ВТОРОЙ МОМЕНТ ЛИНИИ ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ДИПОЛЬНОЙ ПОДСИСТЕМЫ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ ПРИ ПРОИЗВОЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ ПОЛЯРИЗАЦИИ И КОНЦЕНТРАЦИИ СПИНОВ

Е. К. Хеннер

Второй момент функции формы линии магнитного резонанса M_2 и тесно связанная с ним теплоемкость подсистемы диполь-дипольных взаимодействий C_d — важнейшие параметры в спектроскопии магнитного резонанса, спиновой динамике и термодинамике в твердых телах [1]. В случае пространственно-регулярной спиновой системы (т. е. при отсутствии магнитного разведения) дипольная энергия (из которой легко находится C_d) и M_2 найдены при любых значениях поляризации соответственно в работах [2, 3] (см. также [1]). В случае же магнитного разведения вопрос, на наш взгляд, заслуживает дополнительного изучения; правильные результаты отнюдь не сводятся к умножению на концентрацию спинов выражений для C_d и M_2, полученных для регулярного случая. Магнитное разведение — ситуация, обычная для ЭПР; C_d и M_2 важны здесь для теорий динамической поляризации ядер, релаксации ядер через парамагнитные примеси, насыщения и т. д.

Для квазиравновесной спиновой системы матрица плотности имеет вид

$$\rho = \exp(-\beta_z\omega_0 S_z - \beta H'_d)/\mathrm{Sp}\exp(-\beta_z\omega_0 S_z - \beta H'_d), \tag{1}$$

где ω_0 — резонансная частота; β_z, β — обратные температуры зеемановской и диполь-дипольной подсистем,

$$H'_d = \frac{1}{2}\sum_{j,k} n_j n_k A_{jk}\left(S_z^j S_z^k - \frac{1}{4} S_+^j S_-^k - \frac{1}{4} S_-^j S_+^k\right), \quad A_{jk} = \frac{\gamma^2\hbar}{r_{jk}^3}(1 - 3\cos^2\theta_{jk}), \tag{2}$$

$n_j = 1$ или 0 в зависимости от того, занят ли узел j спином. Все суммы в данной работе берутся по всем узлам регулярной решетки. Теплоемкость C_d, определяемая, как это принято в теории магнитного резонанса, дифференцированием дипольной энергии по β, имеет вид

$$C_d = -\partial\langle\langle H'_d\rangle\rangle_c/\partial\beta = \langle\langle H'^2_d\rangle\rangle_c - \langle\langle H'_d\rangle^2\rangle_c. \tag{3}$$

Ограничимся высокотемпературным приближением для подсистемы взаимодействий. Тогда внутренние угловые скобки в (3) — термодинамическое усреднение по матрице плотности

$$\rho_0 = \exp(-\beta_z\omega_0 S_z)/\mathrm{Sp}\exp(-\beta_z\omega_0 S_z),$$

а $\langle\ldots\rangle_c$ — конфигурационное усреднение. Вычислим C_d и M_2 при произвольной концентрации спинов $f = N/N_{\text{узл}}$ (N — число спинов), произвольной поляризации $p = \langle S_z\rangle/S$ и произвольной величине спина S. Распределение спинов по узлам будем считать некоррелированным. Для конфигурационного усреднения решеточных сумм необходимо преобразовать их так, чтобы все индексы суммирования были попарно различны (такие суммы обозначаем Σ'). Учитывая, что при некоррелированном распределении $\langle n_j\rangle_c = f$, $\langle n_j n_k\rangle_c = f^2$ $(j \neq k)$ и т. д., а также, что $n_j^2 = n_j$, после ряда преобразований получаем

$$C_d = \frac{1}{2} f^2 \sum_{j,k}' A_{jk}^2\left(\langle S_z^{j2}\rangle^2 + \frac{1}{8}\langle S_+^j S_-^j\rangle\langle S_-^k S_+^k\rangle - 1\right) +$$

$$+f^3 \sum_{jkm}' A_{jk}A_{km}(\langle S_z^j\rangle\langle S_z^k\rangle\langle S_{m^z}\rangle-1) \tag{4}$$

(выписаны лишь отличные от нуля термодинамические средние). Теперь удобно вернуться к суммам без ограничений на совпадение индексов. Имеем

$$\sum_{jkm}' A_{jk}A_{km}=\sum_k\Bigl(\sum_j A_{jk}\Bigr)\Bigl(\sum_m A_{mk}\Bigr)-\sum_{jk} A_{jk}^2.$$

Обозначая

$$\sum_j A_{jk}=a_k,\quad \frac{1}{N_{\text{узл}}}\sum_k a_k^2=\overline{a^2},\quad \frac{1}{N_{\text{узл}}}\sum_{jk} A_{jk}^2=\sigma^2,$$

получим

$$C_d=\frac{1}{2}fNS^2\left[(S+1)\left(S+1+2p\operatorname{cth}\frac{\beta_z\omega_0}{2}\right)+p^2\left(\frac{9}{8}\operatorname{cth}^2\frac{\beta_z\omega_0}{2}-\frac{1}{8}+p^2S^2\right)\right]\sigma^2+$$
$$+f^2Np^2S^3\left(S+1+p\operatorname{cth}\frac{\beta_z\omega_0}{2}-p^2S\right)(\overline{a^2}-\sigma^2). \tag{5}$$

Здесь p — поляризация

$$p=\operatorname{cth}\frac{\beta_z\omega_0}{2}-(2S+1)\operatorname{cth}\left(\frac{2S+1}{2}\beta_z\omega_0\right),$$

при переходе от (4) к (5) использованы явные выражения для $\langle S_z^{j^2}\rangle$, $\langle S_\mp^j S_\pm^j\rangle$, приведенные в [2]. Аналогичные вычисления дают

$$M_2=\frac{9}{4}fS\left(S+1+p\operatorname{cth}\frac{\beta_z\omega_0}{2}\right)\sigma^2+\frac{9}{4}f^2S^2p^2(\overline{a^2}-\sigma^2), \tag{6}$$

а для центрального второго момента, с учетом сдвига частоты резонанса

$$m_2=M_2-\frac{9}{4}f^2S^2p^2\bar{a}^2,\qquad \text{где}\qquad \bar{a}=\frac{1}{N_{\text{узл}}}\sum_k a_k.$$

Рассмотрим частные случаи. При $S=1/2$

$$C_d=\frac{1}{64}fN(1-p^2)\left[(3+2p^2)\sigma^2+4fp^2(\overline{a^2}-\sigma^2)\right], \tag{7}$$

$$M_2=\frac{9}{16}f\left[\sigma^2+fp^2(\overline{a^2}-\sigma^2)\right],\quad m_2=M_2-\frac{9}{16}f^2p^2\bar{a}^2. \tag{8}$$

Для решеток с кристаллографически эквивалентными узлами и эллипсоидальных образцов a_k не зависит от номера узла и $\overline{a^2}=\bar{a}^2$. При $f=1$, т. е. в отсутствие разведения, формулы (6), (8) переходят в соответствующие формулы работы [3]. В частности, для случая эквивалентных узлов

$$m_2={}^9/_{16}(1-p^2)\sigma^2=m_2(0)(1-p^2), \tag{9}$$

где $m_2(0)=m_2(\beta_z=0)$. В противоположном предельном случае очень сильного разведения (при $f\ll 1$)

$$m_2={}^9/_{16}f\sigma^2=m_2(0) \tag{10}$$

не зависит от поляризации. Это отражает качественную разницу между поведением линии магнитного резонанса в регулярной и разбавленной системах. Заметим, что при $f\ll 1$ величина $\bar{a}^2$ не влияет на m_2.

При $f=1$ формула (7) принимает вид

$$C_d=\frac{N}{64}(1-p^2)(3-2p^2)\sigma^2+\frac{N}{16}p^2(1-p^2)\overline{a^2} \tag{11}$$

и совпадает с формулой, которую легко получить из выражения для $\langle H_d'\rangle$, приведенного в [1, 3] (для $S=1/2$; для произвольного спина аналогичный расчет выполнен в [4], его результаты сопоставимы с (5) при $f=1$). При сильном разведении ($f\ll 1$) формула (7) дает

$$C_d = \frac{N}{64} f (1 - p^2)(3 + 2p^2) \bar{a}^2 \quad (12)$$

и величина $\bar{a}^2$ не влияет на значение теплоемкости. Отметим, что даже при $\bar{a}^2=0$ зависимость теплоемкости от поляризации при $f=1$ и при $f \ll 1$ существенно различна (множитель $3-2p^2$ меняется на $3+2p^2$).

Учет нелинейных эффектов по спиновой температуре позволил продвинуться за пределы высокотемпературного приближения для подсистемы взаимодействий при отсутствии разведения ($f=1$), а метод концентрационного разложения [5] — при сильном разведении ($f \ll 1$). Однако получение вне высокотемпературного приближения для подсистемы взаимодействий формул типа (5)—(8), справедливых при любой концентрации спинов, весьма проблематично.

Автор благодарен В. А. Ацаркину за обсуждения, стимулировавшие выполнение данной работы.

Список литературы

[1] Абрагам А., Гольдман М. Ядерный магнетизм: порядок и беспорядок. М.: Мир, 1984. Т. 1, 2.
[2] Abragam A., Chapellier M., Coldman M., Jacquinot J. F. // J. Magn. Reson. 1973. V. 10. N 3. P. 322—346.
[3] Goldman M., Jacquinot J. F., Chapellier M., Vu Hoang Chau // J. Magn. Reson. 1975. V. 18. N 1. P. 22—40.
[4] Сабиров Р. Х. // УФЖ. 1988. Т. 33. № 6. С. 885—888.
[5] Хеннер Е. К. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 9. С. 2569—2575.

Пермский государственный педагогический институт
Пермь

Поступило в Редакцию
18 января 1989 г.
В окончательной редакции
3 апреля 1989 г.

УДК 536.48; 537.622

Физика твердого тела, том 31, в. 8, 1989
Solid State Physics, vol. 31, N 8, 1989

МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 2.2 ГПа И УПРУГИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ $CuM_2Br_4 \cdot 2H_2O$

В. П. Дьяконов, В. И. Маркович

Ранее было установлено [1-3], что в гейзенберговских ферромагнетиках $CuM_2Br_4 \cdot 2H_2O$ ($M=NH_4$, Rb) обменные взаимодействия в двух ближайших координационных сферах имеют ферромагнитный характер. При этом рост температуры Кюри при всестороннем сжатии до 1 ГПа происходит за счет увеличения обмена в первой координационной сфере $\mathcal{J}_1$, так как эффективный обмен во второй координационной сфере $\mathcal{J}_2$, являющийся суперпозицией сверхобмена в базисной плоскости $\mathcal{J}_{2a}$ и вдоль оси C_4— $\mathcal{J}_{2c}$, под давлением уменьшается [4].

Исследования изоморфных соединений с хлором $CuM_2Cl_4 \cdot 2H_2O$ [5], у которых $\mathcal{J}_1 > 0$, $\mathcal{J}_2 < 0$, показали, что антиферромагнитное взаимодействие $\mathcal{J}_{2c}$, при котором осуществляется σ-связь между двумя наполовину заполненными ψ (x^2-y^2) орбиталями, возрастает с уменьшением размеров элементарной ячейки вдоль тетрагональной оси, что при достаточно больших давлениях ($P > 1$ ГПа) приводит к качественному изменению характера зависимости T_c (P). Так, в $CuRb_2Cl_4 \cdot 2H_2O$ рост T_c (P) при $P \approx 1.5$ ГПа практически прекращается, а критическая температура $CuK_2Cl_4 \cdot 2H_2O$ и $Cu(NH_4)_2Cl_4 \cdot 2H_2O$ начинает резко уменьшаться при $P \approx 1$ ГПа.