

Особенности формы линии ЭПР димеров, обусловленные спин-решеточной релаксацией

© Р.Т. Галеев

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КНЦ РАН,
Казань, Россия

E-mail: galeev@kfti.knc.ru

(Поступила в Редакцию 23 марта 2010 г.)

Показано, что релаксация намагниченности в связанной системе двух спинов вызывает перенос намагниченности между наблюдаемыми переходами. В области вырождения переходов перенос намагниченности становится наиболее эффективным и приводит к коллапсу линий магнитного резонанса. В спектрах ЭПР, рассчитанных для поликристалла, указанный эффект проявляется в виде дополнительных пиков в линии поглощения. Проанализировано влияние анизотропии g -факторов спинов димера и несовпадения осей g -тензоров и тензора взаимодействия на возникновение дополнительных линий в спектрах ЭПР.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ-4531.2008.2.

1. Введение

При исследовании методом ЭПР соединений, состоящих из димеров ионов неодима [1], нами была обнаружена в спектре ЭПР поликристаллического образца наряду с линиями, характеризующими тонкую структуру спектров димера, дополнительная линия слабой интенсивности. Относительная интенсивность этой линии возрастала при повышении температуры. Численное моделирование позволило нам определить возможный механизм возникновения дополнительной линии. Мы показали, что релаксация в данной системе вызывает перенос намагниченности между наблюдаемыми переходами. В области вырождения переходов перенос намагниченности становится наиболее эффективным и приводит к коллапсу магнитного резонанса. В спектре ЭПР поликристаллического образца это проявляется в виде дополнительного пика в линии поглощения. В ряде работ анализировались подобные спектроскопические проявления, обусловленные различными механизмами переноса намагниченности [2–5]. В нашей работе проанализировано влияние анизотропии g -факторов спинов димера и несовпадения осей g -тензора взаимодействия на возникновение дополнительных линий в спектре ЭПР.

В работе [6] нами уже было исследовано проявление в спектрах ЭПР переноса намагниченности в димере. В отличие от рассматриваемого сейчас случая в [6] перенос намагниченности вызывался изотропным обменным взаимодействием между димерами в спиновой цепочке. Оказалось, что оба механизма (и релаксационный, и обменный) могут давать похожие спектроскопические проявления.

2. Особенности формы линии ЭПР

Для того чтобы понять суть описываемых эффектов, рассмотрим систему двух эквивалентных спинов с

$S = 1/2$, помещенных в постоянное магнитное поле и связанных анизотропным взаимодействием. Для простоты будем считать, что взаимодействие между спинами меньше взаимодействия с магнитным полем, так что можно учитывать только секулярную часть взаимодействия. Тогда имеем следующий спин-гамильтониан:

$$\hat{H} = \beta g_0 (S_{1z} + S_{2z}) H_0 + D_0 (1 - 3 \cos^2 \theta) (2S_{1z} S_{2z} - (S_{1x} S_{2x} + S_{1y} S_{2y})), \quad (1)$$

где θ — угол между направлением магнитного поля H_0 и осью Z тензора взаимодействия. Следуя алгоритму, представленному в приложении, рассмотрим проявление релаксации в данной системе. В базисе собственных функций спин-гамильтониана (1) имеем следующие уравнения для одноквантовых когерентностей, соответствующие переходам между триплетными подуровнями димера:

$$\begin{pmatrix} E_{a+} & \frac{1}{2T_1} \\ \frac{1}{2T_1} & E_{b+} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{a-} & \frac{1}{2T_1} \\ \frac{1}{2T_1} & E_{b-} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b'_{12} \\ b'_{24} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \omega g_0 (p_{eq22} - p_{eq11}) \\ \omega g_0 (p_{eq44} - p_{eq22}) \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где

$$\begin{aligned} E_{a\pm} &= -I(\omega_a \pm \omega) - \frac{1}{T_2} - \frac{1}{2T_1}, \\ \omega_a &= -I \left(\frac{\beta}{\hbar} g_0 H_z + \frac{3}{2} \frac{D_0}{\hbar} (1 - 3 \cos^2 \alpha) \right), \\ E_{b\pm} &= -I(\omega_b \pm \omega) - \frac{1}{T_2} - \frac{1}{2T_1}, \\ \omega_b &= -I \left(\frac{\beta}{\hbar} g_0 H_z - \frac{3}{2} \frac{D_0}{\hbar} (1 - 3 \cos^2 \alpha) \right), \end{aligned}$$

p_{eqm} — равновесная населенность n -го уровня.

Решение уравнения (2) имеет вид

$$b_{12} = \frac{\omega g_0(p_{eq22} - p_{eq11})(E_b - E_{b+} + (1/2T_1)^2) - \omega g_0(p_{eq44} - p_{eq22})(E_{a-} + E_{b+})(1/2T_1)}{(\omega_+ - \omega)(\omega_- - \omega)(\omega_+ + \omega)(\omega_- + \omega)},$$

$$b_{24} = \frac{\omega g_0(p_{eq44} - p_{eq22})(E_a - E_{a+} + (1/2T_1)^2) - \omega g_0(p_{eq22} - p_{eq11})(E_{a+} + E_{b-})(1/2T_1)}{(\omega_+ - \omega)(\omega_- - \omega)(\omega_+ + \omega)(\omega_- + \omega)}, \quad (3)$$

где

$$\omega_{\pm} = \frac{\omega_a + \omega_b}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\omega_a - \omega_b)^2 - 4\left(\frac{1}{2T_1}\right)^2}. \quad (4)$$

Из (3), (4) следует, что в спектре ЭПР будут наблюдаться две линии с расщеплением

$$\frac{\hbar}{g_0\beta} \sqrt{\left(\frac{3D_0}{\hbar}\right)^2 (1 - 3\cos^2\alpha)^2 - 4\left(\frac{1}{2T_1}\right)^2} [\text{Oe}].$$

Кинетический коэффициент $\frac{1}{2T_1}$ описывает перенос намагниченности между переходами, соответствующими данным линиям. При выполнении соотношения

$$\frac{1}{T_1} > \frac{3D_0}{\hbar} (1 - 3\cos^2\alpha) \quad (5)$$

происходит коллапс линий магнитного резонанса. Таким образом, перенос намагниченности может приводить к усреднению линий магнитного резонанса.

Для расчета спектра ЭПР поликристалла необходимо суммировать спектры ЭПР димеров для различных ориентаций димеров относительно направления постоянного магнитного поля. Однако при расчетах спектров ЭПР поликристаллов удобнее полагать, что меняется направление магнитного поля относительно главных осей g -тензора. Далее мы также будем этому следовать. Рассмотрим теперь случай, когда g -факторы имеют слабую анизотропию, так что выполняется

$$(g_x - g_y) \sim (g_x - g_z) \sim (g_y - g_z) \ll g_x \sim g_y \sim g_z.$$

Следовательно, направление эффективного поля $H_{\text{эф}}$ не сильно отличается от направления поля H_0 и угол θ в (1) можно считать углом между осью Z тензора взаимодействия и направлением поля H_0 . При $\theta = \arccos[\sqrt{1/3}] \approx 54.7^\circ$ расщепление между линиями ЭПР исчезает. Поэтому выполняется условие квазивыврождения (5), и может происходить усреднение спектра благодаря переносу намагниченности, вызванному кинетическим коэффициентом $\frac{1}{T_1}$. Все ориентации поля H_0 , удовлетворяющие условию (5), лежат на поверхности конуса вращения. Ось конуса совпадает с осью Z тензора взаимодействия. Далее определим, какие значения принимает величина резонансного поля при таких ориентациях магнитного поля.

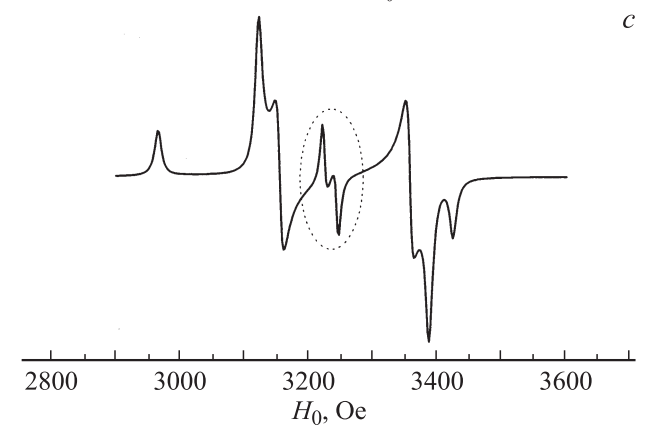
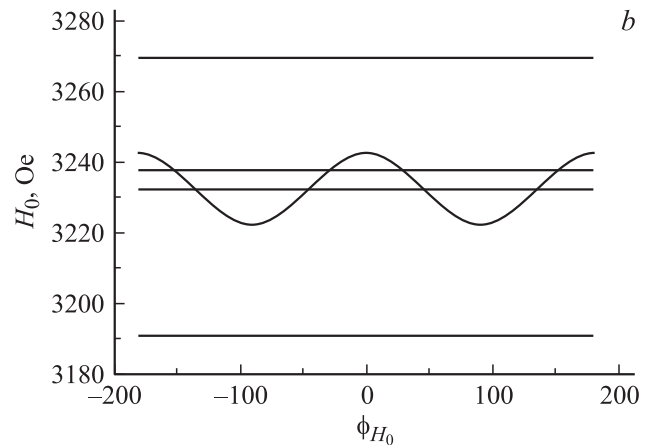
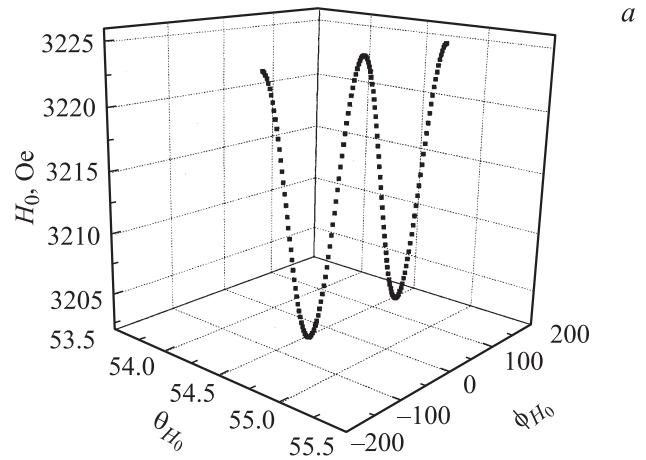


Рис. 1. а) Угловая зависимость резонансного значения поля H_0 , соответствующая ориентациям, для которых угол θ между осью диполь-дипольного взаимодействия и направлением магнитного поля H_0 равен 54.7° . Сферические углы θ_{H_0}, ϕ_{H_0} определяют направление поля H_0 в системе координат главных осей g -тензора. б) Проекция угловой зависимости, представленной на части а, на плоскость $H_0\phi_{H_0}$. в) Модельный спектр ЭПР для димерного фрагмента: $g_{a,b,x} = 2.03, g_{a,b,y} = 2.05, g_{a,b,z} = 2.08, r_{\text{dip-dip}} = 5 \text{ \AA}, \theta_D = 0, \phi_D = 0, T_1 = T_2 = 2 \cdot 10^{-8} \text{ s}$. Дополнительные линии выделены пунктирным овалом.

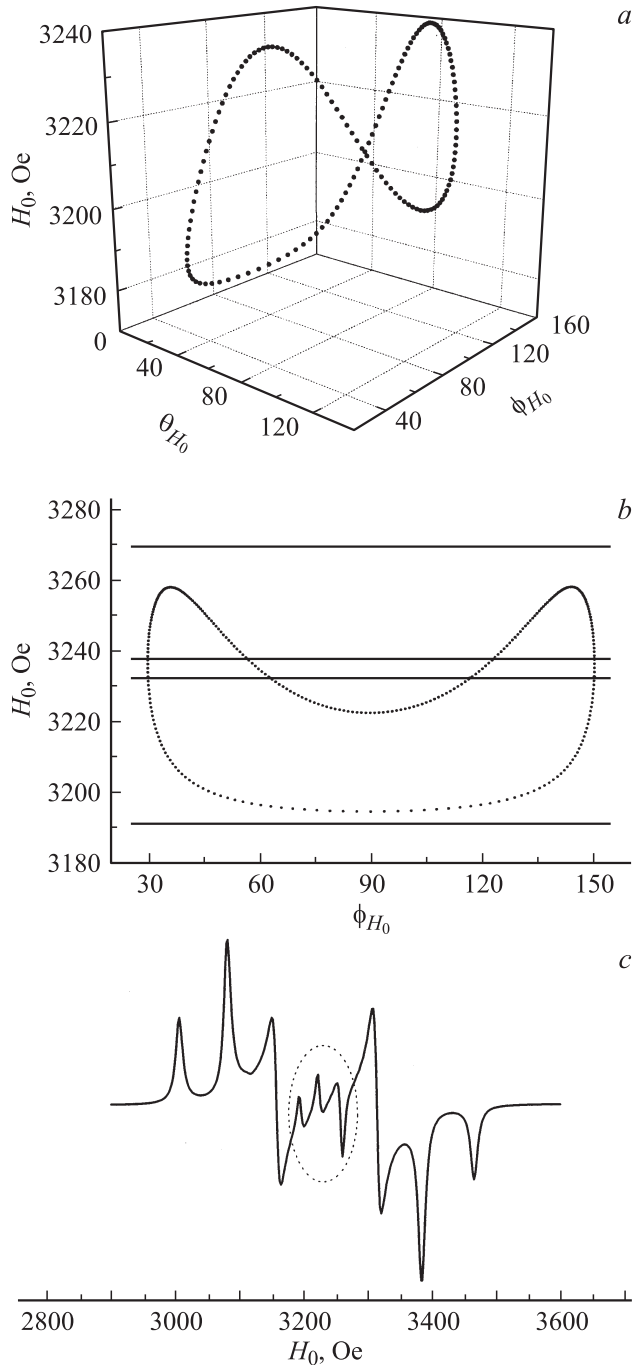


Рис. 2. То же, что на рис. 1, при следующих параметрах димерного фрагмента: $g_{a,b,x} = 2.03$, $g_{a,b,y} = 2.05$, $g_{a,b,z} = 2.08$, $r_{\text{dip-dip}} = 5 \text{ \AA}$, $\theta_D = 70^\circ$, $\phi_D = 90^\circ$, $T_1 = T_2 = 2 \cdot 10^{-8} \text{ s}$.

Рассмотрим вначале случай, когда оси g -тензора димера и тензора внутридимерного взаимодействия совпадают, тогда соотношение (3) выполняется для всех ориентаций поля, составляющих угол $\theta = \arccos[\sqrt{1/3}]$ с осью z g -тензора. Угловая зависимость резонансного поля показана на рис. 1, *a*. Она является не монотонной и в точках экстремума меняется более медленно. Поэтому в данных точках может происходить накопление дополнительных линий. Спектр ЭПР, рассчитанный при

a

выбранных параметрах димера, показан на рис. 1, *c*. Из рисунка видно, что в спектре ЭПР действительно ожидаются две дополнительные линии. Отметим также, что в случае $g_x = g_y$ в спектре ЭПР ожидается только одна дополнительная линия.

Рассмотрим далее случай несовпадения осей g -тензора и тензора взаимодействия. Тогда возможны следующие варианты: угловая зависимость резонансного поля имеет три экстремальные точки, и поэтому в спектре

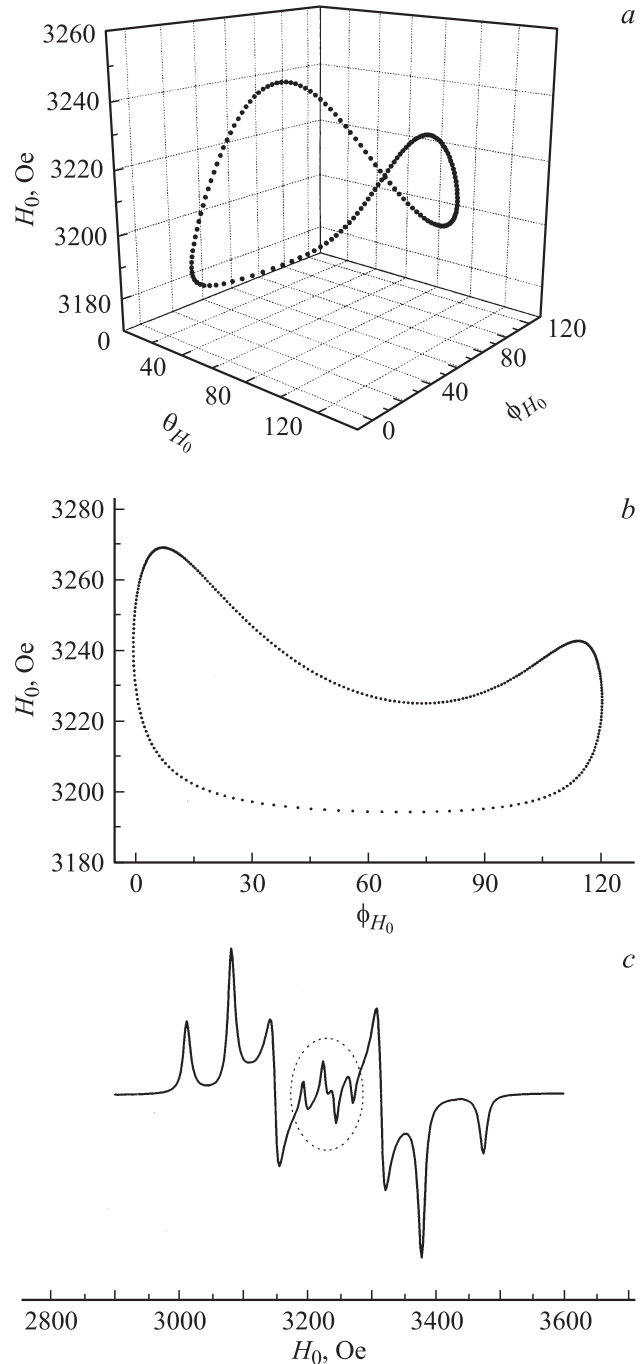


Рис. 3. То же, что на рис. 1, при следующих параметрах димерного фрагмента: $g_{a,b,x} = 2.03$, $g_{a,b,y} = 2.05$, $g_{a,b,z} = 2.08$, $r_{\text{dip-dip}} = 5 \text{ \AA}$, $\theta_D = 70^\circ$, $\phi_D = 60^\circ$, $T_1 = T_2 = 2 \cdot 10^{-8} \text{ s}$.

ЭПР ожидаются три дополнительные линии (рис. 2); угловая зависимость имеет четыре экстремальные точки, и в спектре ЭПР ожидаются четыре дополнительные линии (рис. 3).

Таким образом, в спектрах ЭПР димеров поликристаллических образцов из-за переноса намагниченности, индуцированного спин-решеточной релаксацией, может проявляться до четырех дополнительных линий. Анализ модельных спектров ЭПР показывает, что наиболее эффективное проявление переноса намагниченности бывает в случае, когда времена релаксации T_1, T_2 совпадают. В случае $T_1 \gg T_2$ перенос намагниченности становится неэффективным и не приводит к проявлению в спектрах ЭПР дополнительных линий. Отметим также, что для наблюдения в спектрах магнитного резонанса указанных особенностей необходимо, чтобы анизотропия зеемановского взаимодействия была меньше анизотропии внутридимерного взаимодействия.

3. Заключение

В работе проведено численное моделирование спектров ЭПР димеров для поликристаллов. Рассмотрено спектроскопическое проявление переноса намагниченности индуцированного релаксационными переходами в димере. Показано, что уменьшение времени релаксации T_1 и приближение его значения к величине T_2 может приводить к частичному усреднению спектра ЭПР и возникновению от одной до четырех дополнительных линий в зависимости от магнитно-резонансных параметров системы. Наблюдение таких особенностей может указывать на то, что времена релаксации димера становятся сравнимыми ($T_1 \cong T_2$). При дальнейшем уменьшении времен релаксации T_1 и T_2 будет происходить полное усреднение спектра димера. Однако отличие от известного случая обменного сужения в спектре ЭПР будет наблюдаться широкая линия.

В нашей работе полагалось, что неоднородное уширение линий ЭПР незначительно и сравнимо с однородной шириной линий ЭПР. Если неоднородная ширина линии значительно превосходит однородную ширину линии, то для спектров ЭПР рассматриваемой нами модели димера дополнительных линий наблюдаться не будет. Однако с повышением температуры, когда однородная и неоднородная ширина линий ЭПР сравнимы, возможно возникновение условий для проявления дополнительных линий.

Автор благодарен К.М. Салихову и В.К. Воронковой за полезные обсуждения работы.

Приложение. Алгоритм расчета спектров ЭПР

Получим величину сигнала ЭПР в приближении линейного отклика, когда учитывается релаксация спинов.

Уравнение движения для матрицы плотности ρ в представлении Лиувилля можно представить в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho = -\frac{i}{\hbar} (L_0 + L_1 \sin \omega t) \rho + R \rho, \quad (\text{П1})$$

где L_0 описывает взаимодействие с магнитным полем H_0 , обменное и диполь-дипольное взаимодействия, L_1 — взаимодействие с СВЧ-полем, R — парамагнитная релаксация.

Будем искать решение уравнения в виде [7]

$$\rho(t) = \rho_0(t) + \beta H_1 \sigma(t), \quad (\text{П2})$$

где H_1 — амплитуда СВЧ-поля. Тогда, подставляя (П2) в (П1) имеем

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_0 = \left(-\frac{i}{\hbar} L_0 + R \right) \rho_0, \quad (\text{П3})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \sigma = \left(-\frac{i}{\hbar} L_0 + R \right) \sigma - \frac{i}{\hbar \beta H_1} (L_1 \sin \omega t) \rho_0. \quad (\text{П4})$$

Уравнение (П3) описывает динамику спиновой системы под действием не зависящих от времени взаимодействий. Пренебрегая переходными процессами, будем искать стационарное решение уравнения (П3), тогда

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_0 = 0 = -\frac{i}{\hbar} (L_0 + R) \rho_0.$$

Тривиальным решением данного уравнения является равновесная матрица плотности, т. е.

$$\rho_{m \text{ eq}} = \frac{1}{Z} e^{-E_n/kT}.$$

Теперь будем искать решение уравнения (П4) в виде

$$\sigma = \mathbf{a} \sin \omega t + \mathbf{b} \cos \omega t, \quad (\text{П5})$$

тогда имеем систему уравнений для коэффициентов \mathbf{a} и \mathbf{b}

$$\begin{aligned} \omega \mathbf{a} &= \left(-\frac{i}{\hbar} E_0 + R^* \right) \mathbf{b}, \\ -\omega \mathbf{b} &= \left(-\frac{i}{\hbar} E_0 + R^* \right) \mathbf{a} + \left(-\frac{i}{\hbar \beta H_1} \right) L_1^* \rho_0. \end{aligned} \quad (\text{П6})$$

Здесь * означает переход в базис собственных функций L_0, E_0 — диагональная матрица с собственными значениями L_0 .

Решая систему уравнений (П6), имеем

$$\begin{aligned} \mathbf{b} &= \left[\left(-\frac{i}{\hbar} E_0 + R^* \right) \left(-\frac{i}{\hbar} E_0 + R^* \right) + \omega^2 \right]^{-1} \\ &\times \left(\frac{i}{\hbar \beta H_1} \right) \omega L_1^* \rho_0. \end{aligned} \quad (\text{П7})$$

Поглащаемая мощность СВЧ-поля равна [8]

$$P = -\frac{\partial}{\partial t} \overline{\mathbf{M}\mathbf{H}(t)} = -\overline{\omega \mathbf{M}\mathbf{H}_1 \cos \omega t}, \quad (\text{П8})$$

где черта означает усреднение по времени, \mathbf{M} — среднее значение магнитного момента системы спинов.

Для димера $\mathbf{M} = \beta \text{Sp}\{\rho(\mathbf{S}_1\mathbf{g}_1 + \mathbf{S}_2\mathbf{g}_2)\}$, подставляя данное выражение в (П8) и учитывая (П2), (П5) имеем

$$P = -\frac{1}{2}(\omega\beta) \text{Sp}\{(\beta H_1)b(\mathbf{S}_1\mathbf{g}_1 + \mathbf{S}_2\mathbf{g}_2)\mathbf{H}_1\}. \quad (\text{П9})$$

При расчетах величины сигнала ЭПР для поликристалла мы численно рассчитывали выражения (П7), (П9) и суммировали спектры ЭПР для различных ориентаций димера относительно магнитного поля.

В работе предполагалось, что спины в димере релаксируют независимо и релаксация подчиняется уравнению Блоха

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{A(B)} = R_{A(B)} \rho_{A(B)}, \quad (\text{П10})$$

где

$$\rho_{A(B)} = \begin{pmatrix} \rho_{A(B)11} \\ \rho_{A(B)12} \\ \rho_{A(B)21} \\ \rho_{A(B)22} \end{pmatrix},$$

$$R_{A(B)} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2T_{1A(B)}} & 0 & 0 & \frac{1}{2T_{1A(B)}} \\ 0 & -\frac{1}{T_{2A(B)}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{T_{2A(B)}} & 0 \\ \frac{1}{2T_{1A(B)}} & 0 & 0 & -\frac{1}{2T_{1A(B)}} \end{pmatrix}.$$

Релаксацию димера можно описать выражением

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho_{AB}) &= \frac{\partial}{\partial t}(\rho_A \otimes \rho_B) \\ &= R_{A(B)}\rho_{A(B)} \otimes \rho_B + \rho_A \otimes R_{A(B)}\rho_B \\ &= (R_A \otimes 1 + 1 \otimes R_B)\rho_{AB} = R_{AB}\rho_{AB}. \end{aligned} \quad (\text{П11})$$

Для ρ и R в уравнении (1) имеем $\rho = U\rho_{AB}$, $R = UR_{AB}U^\dagger$, где U описывает перестановки элементов R_{AB} , поскольку порядок элементов в ρ и ρ_{AB} различается.

Таким образом, для описания релаксации в связанной системе спинов здесь использовалась матрица релаксации, полученная для релаксации несвязанных спинов. Чтобы сформулировать применимость такого подхода, обратимся к теории Рэдфилда. В рамках этой теории можно получить, что описанный выше подход (П10), (П11) корректен, когда $\omega_{\alpha\beta}\tau_c \ll 1$, где $\omega_{\alpha\beta}$ — частоты переходов спиновой системы, τ_c — время корреляции случайного процесса, приводящего к релаксации. При этом релаксационные коэффициенты не зависят от величины $\omega_{\alpha\beta}\tau_c$.

Рассмотрим основное уравнение, полученное в теории Рэдфилда для случая сильного сужения ($\omega\tau_c \ll 1$) и написанное в следующей форме (см., например, [8]):

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho = -i[H_0, \rho] + \tau_c \overline{[H_1(t), (H_1(t), \rho)]}. \quad (\text{П12})$$

Здесь первое слагаемое описывает динамику системы под действием гамильтониана, не зависящего от времени H_0 , второе слагаемое описывает релаксацию, вызванную взаимодействием со случайным флуктуирующим полем $H_1(t)$.

В базисе собственных функций H_0 имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho^* &= -i[H_0^*, \rho^*] + \tau_c \overline{[H_1^*(t), (H_1^*(t), \rho^*)]} \\ &= -i[H_0^*, \rho^*] + \tau_c U^{-1} \overline{[H_1(t), (H_1(t), \rho)]} U, \end{aligned} \quad (\text{П13})$$

где $H_1^* = U^{-1}H_1U$.

Поскольку релаксационные коэффициенты в приближении сильного сужения не зависят от частот переходов спиновой системы, из (П12) видно, что сами релаксационные коэффициенты не меняются при изменении H_0 и переходе в другой базис, меняется только представление матрицы релаксации. Этим объясняется применимость сформулированного выше подхода (П10), (П11).

Список литературы

- [1] L.V. Mingalieva, V.K. Voronkova, R.T. Galeev, A.A. Sukhanov, S. Melnik, D. Prodius, K.I. Turta. Appl. Magn. Res. **37**, 737 (2009).
- [2] S.R.P. Smith, F. Dravnieks, J.E. Werts. Phys. Rev. **178**, 471 (1969).
- [3] В.А. Важенин, В.Б. Гусева, М.Ю. Артемов. ФТТ **45**, 46 (2003).
- [4] Z.-H. Gan, J.C. Facelli, D.M. Grant. J. Chem. Phys. **89**, 5542 (1988).
- [5] V. Voronkova, R. Galeev, L. Korobchenko, A.M. Madalan, M. Andruh, V.Ch. Kravtsov, Y.A. Simonov. Appl. Magn. Res. **28**, 297 (2005).
- [6] Р.Т. Галеев. ФТТ **48**, 5, 821 (2006).
- [7] K.M. Salikhov, C.H. Bock, D. Stehlik. Appl. Magn. Res. **1**, 195 (1990).
- [8] А. Абрагам. Ядерный магнетизм. ИЛ, М. (1963). 552 с.