н. Я., Викторова О. Н. // ЖСХ (в печати).
- [7] Steinschneider N. Ya., Victorova O. N., Chasov V. V., Shvets V. A. // Proceedings of the VI ISMRCIS. Florence. June 1992.
- [8] Albanese N. F., Chasteen N. D. // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. N 8. P. 910—914.
- [9] Ianuzzi M. M., Kubiak C. P., Rieger P. H. // J. Phys. Chem. 1976. V. 80. N 5. P. 541—545.
- [10] Shvets V. A., Chasov V. V., Steinschneider N. Ya. // Proceedings of the VI ISMRCIS. Florence. June 1992.
- [11] Швец В. А., Часов В. В., Викторова О. Н., Штейншнейдер Н. Я. // ЖФХ (в печати).

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило в Редакцию
21 апреля 1992 г.