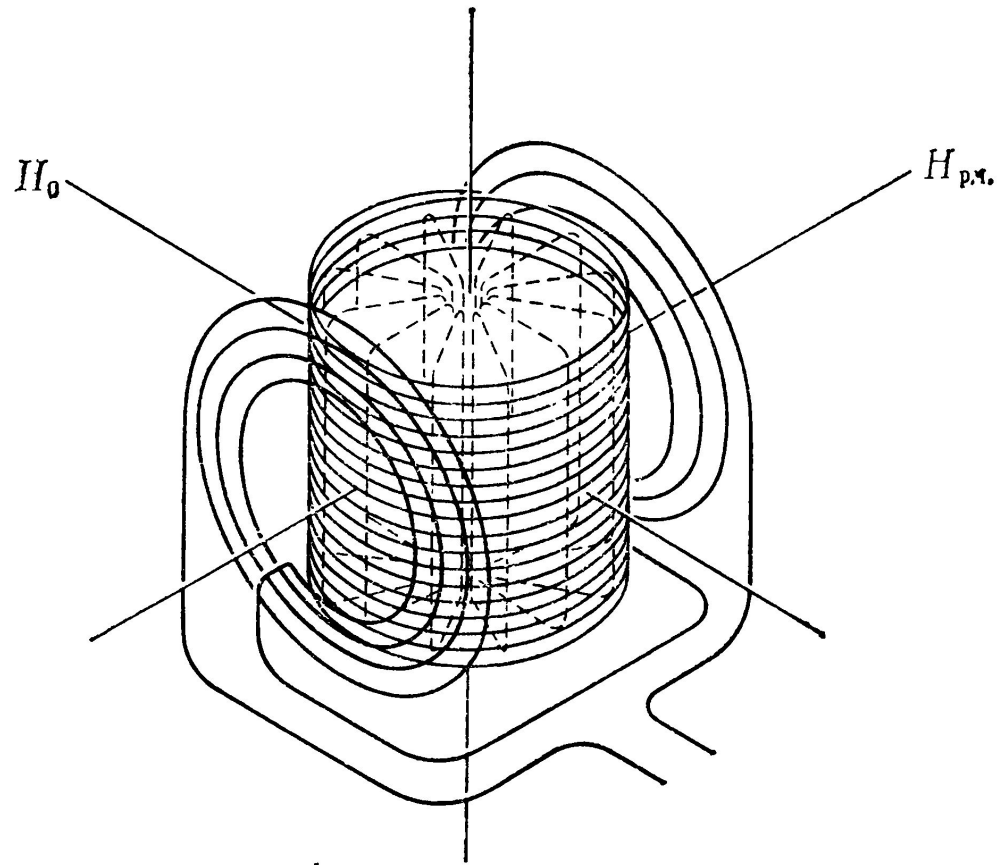


Двойной Электрон-Ядерный Резонанс.

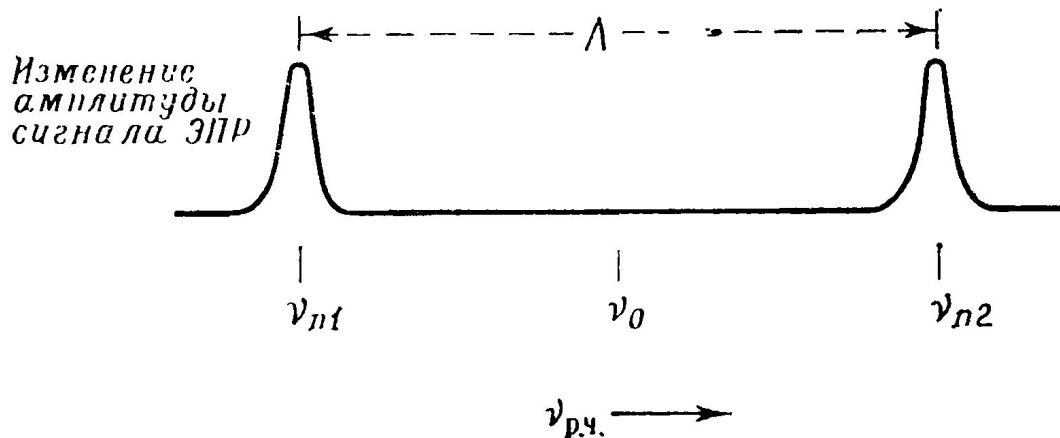
Введение в теорию
кристаллического поля.

ДЭЯР



Цилиндрический резонатор для исследований ДЭЯР

ДЭЯР



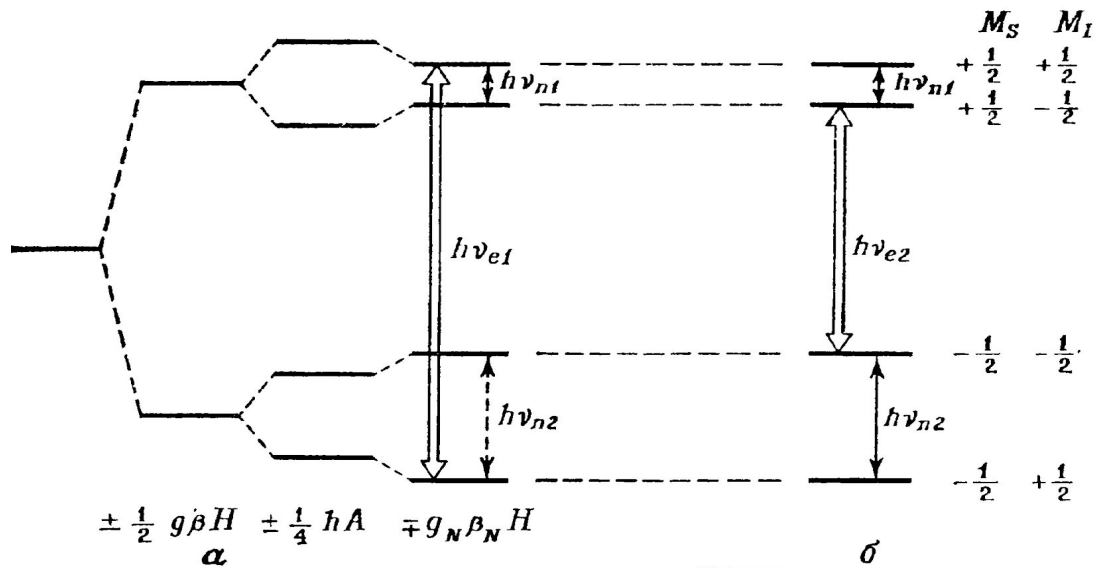
Изменение амплитуды сигнала ЭПР, т. е. линии ДЭЯР для системы с $S=1/2$ и $I=1/2$.

$$\widehat{\mathcal{H}} = \beta \widehat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{H} + h \widehat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{A} \cdot \widehat{\mathbf{I}} - g_N \beta_N \widehat{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{H}. \quad \widehat{\mathcal{H}} = g \beta \widehat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{H} + h A \widehat{\mathbf{S}} \cdot \widehat{\mathbf{I}} - g_N \beta_N \widehat{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{H}.$$

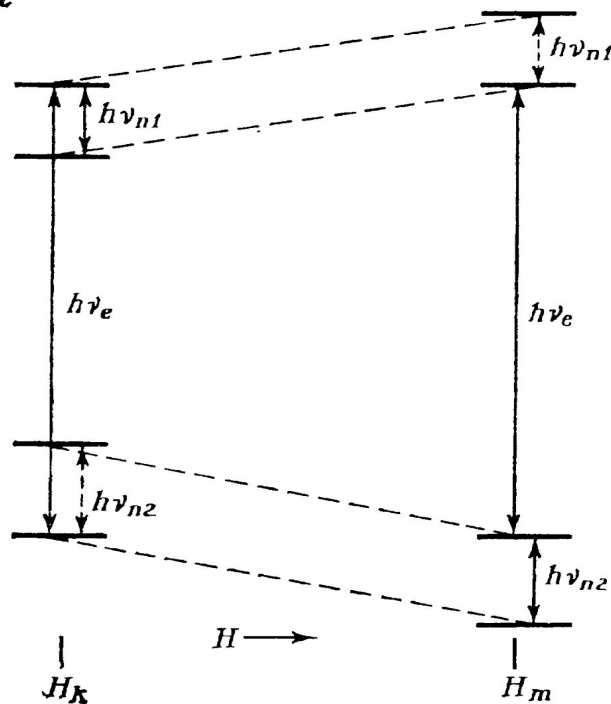
$$W_{1/2, 1/2} = \frac{1}{2} g \beta H + \frac{1}{4} h A - \frac{1}{2} g_N \beta_N H, \quad W_{-1/2, -1/2} = -\frac{1}{2} g \beta H + \frac{1}{4} h A + \frac{1}{2} g_N \beta_N H,$$

$$W_{1/2, -1/2} = \frac{1}{2} g \beta H - \frac{1}{4} h A + \frac{1}{2} g_N \beta_N H, \quad W_{-1/2, 1/2} = -\frac{1}{2} g \beta H - \frac{1}{4} h A - \frac{1}{2} g_N \beta_N H.$$

$$|A| = \nu_{n1} \mp \nu_{n2}.$$



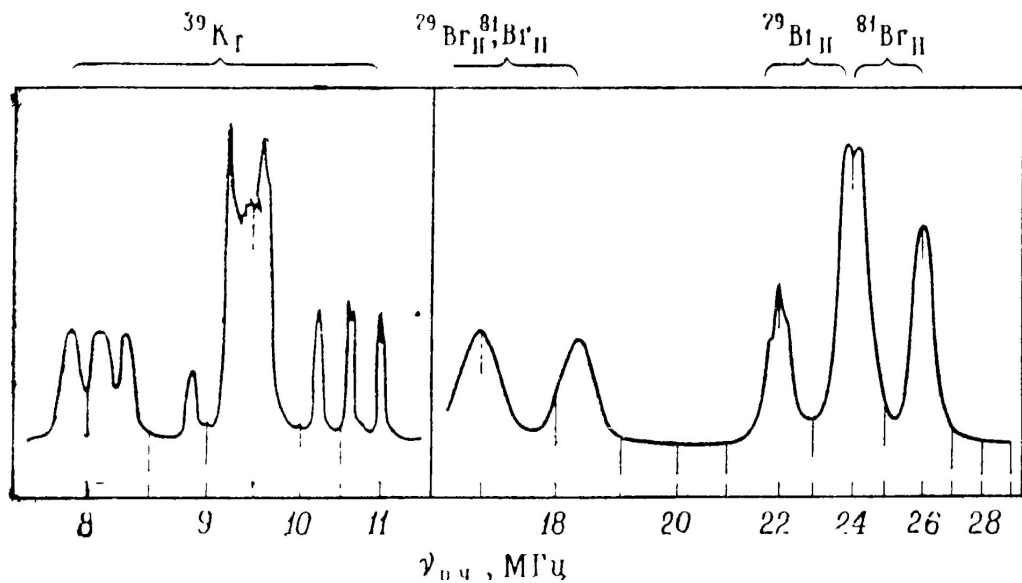
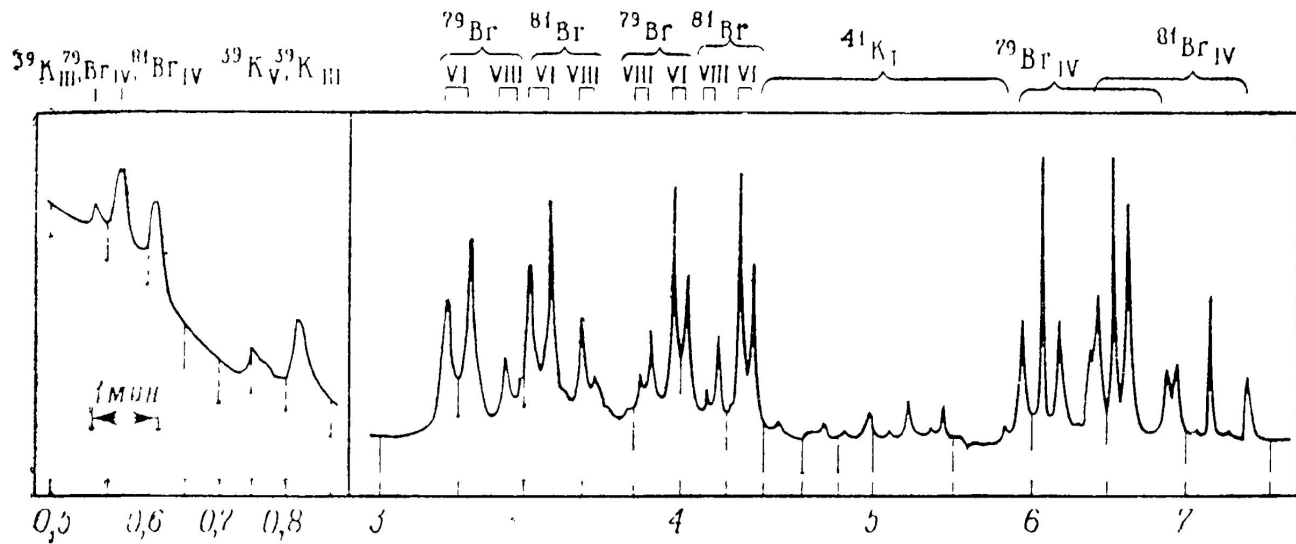
PRET



$$\Delta\nu = (g\beta \Delta H) h^{-1} \simeq 2,80 \text{ МГц.}$$

$$\nu_{n1} \pm \nu_{n2} = 2\nu_0 = 2g_N\beta_N H/h$$

3. Энергетические уровни системы с $S=1/2$ и $I=1/2$ в постоянном магнитном поле.



ДЭЯР

Спектр ДЭЯР F -центра в KBr при 90 K для $H \parallel \langle 100 \rangle$ [389].

Указаны пары линий, соответствующие ^{39}K , ^{41}K , ^{79}Br и ^{81}Br для различных координационных сфер. Триплеты, обусловленные квадрупольным взаимодействием, наиболее интенсивны в области от 8 до 11 МГц.

Введение в теорию кристаллического поля

Свойства ионов $3d^n$ в основном состоянии

Номер d -электронов	$S L J$ (основное состояние)	Орбитальное вырождение	Спектроскопический символ	Пример
1	$\frac{1}{2} 2 \frac{3}{2}$	5	$2D_{3/2}$	Sc^{2+} , Ti^{3+} , VO^{2+} , Cr^{5+}
2	1 3 2	7	$3F_2$	Ti^{2+} , V^{3+} , Cr^{4+}
3	$\frac{3}{2} 3 \frac{3}{2}$	7	$4F_{3/2}$	Ti^{+} , V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{4+}
4	2 2 0	5	$5D_0$	Cr^{2+} , Mn^{3+}
5	$\frac{5}{2} 0 \frac{5}{2}$	1	$6S_{5/2}$	Cr^{+} , Mn^{2+} , Fe^{3+}
6	2 2 4	5	$5D_4$	Fe^{2+}
7	$\frac{3}{2} 3 \frac{9}{2}$	7	$4F_{7/2}$	Fe^{+} , Co^{2+} , Ni^{3+}
8	1 3 4	7	$3F_4$	Co^{+} , Ni^{2+} , Cu^{3+}
9	$\frac{1}{2} 2 \frac{5}{2}$	5	$2D_{5/2}$	Ni^{+} , Cu^{2+}

Число зарядов

Расположены в углах

Обозначение симметрии

4
6
8

Тетраэдра
Октаэдра
Куба

Тетраэдрическая
Октаэдрическая
Кубическая

Введение в теорию кристаллического поля

$$V = \sum_j \frac{q_j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|}.$$

$$W_{\text{крист}} = \sum_i q_i V_i = \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|}.$$

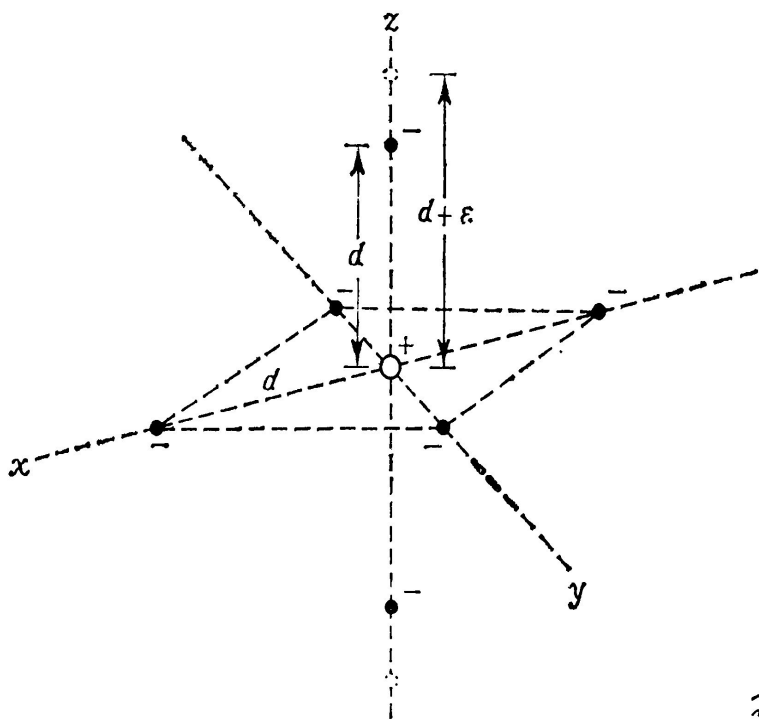
$$V_y = q [(r^2 + d^2 - 2dy)^{-1/2} + (r^2 + d^2 + 2dy)^{-1/2}],$$

$$V_{\text{окт}}(x, y, z) = \frac{6q}{d_i} + \frac{35q}{4d^5} [(x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3}{5} r^4] - \\ - \frac{21q}{2d^7} [(x^6 + y^6 + z^6) + \frac{15}{4} (x^2 y^4 + x^2 z^4 + y^2 x^4 + \\ + y^2 z^4 + z^2 x^4 + z^2 y^4) - \frac{15}{14} r^6].$$

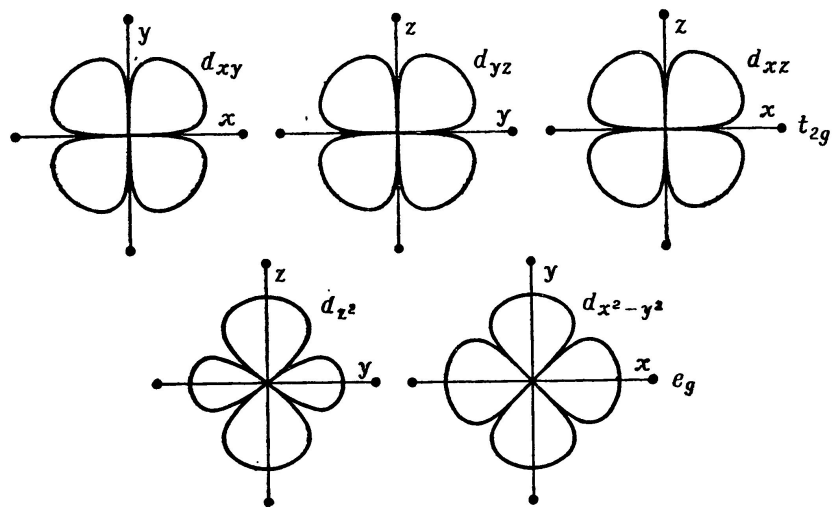
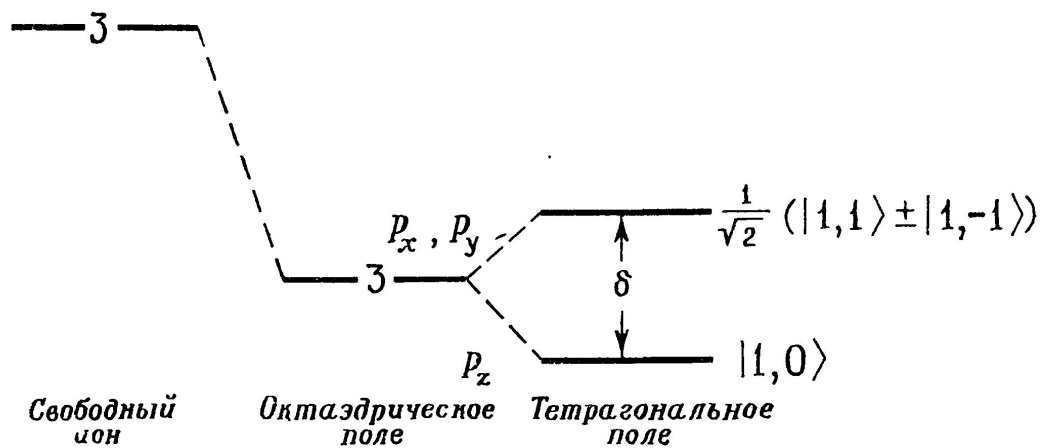
$$V_{\text{тетраг}} = A_t [(3z^2 - r^2) + \frac{1}{d^2} (\frac{35}{3} z^4 - 10r^2 z^2 + r^4)] + \\ + B_c (x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4).$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{окт}} = \frac{\beta_c}{20} [35\hat{L}_z^4 - 30L(L+1)\hat{L}_z^2 + 25\hat{L}_z^2 - 6L(L+1) \\ + 3L^2(L+1)^2] + \frac{\beta_c}{8} [\hat{L}_+^4 + \hat{L}_-^4],$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{тетраг}} = \hat{\mathcal{H}}_{\text{окт}} + \alpha_t [3\hat{L}_z^2 - L(L+1)].$$

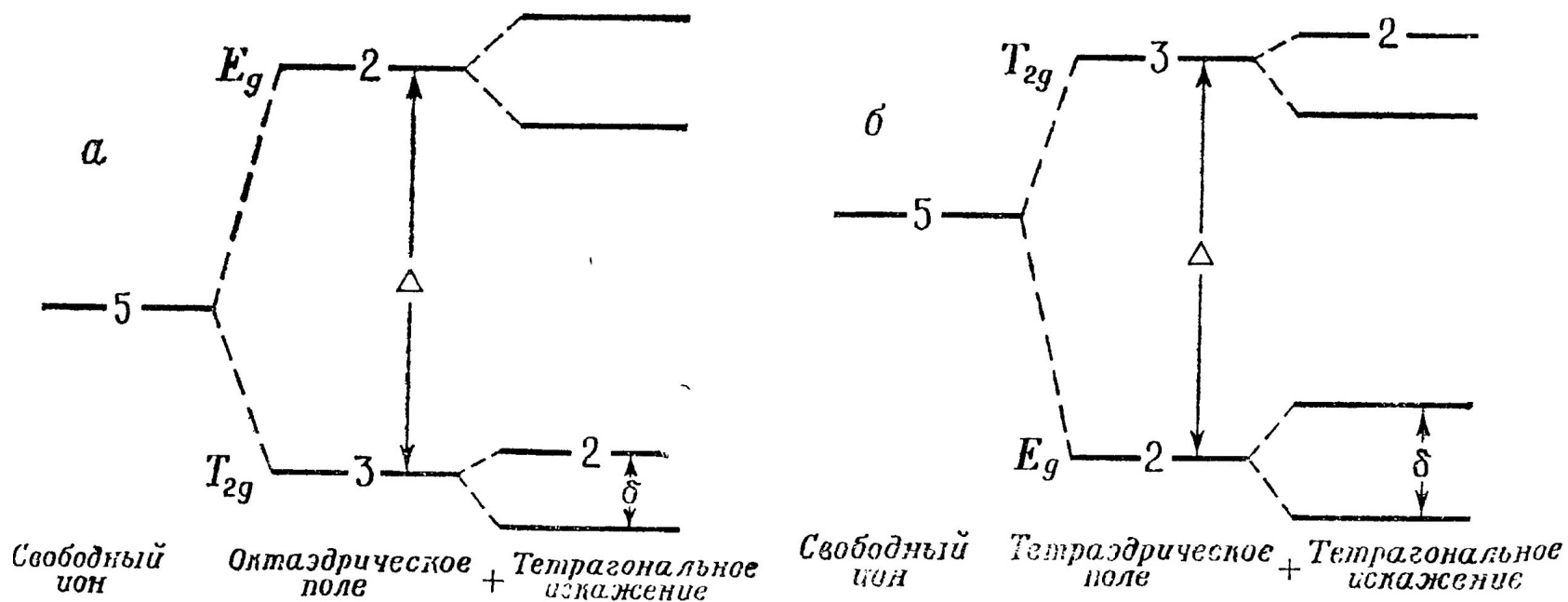


Введение в теорию кристаллического поля



Распределение
электронной плотности
для d -электронов:

Введение в теорию кристаллического поля



Расщепление энергетического уровня D -состояния в кристаллическом поле для ионов $3d^1$ или $3d^6$.

Спин-орбитальное взаимодействие

$$\widehat{\mathcal{H}}_{\text{co}} = \lambda \widehat{\mathbf{L}} \cdot \widehat{\mathbf{S}} = \lambda (\widehat{L}_x \widehat{S}_x + \widehat{L}_y \widehat{S}_y + \widehat{L}_z \widehat{S}_z). \quad \widehat{\mathcal{H}} = \widehat{\mathcal{H}}_{\text{mag}} + \widehat{\mathcal{H}}_{\text{co}} = \beta \mathbf{H} \cdot (\widehat{\mathbf{L}} + g_e \widehat{\mathbf{S}}) + \lambda \widehat{\mathbf{L}} \cdot \widehat{\mathbf{S}}.$$

$$W_G^{(1)} = \langle G, M_S | g_e \beta H_z \widehat{S}_z | G, M_S \rangle + \langle M_S | \beta H_z + \lambda \widehat{S}_z | M_S \rangle \langle G | \widehat{L}_z | G \rangle + \langle G, M_S | (\beta H_z + \lambda \widehat{S}_z) \widehat{L}_z | G, M_S \rangle.$$

$$(\mathcal{H})_{M_S, M_S'} = \frac{- \sum_n' |\langle G, M_S | (\beta \mathbf{H} + \lambda \widehat{\mathbf{S}}) \cdot \widehat{\mathbf{L}} + g_e \beta \mathbf{H} \cdot \widehat{\mathbf{S}} | n, M_S' \rangle|^2}{W_n^{(0)} - W_G^{(0)}}.$$

$$(\mathcal{H})_{M_S, M_S'} = - \sum_n' \frac{[\langle M_S | (\beta \mathbf{H} + \lambda \widehat{\mathbf{S}}) | M_S' \rangle \langle G | \widehat{\mathbf{L}} | n \rangle] [\langle n | \widehat{\mathbf{L}} | G \rangle \langle M_S' | (\beta \mathbf{H} + \lambda \widehat{\mathbf{S}}) | M_S \rangle]}{W_n^{(0)} - W_G^{(0)}}.$$

$$- \sum_n' \frac{\langle G | \widehat{\mathbf{L}} | n \rangle \langle n | \widehat{\mathbf{L}} | G \rangle}{W_n^{(0)} - W_G^{(0)}} = \begin{bmatrix} \Lambda_{xx} & \Lambda_{xy} & \Lambda_{xz} \\ \Lambda_{xy} & \Lambda_{yy} & \Lambda_{yz} \\ \Lambda_{xz} & \Lambda_{yz} & \Lambda_{zz} \end{bmatrix} = \mathbf{\Lambda}.$$

$$\Lambda_{ij} = - \sum_n' \frac{\langle G | \widehat{L}_i | n \rangle \langle n | \widehat{L}_j | G \rangle}{W_n^{(0)} - W_G^{(0)}},$$

$$(\mathcal{H})_{M_S, M'_S} = \langle M_S | \beta^2 \mathbf{H} \cdot \mathbf{\Lambda} \cdot \mathbf{H} + 2\lambda \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{\Lambda} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \lambda^2 \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{\Lambda} \cdot \hat{\mathbf{S}} | M'_S \rangle.$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_S &= \beta \mathbf{H} \cdot (g_e \mathbf{1} + 2\lambda \mathbf{\Lambda}) \cdot \hat{\mathbf{S}} + \lambda^2 \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{\Lambda} \cdot \hat{\mathbf{S}} \\ &= \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{\mathbf{S}}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{g} &= g_e \mathbf{1} + 2\lambda \mathbf{\Lambda}, \\ \mathbf{D} &= \lambda^2 \mathbf{\Lambda}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Lambda_{XX} &= - \frac{[\langle 0 | \hat{L}_x | 1 \rangle \langle 1 | \hat{L}_x | 0 \rangle + \langle 0 | \hat{L}_x | -1 \rangle \langle -1 | \hat{L}_x | 0 \rangle]}{\delta} = \\ &= - \frac{\langle 0 | \frac{1}{2} \hat{L}_- | 1 \rangle \langle 1 | \frac{1}{2} \hat{L}_+ | 0 \rangle + \langle 0 | \frac{1}{2} \hat{L}_+ | -1 \rangle \langle -1 | \frac{1}{2} \hat{L}_- | 0 \rangle}{\delta} = - \frac{1}{\delta} \end{aligned}$$

$$g_{ZZ} = g_{\parallel} = g_e + 2\lambda \Lambda_{ZZ} = g_e, \quad g_{XX} = g_e - \frac{2\lambda}{\delta} = g_{\perp}.$$