

Влияние слабого междимерного взаимодействия на форму линии ЭПР поликристаллических образцов

© Р.Т. Галеев

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского
Российской академии наук,
420029 Казань, Россия
E-mail: galeev@kfti.knc.ru

(Поступила в Редакцию 14 июля 2005 г.)

Анализируются спектроскопические проявления слабого междимерного взаимодействия в спектрах ЭПР поликристаллических образцов. Показано, что при определенных условиях слабое взаимодействие димеров может привести к появлению в спектре дополнительных линий. Появление указанных особенностей связывается с коллапсом линий в ориентациях, в которых выполняется условие обменного сужения для компонент тонкой структуры спектра димера.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 04-02-17163), фонда НИОКР Республики Татарстан (проект № 06-6.3-273), гранта Президента РФ „Ведущие научные школы“ (НШ-1905.2003.2).

PACS: 76.20.+q, 76.30.Fc

1. Введение

Моделируя спектры (ЭПР) поликристаллических образцов, построенных из димерных фрагментов ионов меди, мы заметили, что учет слабого взаимодействия между димерами может приводить к возникновению особенностей в форме линии ЭПР [1]. Дело в том, что величина расщепления Δ_i между компонентами тонкой структуры димера зависит от ориентации магнитного поля относительно главных осей тензора тонкой структуры. Обменное взаимодействие между димерами, величина которого превосходит тонкую структуру во всех ориентациях, усредняет спектр ЭПР поликристалла. Однако когда условие обменного сужения выполняется не для всех ориентаций магнитного поля, происходит только частичное усреднение спектра. В исследованных соединениях необходимо было рассмотреть именно такую ситуацию. Детальное изучение формы модельных спектров ЭПР при промежуточных значениях указанного обменного взаимодействия показало, что наряду с ожидаемыми линиями, определяемыми частично усредненной тонкой структурой, в спектре может наблюдаться до четырех дополнительных линий.

Необходимо отметить, что появление дополнительных линий в спектрах поликристаллических образцов наблюдалось и ранее (см., например, [2,3]). В работах [4–6] описано появление дополнительных линий в спектрах ЭПР монокристаллов, линии ЭПР которых имеют неоднородное уширение. Указанные особенности в форме линии ЭПР могут возникать, когда два спектроскопических перехода с частотой ω_1 и ω_2 при определенных условиях квазивырождаются, т.е. $\omega_1 \cong \omega_2$. В этом случае даже относительно слабое взаимодействие V , индуцирующее перенос намагниченности между данными переходами, может приводить к существенным спектроскопическим изменениям, если разность

частот переходов не превышает величину данного взаимодействия ($\omega_1 - \omega_2 < V/\hbar$). причем в зависимости от знака коэффициента переноса намагниченности в спектрах ЭПР могут наблюдаться либо дополнительные линии поглощения (при положительном коэффициенте переноса), либо провалы в линии поглощения (при отрицательном коэффициенте). Указанный перенос намагниченности может быть вызван различными причинами. Например, в работах [4,5] рассматривается перенос намагниченности, индуцированный релаксационными переходами между вырожденными компонентами неоднородно уширенной линии, который приводит к провалу в линии ЭПР; в работе [3] рассмотрен перенос намагниченности, индуцированный перескоками ядер по разным позициям в кристалле. Отметим также, что провалы в спектре могут возникать также при переносе намагниченности между двумя однородно уширенными линиями [7] и что перенос намагниченности может приводить также к сдвигу линии, меняющему направление при понижении температуры [8].

Особенности линий, обсуждаемые в настоящей работе, возникают благодаря переносу намагниченности между квазивырожденными переходами, индуцированному обменным взаимодействием. Показано, что в спектре ЭПР поликристаллических образцов, образованных из взаимодействующих димеров, могут появляться дополнительные линии. Понимание природы происхождения дополнительных сигналов позволит правильно интерпретировать спектры ЭПР. Еще одним приложением рассматриваемых особенностей может являться оценка величины слабых взаимодействий, присутствующих в системе спинов, при условии, что указанные взаимодействия индуцируют перенос намагниченности между квазивырожденными переходами.

2. Модель

Рассмотрим цепочку спинов $S = 1/2$, взаимодействия в которой описываются спин-гамильтонианом

$$\hat{H} = \hbar \left(\sum_{i=1,3,5,\dots} (\beta/\hbar) H_0 g (S_i + S_{i+1}) + S_i D S_{i+1} + JS_i S_{i+1} + J' S_{i+1} S_{i+2} \right), \quad (1)$$

где D — тензор анизотропного внутривидимого взаимодействия; J, J' — параметры изотропного внутривидимого и междимерного взаимодействия.

Полагаем, что взаимодействие $J \gg J'$ и, следовательно, цепочку можно представить как состоящую из эквивалентных димерных фрагментов с тонкой структурой, описываемой тензором D , и связанных слабым взаимодействием J' . Таким образом, в отсутствие J' спектр системы, описываемой спин-гамильтонианом (1), определялся бы спектром от димерных фрагментов, который состоит из двух линий, расщепление между которыми меняется в зависимости от ориентации \mathbf{H}_0 относительно осей тензора D . В случае когда величина J' превышает компоненты тензора D , тонкая структура спектра усредняется и наблюдается явление обменного сужения [9]. Однако если величина J' не превосходит компоненты D , условие обменного сужения выполняется только для ориентаций, в которых Δ_i меньше величины J' . Таким образом, усреднение спектра происходит только для части ориентаций поликристаллического образца. Указанные проявления обменного взаимодействия J' можно описать, воспользовавшись уравнениями для обмена между двумя положениями (см., например, [10]). Такие уравнения получаются, например, при химическом и спиновом обменах. В работе [11] на основе подобных уравнений учтено влияние межмолекулярного взаимодействия на форму спектра ЭПР димеров ионов меди для случая монокристаллов.

3. Алгоритм вычисления спектров ЭПР

В настоящей работе численно рассчитывались спектры ЭПР поликристаллических соединений. Для изолированного димерного фрагмента численно находились величины напряженности постоянного магнитного поля H_0 , при которых происходит поглощение СВЧ мощности и вероятности поглощения. Затем, согласно системе уравнений (2) (см., например, [10], стр. 48), находилось изменение формы линии ЭПР при переносе намагниченности между переходами, индуцированными обменным взаимодействием J'

$$\begin{bmatrix} i(\omega_A - \omega_0) - k_{0A} - k_{ex} & k_{ex} \\ k_{ex} & i(\omega_B - \omega_0) - k_{0B} - k_{ex} \end{bmatrix} \begin{matrix} M_{A-} \\ M_{B-} \end{matrix} = \begin{matrix} i\omega_1 M_{0A} \\ i\omega_1 M_{0B} \end{matrix}, \quad (2)$$

где $\omega_A = g_A \beta H_0 / \hbar$; $\omega_B = g_B \beta H_0 / \hbar$ — частоты переходов A и B спектра ЭПР; ω_0 — частота СВЧ поля;

k_{0A}, k_{0B} — полуширины линий A и B ; k_{ex} — частота переноса намагниченности; $\omega_1 = \gamma H_1$ (γ — гиромагнитное отношение, H_1 — амплитуда СВЧ поля); M_{0A}, M_{0B} — равновесные намагниченности, соответствующие переходам A, B .

Форма спектра определяется выражением

$$I(H) \sim \text{Im}[M_{A-} + M_{B-}]. \quad (3)$$

Спектр ЭПР поликристаллического образца определяется суммой спектров для всех возможных ориентаций поля H_0 .

4. Особенности формы линии ЭПР

Для анализа дополнительных резонансных линий рассмотрим случай, когда величина внутривидимого взаимодействия меньше величины зеемановского взаимодействия спинов димера, следовательно, в операторе взаимодействия можно оставить только секулярные слагаемые

$$D_0(1 - 3 \cos^2 \theta)(S_1^z S_2^z - 1/4(S_1^+ S_2^- + S_1^- S_2^+)), \quad (4)$$

где D_0 — компонента тензора D , θ — угол между осью Z_D тензора D и направлением поля H_0 (рис. 1).

Для ориентаций поля H_0 , при которых угол между направлением поля и осью Z_D тензора взаимодействия $\theta \approx 54.73^\circ$, расщепление между компонентами спектра димера стремится к нулю. Поэтому вблизи данных ориентаций даже медленный перенос намагниченности между компонентами спектра приводит к коллапсу линий спектра и обменному сужению. По данной причине в спектре порошка, благодаря димерам с указанной ориентацией оси Z_D , проявляются особенности. В рассчитанных спектрах наблюдается до четырех дополнительных линий. Однако спектры не от всех ориентаций поликристалла, при которых $J' > \Delta_i$, будут вносить

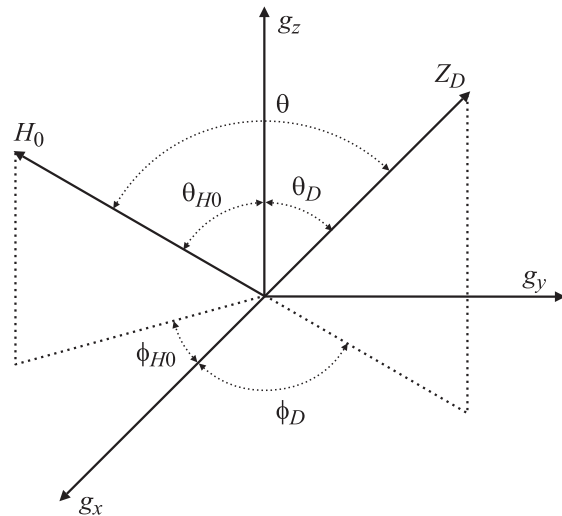


Рис. 1. Полярные координаты векторов \mathbf{H}_0 и оси Z_D тензора D в системе координат главных осей тензора g .

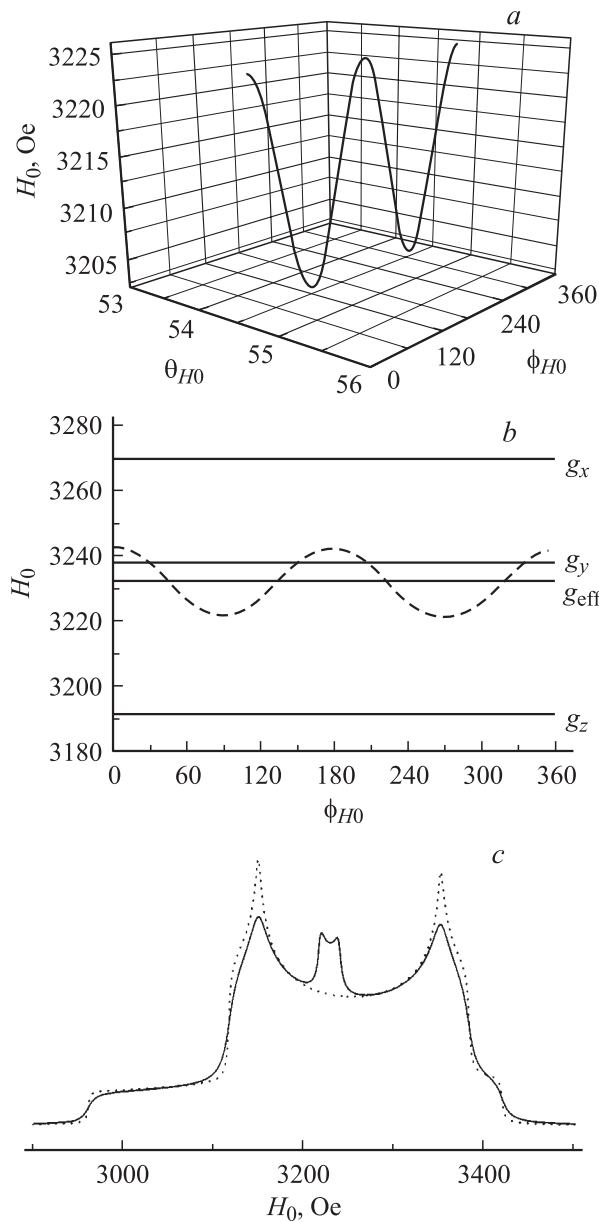


Рис. 2. *a* — угловая зависимость резонансного значения поля H_0 , соответствующая ориентациям, для которых угол θ между осью внутримерного взаимодействия Z_D и направлением магнитного поля \mathbf{H}_0 равен 54.73° . *b* — проекция угловой зависимости, представленной на части *a*, на плоскость $H_0\phi_{H_0}$. *c* — модельный спектр ЭПР для димерного фрагмента: $g_{a,bx} = 2.03$, $g_{a,by} = 2.05$, $g_{a,bz} = 2.08$; $r_{\text{dip-dip}} = 5 \text{ \AA}$; $\theta_D = 0$, $\phi_D = 0$. Штриховая линия — без учета обменного взаимодействия между димерами. Сплошная линия — с учетом обменного взаимодействия между димерами, $J' = 10 \text{ G}$.

вклад в возникновение особенностей. Для того чтобы продемонстрировать это, выберем систему координат, оси которой направлены вдоль главных осей g -тензора (рис. 1). Здесь через θ_D , ϕ_D обозначены полярные углы оси Z_D , через θ_{H_0} , ϕ_{H_0} — полярные углы \mathbf{H}_0 , через θ — угол между направлением оси Z_D и \mathbf{H}_0 . Теперь найдем все возможные углы θ_{H_0} , ϕ_{H_0} , при которых $\theta \approx 54.73^\circ$ и

рассчитаем по формуле

$$H_0 = \frac{\hbar\omega_0}{g_{\text{eff}}\beta} = \frac{\hbar\omega_0/\beta}{\sqrt{(g_x^2 \cos^2 \varphi_{H_0} + g_y^2 \sin^2 \varphi_{H_0}) \sin^2 \theta_{H_0} + g_z^2 \cos^2 \theta_{H_0}}} \quad (5)$$

величины H_0 , при которых будут наблюдаться линии ЭПР, соответствующие указанным ориентациям \mathbf{H}_0 .

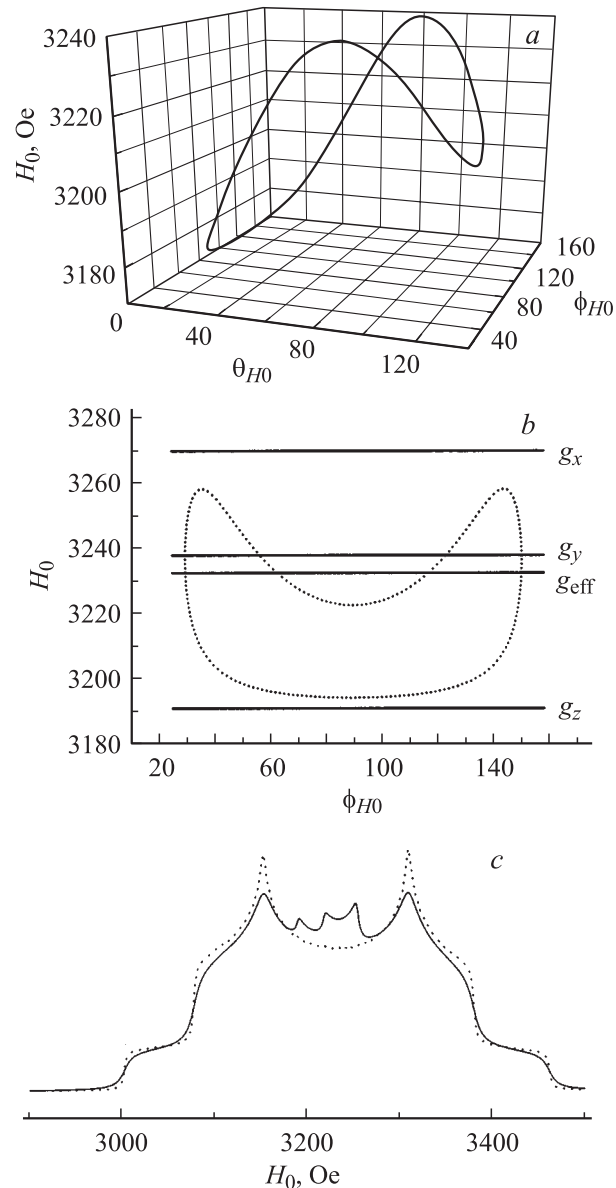


Рис. 3. *a* — угловая зависимость резонансного значения поля H_0 , соответствующая ориентациям, для которых угол θ между осью внутримерного взаимодействия Z_D и направлением магнитного поля \mathbf{H}_0 равен 54.73° . *b* — проекция угловой зависимости, представленной на части *a*, на плоскость $H_0\phi_{H_0}$. *c* — модельный спектр ЭПР для димерного фрагмента: $g_{a,bx} = 2.03$, $g_{a,by} = 2.05$, $g_{a,bz} = 2.08$; $r_{\text{dip-dip}} = 5 \text{ \AA}$; $\theta_D = 70^\circ$, $\phi_D = 90^\circ$. Штриховая линия — без учета обменного взаимодействия между димерами. Сплошная линия — с учетом обменного взаимодействия между димерами, $J' = 10 \text{ G}$.

Интересующие нас ориентации лежат на поверхности конуса, ось которого совпадает с осью Z_D , а угол равен θ . На рис. 2, *a* и 3, *a* показаны угловые зависимости резонансного значения поля H_0 , при которых ожидается сигнал ЭПР, от углов θ_{H_0} и ϕ_{H_0} , соответствующих ориентациям, лежащим на поверхности указанного конуса (в этих ориентациях расщепление между компонентами спектра ЭПР отсутствует). Из рисунков видно, что угловые зависимости имеют экстремумы. Вблизи этих точек изменение величины H_0 происходит более медленно. Поэтому дополнительные линии в спектрах ЭПР появляются именно в тех полях, которые соответствуют указанным экстремумам. Для лучшего восприятия на рис. 2, *b* и 3, *b* штриховыми линиями показаны проекции на плоскость $H_0\phi_{H_0}$ угловых зависимостей, представленных на рис. 2, *a* и 3, *a*. Здесь сплошные линии соответствуют главным значениям g -тензора и g_{eff} .

Рассмотрим для простоты случай, когда ось Z_D тензора D направлена вдоль оси g_z . В качестве тензора D выберем тензор диполь-дипольного взаимодействия. Как видно из рис. 2, *a, b*, угловая зависимость имеет два экстремальных значения по полю H_0 , поэтому в спектре ожидаются две дополнительные линии. Действительно, для рассматриваемого случая в спектре ЭПР появляется две линии (рис. 2, *c*). Следует отметить что, если $g_x = g_y$, то в спектре будет наблюдаться только одна дополнительная линия. Когда направление оси Z_D тензора D не совпадает с направлением осей g -тензора, может наблюдаться также три или четыре дополнительных линии (рис. 3, *c* и 4, *c*). В данных случаях угловая зависимость резонансного значения поля имеет три или четыре экстремальных значения по H_0 (рис. 3, *a, b* и 4, *a, b*), в окрестностях которых изменения H_0 происходят медленнее, и поэтому, как указывалось выше, в спектре поликристалла могут проявиться три или четыре дополнительных сигнала.

Следует также отметить, что обсуждаемые особенности формы линии ЭПР появляются, когда для компоненты внутримерного анизотропного взаимодействия выполняется неравенство

$$D_0 > \frac{2}{3} h\nu \frac{(g_{\text{av}} - g_{\perp})}{g_{\text{av}}}, \quad (g_{\text{av}} = \sqrt{(g_{\parallel} + 2g_{\perp}^2)/3}), \quad (6)$$

иначе обменное взаимодействие между димерами приводит только к усреднению тонкой структуры димеров без появления дополнительных линий. Для объяснения указанной особенности рассмотрим простую ситуацию, когда ось внутримерного взаимодействия направлена вдоль оси Z в системе координат g -тензора и g -тензор имеет осевую симметрию. Тогда угловая зависимость резонансного значения поля, при котором наблюдаются сигналы ЭПР, представлена на рис. 5, *a, b*. При выполнении неравенства (6) (рис. 5, *a*) точка пересечения угловых зависимостей (в окрестности данной точки может происходить коллапс линий ЭПР) находится между значениями, соответствующими поперечной ориентации напряженности магнитного поля H_0 . На

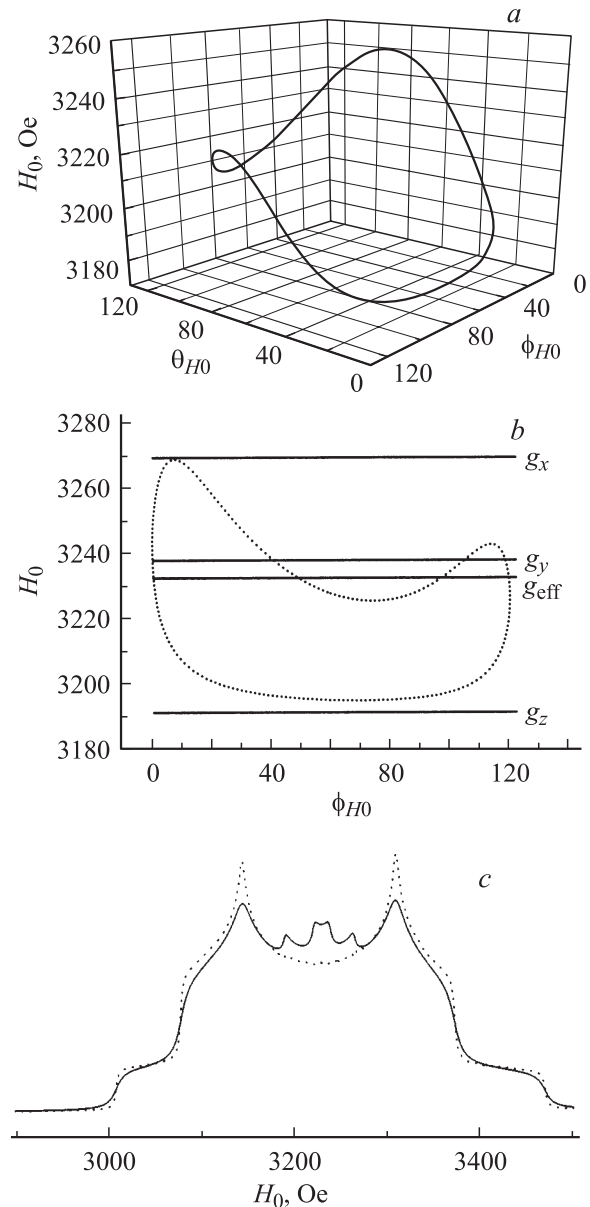


Рис. 4. *a* — угловая зависимость резонансного значения поля H_0 , соответствующая ориентациям, для которых угол θ между осью внутримерного взаимодействия Z_D и направлением магнитного поля \mathbf{H}_0 равен 54.73° . *b* — проекция угловой зависимости, представленной на рис. 3, *a*, на плоскость $H_0\phi_{H_0}$. *c* — модельный спектр ЭПР для димерного фрагмента: $g_{a,bx} = 2.03$, $g_{a,by} = 2.05$, $g_{a,bz} = 2.08$; $r_{\text{dip-dip}} = 5 \text{ \AA}$; $\theta_D = 70^\circ$, $\phi_D = 90^\circ$. Штриховая линия — без учета обменного взаимодействия между димерами. Сплошная линия — с учетом обменного взаимодействия между димерами, $J' = 10 \text{ G}$.

рис. 5, *b* представлена угловая зависимость в случае, когда неравенство (6) не выполняется. В этой ситуации точка пересечения линий находится за пределами линий соответствующих поперечной ориентации поля \mathbf{H}_0 . Рассмотрим теперь окрестности точек пересечения линий в обоих случаях, они представлены на вставках рис. 5, *a, b*. Для определенности на вставках представлена область,

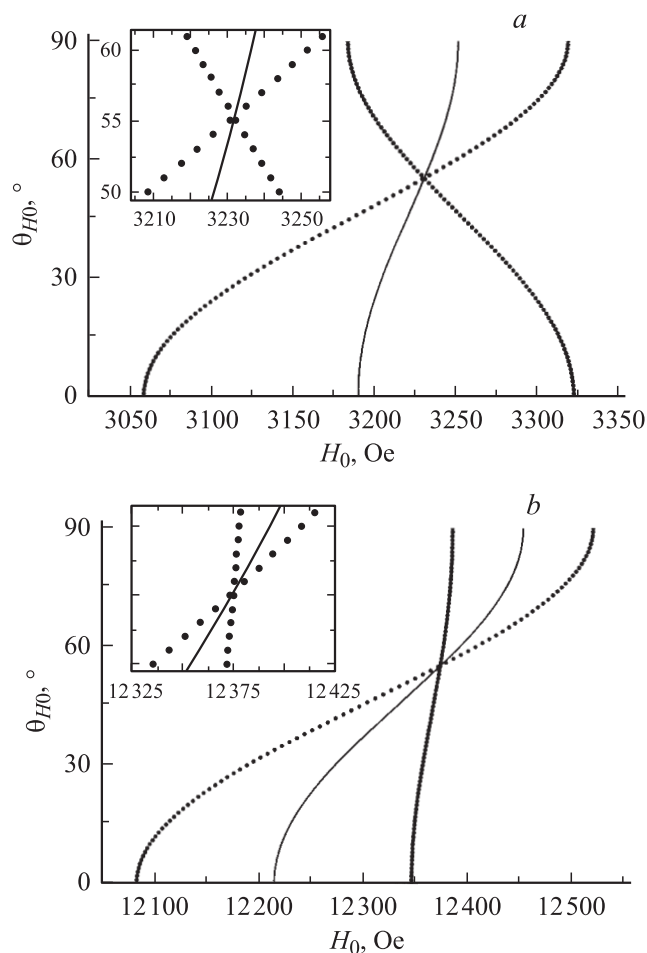


Рис. 5. *a* — угловая зависимость резонансного значения поля H_0 в X-band; *b* — угловая зависимость резонансного значения поля H_0 в Q-band; $g_{a,bx} = 2.04$, $g_{a,by} = 2.04$, $g_{a,bz} = 2.08$; $r_{\text{dip-dip}} = 6 \text{ \AA}$; $\theta_D = 0^\circ$, $\phi_D = 0^\circ$.

для которой расстояние между точками в угловой зависимости не превышает 35 G. Здесь сплошными линиями показаны возможные резонансные значения поля H_0 после усреднения спектра междимерным обменным взаимодействием. Видно, что в окрестности точки пересечения сплошная линия на рис. 5, *a* расположена в более узком интервале полей ($\approx 12 \text{ G}$), нежели, чем на рис. 5, *b* ($\approx 45 \text{ G}$). Таким образом, в первом случае обменное усреднение приводит к резкому увеличению плотности резонансных значений поля, в отличие от второго случая, когда плотность меняется незначительно. Указанное изменение плотности резонансных значений поля позволяет понять, почему в случае, представленном на рис. 5, *a*, будет появляться дополнительная линия в спектре ЭПР, а в случае, представленном на рис. 5, *b*, не будет.

Необходимо также отметить, что численные расчеты спектров позволили установить и другие закономерности дополнительных линий, знание которых дает возможность оценить величину междимерного взаимодействия из формы спектра ЭПР [1].

Автор благодарен В.К. Воронковой за постановку задачи и обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] V. Voronkova, R. Galeev, L. Korobchenko, Au.M. Madalan, M. Andruh, V.Ch. Kravtsov, Yu.A. Simonov. Appl. Mag. Reson. **28**, 297 (2005).
- [2] L.V. Mosina, Yu.V. Yablokov. Phys. Stat. Sol. B **62**, K51 (1974).
- [3] Э.П. Зеер, В.Е. Зобов, О.В. Фалалеев. Новые эффекты в ЯМР поликристаллов. Наука, Новосибирск (1991). 184 с.
- [4] S.R.P. Smith, F. Dravnieks, J.E. Werts. Phys. Rev. **178**, 2, 471 (1969).
- [5] В.А. Важнин, К.М. Стариченко. ФТТ **34**, 1, 172 (1992).
- [6] В.А. Важнин, В.Б. Гусева, М.Ю. Артемов. ФТТ **45**, 1, 46 (2003).
- [7] Р.Т. Галеев, К.М. Салихов. Химическая физика **15**, 3, 48 (1996).
- [8] К.М. Salikhov, R.T. Galeev, V.K. Voronkova, Yu.V. Yablokov, J. Legendziewicz. Appl. Mag. Reson. **14**, 457 (1998).
- [9] P.W. Anderson, P.R. Weiss. Rev. Mod. Phys. **25**, 1, 269 (1953).
- [10] К.И. Замаев, Ю.Н. Молин, К.М. Салихов. Спиновый обмен. Наука, Новосибирск (1977). 317 с.
- [11] S.K. Hoffmann, W. Hilzler, J. Goslar. Appl. Mag. Reson. **7**, 289 (1994).