

конкретного случая имеет свой вид. В общем случае он может быть представлен в форме, учитывающей все возможные взаимодействия парамагн. частицы (центра):

$$\hat{W} = \hat{W}_H + \hat{W}_x + \hat{W}_{ct} + \hat{W}_{cc} + \hat{W}_d + \hat{W}_E, \quad (2)$$

где \hat{W}_H описывает взаимодействие с внеш. магн. полем H ; \hat{W}_x — взаимодействие с внутрикристаллич. электрич. полем; \hat{W}_{ct} — с магн. моментом собственного и окружающих ядер (сверхтонкое взаимодействие и суперсверхтонкое взаимодействие); \hat{W}_{cc} — спин-спиновые взаимодействия парамагн. центров между собой (обменное взаимодействие, диполь-дипольное и др.); \hat{W}_d — взаимодействие с приложенным внеш. давлением P (деформациями); \hat{W}_E — с внеш. электрич. полем E . Каждое слагаемое, входящее в (2), может состоять из неск. членов, вид к-рых зависит от величины электронных и ядерных спинов и локальной симметрии центра. Часто встречающиеся выражения имеют вид:

$$\hat{W}_H = g\beta HS; \hat{W}_x = a(S_x^2 + S_y^2 + S_z^2);$$

$$\hat{W}_{ct} = A(S^{(i)} I^{(k)}); \hat{W}_{cc} = J(S^{(i)} S^{(k)});$$

$$\hat{W}_d = CP[S_z^2 - S(S+1)\hat{\epsilon}/3];$$

$$W_E = RE_z(\hat{S}_x \hat{S}_y + \hat{S}_y \hat{S}_x),$$

где g, a, A, J, C, R — параметры теории, $S^{(i)}$ и $I^{(k)}$ — i -й и k -й спины электронов и ядра; $\hat{\epsilon}$ — единичная матрица. Спиновый гамильтониан (2) обычно относят к одному электронному или электронно-колебат. терму (обычно основному), предполагая, что другие термы отстоят от него на величину, значительно превышающую энергию кванта ЭПР-перехода. Но в ряде случаев, напр. при наличии Яна — Теллера эффекта, возбуждённые термы могут находиться достаточно близко и их необходимо учитывать при описании спектров ЭПР. Тогда для сохранения формализма спинового гамильтониана можно ввести эфф. спин ($S_{\text{эф}}$), связанный с общим числом состояний всех уровней (r) соотношением $r = 2S_{\text{эф}} + 1$. Другой подход возможен в рамках метода матрицы возмущения: находится полная матрица оператора возмущения на всех состояниях учитываемых уровней.

Каждое из слагаемых (2) может быть разделено на две части: статическую и динамическую. Статич. часть определяет положение линий в спектре, динамическая — вероятности квантовых переходов, в т. ч. обуславливающих и релаксац. процессы. Энергетич. структуры и волновые ф-ции находят, решая систему ур-ний, соответствующую (2). Число ур-ний равно

$$\prod_{k=1}^n (2S_k + 1) \prod_{r=1}^p (2I_r + 1),$$

где n и p — число фигурирующих в (2) спинов электронов и ядер. Обычно S и I принимают значения от $1/2$ до $7/2$; $n = 1, 2$; $p = 1-50$, что указывает на возможность существования секулярных ур-ний высокого порядка. Для преодоления техн. трудностей при диагонализации (2) используют приближённые (аналитические) расчёты. Не все слагаемые (2) одинаковы по величине. Обычно \hat{W}_H и \hat{W}_x превосходят др. члены, а \hat{W}_d и \hat{W}_E значительно меньше предыдущих. Это позволяет развить теорию возмущений в неск. этапов. Кроме того, разработаны спец. программы для ЭВМ.

Цель феноменологии теории — нахождение для определ. перехода выражения для H_p в ф-ции параметров спинового гамильтониана и углов, характеризующих ориентацию внеш. полей относительно кристаллографич. осей. Сопоставлением $(H_p)_{\text{теор}}$ с $(H_p)_{\text{эксп}}$ устанавливается правильность выбора (2) и находятся параметры спинового гамильтониана.

Параметры спинового гамильтониана рассчитываются независимо с помощью методов квантовой механики, исходя из определ. модели парамагн. центра. При этом используют теорию кристаллич. поля, метод молекулярных орбиталей, др. методы квантовой химии и теории твёрдого тела. Осн. трудность этой проблемы состоит

в определении электронной энергетич. структуры и волновых ф-ций парамагн. центров. Если эти составляющие ур-ния Шрёдингера найдены, а операторы возмущения известны, задача сводится к вычислению лишь соответствующих матричных элементов. В силу сложности всего комплекса проблем полных расчётов параметров спинового гамильтониана проведено пока мало и не во всех из них достигнуто удовлетворит. согласие с экспериментом. Обычно ограничиваются оценками по порядку величины, используя приближённые ф-лы.

Спектр ЭПР (число линий, их зависимость от ориентации внеш. полей относительно кристаллографич. осей) полностью определяется спиновым гамильтонианом. Так, при наличии лишь зеемановского взаимодействия выражение для энергии имеет вид $\mathcal{E}_M = g\beta H_z M$, где M — квантовое число оператора \hat{S}_z , принимающее $2S+1$ значений: $-S, -S+1, \dots, S-1, S$. Магн. составляющая эл.-магн. волны в данном случае вызывает лишь переходы с правилами отбора $\Delta M = \pm 1$, и, в силу эквидистантности уровней, в спектре ЭПР будет наблюдаться одна линия. Нарушение эквидистантности возникает за счёт др. слагаемых спинового гамильтониана. Так, аксиально симметричное слагаемое из \hat{W}_x , характеризваемое параметром D , добавляет к \mathcal{E}_M член $(\Delta \mathcal{E}_M)_x = D[M^2 - \frac{1}{3}S(S+1)]$, H_p оказывается

зависящим от M , и в спектре будет наблюдаться $2S$ линий. Учёт слагаемого $AS_z I_x$ из \hat{W}_{ct} приводит к добавке $(\Delta \mathcal{E}_M)_{ct} = AMm$, где m — квантовое число оператора I_x ; H_p будет зависеть от m , и в спектре ЭПР будет $2I+1$ линия. Другие слагаемые из (2) могут приводить к дополнительным, «запрещённым» правилам отбора (напр., $\Delta M = \pm 2$), что увеличивает число линий в спектре.

Специфическое расщепление линий возникает под действием электрич. поля (слагаемое \hat{W}_E). В кристаллах часто (корунд, вольфрамиты, кремний) существуют инверсионно неэквивалентные положения, в к-рых могут с равной вероятностью находиться примесные ионы. Так как магн. поле нечувствительно к операции инверсии, оно эти положения не различает, и в спектре ЭПР линии от них совпадают. Приложенное к кристаллу электрич. поле для разных неэквивалентных положений в силу их взаимной инвертированности будет направлено в противоположные стороны. Поправки к H_p (линейные по E) от разных положений будут с противоположными знаками, и смещение двух групп линий проявится в виде расщепления.

В отсутствие магн. поля ($\hat{W}_H = 0$) расщепление уровней, называемое начальным, обусловлено др. членами (2). Число возникающих уровней, кратность их вырождения зависят от величины спина и симметрии парамагн. центра. Между ними возможны переходы (соответствующее явление получило назв. бесполевого резонанса). Для его осуществления можно менять частоту ν эл.-магн. излучения, либо при $\nu = \text{const}$ менять расстояние между уровнями внеш. электрич. полем, давлением, изменением темп-ры.

Определение симметрии парамагнитного центра. Угл. зависимость $H_p(\theta, \varphi)$ отражает симметрию спинового гамильтониана, к-рая в свою очередь связана с симметрией парамагн. центра. Это даёт возможность по виду ф-ции $H_p(\theta, \varphi)$, найденной экспериментально, определять симметрию центра. В случае высокосимметричных групп (O_h, T_d, C_{4v} и др.) функция $H_p(\theta, \varphi)$ обладает рядом характерных особенностей: 1) положения экстремумов для линий разных переходов совпадают; 2) расстояние между экстремумами равно $\pi/2$ (эффект ортогональности); 3) ф-ция H_p симметрична относительно положений экстремумов и др. В случае низкосимметричных групп (C_1, C_2, C_3 и др.) все эти закономерности нарушены (эффекты низкой симметрии). Эти эффекты используются для определения структуры дефектов.

Обычному ЭПР соответствует спиновый гамильтониан, не учитывающий электрич. полей ($\hat{W}_E = 0$). В него входят лишь операторы момента кол-ва движения и магн. поля. В силу их псевдовекторной природы макс. число несопадающих спиновых гамильтонианов будет равно 11 (из 32 возможных точечных групп). Это приводит к неоднознач-