

04,05

Проявление антипересечения уровней энергии в спектрах ЭПР спиновых кластеров

© Р.Т. Галеев

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

E-mail: galeev@kfti.knc.ru

(Поступила в Редакцию 22 июля 2015 г.)

В работе рассчитаны спектры ЭПР связанной двухспиновой системы с сильно анизотропными g -факторами. Показано, что в спектрах ЭПР может возникать дополнительная линия поглощения в окрестности антипересечения уровней энергии. Появление линии связывается с усилением нерезонансного поглощения в области антипересечения.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 13-02-01157), гранта Президента РФ НШ-4653.2014.2, программы фундаментальных исследований Президиума РАН „Электронный спиновый резонанс, спин-зависимые электронные эффекты и спиновые технологии“.

1. Введение

При моделировании спектров ЭПР двухспинового кластера с сильно анизотропными g -факторами ($g_{x1,2} = g_{y1,2} = 0.1$; $g_{z1,2} = 19$) было замечено, что наряду с обычными линиями ЭПР вблизи области антипересечения уровней энергии кластера, может возникать линия поглощения, ширина которой пропорциональна величине антипересечения (см. рис. 1). Отметим также, что величина антипересечения гораздо меньше энергии СВЧ-кванта. Дополнительная линия связана с особенностями нерезонансного поглощения в районе антипересечения и появляется на „хвосте“ линий разрешенных ЭПР-переходов. Поэтому для наблюдения заметного эффекта линии ЭПР должны быть сильно однородно уширены. Чем шире линии, тем заметнее эффект.

Особенности, связанные с антипересечением уровней энергии, широко обсуждаются в литературе. Многие из них связаны с эффектом Ландау–Зинера и возникают при быстром прохождении района антипересечения, например, туннелирование намагниченности (см., например, книгу [1]), некоторые связаны с изменением скорости релаксации в окрестности антипересечения и другие эффекты (см., например, [2–4]). В данной работе мы не будем рассматривать особенности, которые могут проявиться при быстром прохождении, а остановимся только на анализе медленного прохождения окрестности антипересечения. Насколько нам известно, анализируемые в работе спектроскопические проявления в области антипересечения в литературе еще не обсуждались.

2. Обсуждение

Рассмотрим двухспиновую систему $S_1 = S_2 = 1/2$ со спин-гамильтонианом

$$H = \beta(S_1 + S_2)\{g\}H_0 + S_1\{D\}S_2, \quad (1)$$

включающим взаимодействие с постоянным магнитным полем и спин-спиновое взаимодействие. Для простоты мы предполагаем, что вклад в спин-спиновое взаимодействие дает только диполь-дипольное взаимодействие, g -тензор имеет сильную анизотропию $g_{\parallel} \gg g_{\perp}$, постоянное поле направлено под углом θ к оси Z в плоскости XZ системы координат g -тензора, ось диполь-дипольного взаимодействия направлена вдоль оси Z . Тогда спин-гамильтониан (1) можно представить в виде

$$H = b_z(S_{1z} + S_{2z}) + b_x(S_{1x} + S_{2x}) + D_{zz}S_{1z}S_{2z}, \quad (2)$$

где $b_z = g_z \cos \theta \beta H_0$, $b_x = g_x \sin \theta \beta H_0$. В синглет-триплетном базисе (T_+, T_0, S, T_-) матрица спин-гамильтониана (2) может быть представлена следующим образом:

$$\begin{pmatrix} b_z + D_{zz}/4 & b_x/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ b_x/\sqrt{2} & -D_{zz}/4 & 0 & b_x/\sqrt{2} \\ 0 & 0 & -D_{zz}/4 & 0 \\ 0 & b_x/\sqrt{2} & 0 & -b_z + D_{zz}/4 \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Мы полагаем, что выполняются соотношение $|D_{zz}/2 + b_z| \gg b_x$, поэтому можно пренебречь примешиванием состояния T_+ к состоянию T_0 . На рис. 1 представлена зависимость уровней энергии от величины постоянного поля H_0 . Нас будут интересовать особенности поглощения в окрестности пересечения уровней энергии, соответствующие состояниям T_- и T_0 . Взаимодействие с СВЧ-полем для рассматриваемой системы можно представить в виде

$$H_1 = b_{z2}(S_{1z} + S_{2z}) + b_{x2}(S_{1x} + S_{2x}), \quad (4)$$

где $b_{z2} = -g_z \sin \theta \beta H_1$; $b_{x2} = g_x \cos \theta \beta H_1$ для случая, когда $H_1 \perp H_0$ и находится в плоскости XZ , $b_{z2} = g_z \cos \theta \beta H_1$; $b_{x2} = g_x \sin \theta \beta H_1$ для случая когда $H_1 \parallel H_0$.

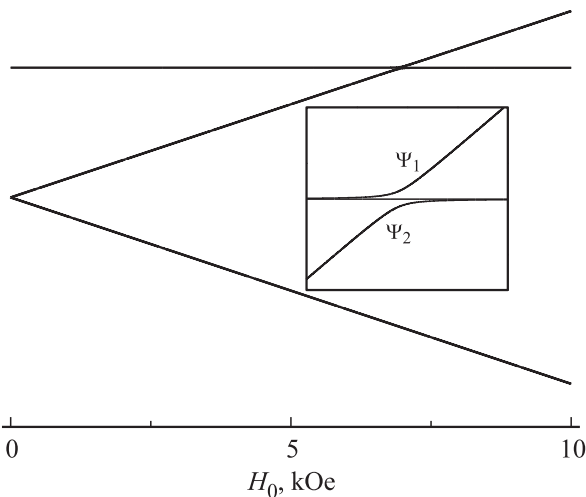


Рис. 1. Зависимость уровней энергии системы со спин-гамильтонианом (2) от напряженности магнитного поля H_0 . На вкладке в увеличенном виде представлена окрестность антипересечения уровней.

В теории линейного отклика интенсивность поглощения между двумя уровнями пропорциональна разности населенности между уровнями энергии, квадрату матричного элемента гамильтониана взаимодействия с СВЧ-полем (см., например, [5]) и резонансному фактору

$$I_{ij} \propto (P_i - P_j)(H_1)_{ij}^2 \frac{1/T_2}{(E_i - E_j - \hbar\omega)^2 + (1/T_2)^2}. \quad (5)$$

Проанализируем вклад от всех трех сомножителей. В области антипересечения уровней разность населенностей проходит через минимум, поскольку она зависит от величины интервала между уровнями. Резонансный сомножитель проходит через максимум в позициях, где должны быть одноквантовые переходы. Интересно отметить, что вероятность перехода может иметь резкий максимум в области антипересечения уровней энергии. Это происходит по последующей причине. Вероятность поглощения между состояниями Ψ_1 и Ψ_2 (см. рис. 1) для рассматриваемой системы можно определить из выражения

$$(H_{1\Psi_1\Psi_2})^2 = \left(\frac{\sqrt{2}b_x b_z}{\sqrt{8b_x^2 + (D_{zz} - 2b_z)^2}} + \frac{b_x(D_{zz} - 2b_z)}{\sqrt{2}\sqrt{8b_x^2 + (D_{zz} - 2b_z)^2}} \right)^2. \quad (6)$$

Из выражения (6) получается, что в области пересечения уровней энергии (когда $D_{zz} = 2b_z$) вероятность перехода определяется в основном первым слагаемым и пропорциональна b_z^2 (т.е. $\propto (g_z \sin \theta \beta H_1)^2$ для случая $H_1 \perp H_0$), а вдали от этой области b_x^2 ($\propto (g_x \cos \theta \beta H_1)^2$ для случая $H_1 \perp H_0$). Поскольку

$g_z \gg g_{x,y}$, то матричный элемент перехода в районе антипересечения уровней энергии может сильно возрастать. Поэтому в спектре ЭПР между двумя разрешенными линиями поглощения может наблюдаться дополнительная линия, см. рис. 2,3. На указанных рисунках показаны результаты численного моделирования спектров ЭПР. Спектры демонстрируют появление линии поглощения в районе антипересечения уровней энергии между двумя разрешенными линиями поглощения. Из анализа выражения (6) получается, что ширина этой линии зависит от величины антипересечения и

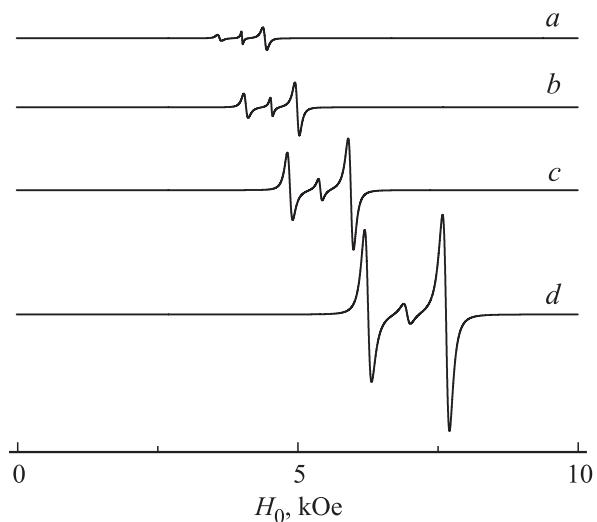


Рис. 2. Модельные спектры ЭПР для различных ориентаций поля H_0 в системе координат g -тензора ($H_0 \perp H_1$). Магнитрезонансные параметры системы: $g_z = 19$, $g_{x,y} = 0.1$, $r_{\text{dip-dip}} = 3.7 \text{ \AA}$, $\theta_{\text{dip-dip}} = 0^\circ$, $\phi_{\text{dip-dip}} = 0^\circ$. Спектры рассчитаны для следующих направлений поля H_0 : $\phi = 0^\circ$, а) $\theta = 30^\circ$, б) $\theta = 40^\circ$, в) $\theta = 50^\circ$, д) $\theta = 60^\circ$.

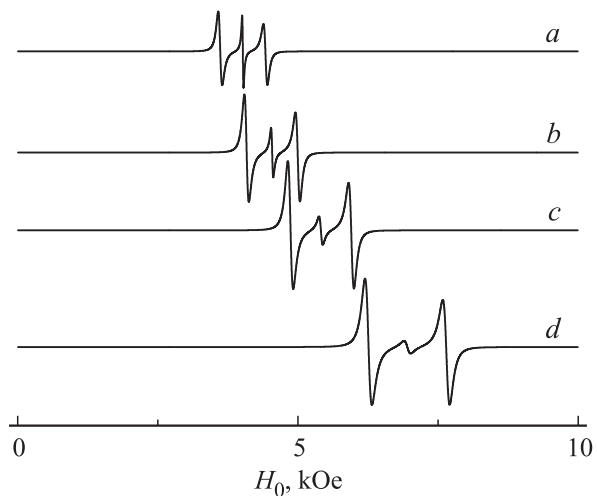


Рис. 3. Модельные спектры ЭПР для различных ориентаций поля в системе координат g -тензора ($H_0 \parallel H_1$). Магнитрезонансные параметры системы те же, что и в подписях к рис. 2.

пропорциональна величине $g_x \sin \theta$ и уменьшается при уменьшении угла между направлением оси Z g -тензора и направлением поля. Квадрат матричного элемента перехода пропорционален величине $(g_z \sin \theta)^2$. Поэтому интенсивность нерезонансной линии уменьшается при уменьшении угла между направлением оси Z g -тензора и направлением поля как за счет уменьшения разности населенностей, так и за счет уменьшения матричного элемента перехода. На рис. 3. показаны спектры ЭПР в параллельных полях ($H_1 \parallel H_0$). Для этого случая квадрат матричного элемента перехода пропорционален величине $(g_z \cos \theta)^2$ и с уменьшением угла θ его величина растет, а уменьшение интенсивности линии происходит за счет уменьшения разности населенностей.

3. Заключение

Мы рассмотрели эффект, который может проявиться в спиновых кластерах с сильно анизотропными g -факторами, для которых линии поглощения имеют сильное однородное уширение, так что в районе антипересечения уровней энергии имеется небольшое нерезонансное поглощение. Другими словами, обсуждаемая особенность происходит на „хвосте“ линии поглощения, которая медленно спадает в окрестности антипересечения уровней энергии. Поглощение может существенно усилиться за счет увеличения взаимодействия магнитного момента системы с СВЧ-полем в районе антипересечения вследствие сильной магнитной анизотропии ($g_z \gg g_{xy}$).

В работе рассмотрена простая модельная система, в которой случается одно антипересечение уровней энергии. Для более сложных систем со множественными антипересечениями также ожидается появления дополнительных линий в районе антипересечения.

Мы рассмотрели случай кластера с сильно анизотропным g -фактором. В нем обсуждаемые особенности наиболее ярко выражены. Однако и в случае системы с изотропным g -фактором имеется особенность в районе антипересечения, но она слабо проявляется.

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

Список литературы

- [1] Molecular magnets, physics and applications / Ed J. Bartolomé, F. Luis, J.F. Fernández. Springer-Verlag—Berlin—Heidelberg. (2014). 395 p.
- [2] R.R. Rakhimov, H.D. Horton, D.E. Jones, G.B. Loutts, H.R. Ries. Chem. Phys. Lett. 319. 639 (2000).
- [3] B.Z. Malkin, M.V. Vanyunin, B. Barbara, S. Bertaina. J. All. Comp. 451, 473 (2008).
- [4] G.S. Shakurov, M.V. Vanyunin, B.Z. Malkin, B. Barbara, R.Yu. Abdulsabirov, S.L. Korableva. Appl. Magn. Res. 28, 251 (2005).
- [5] K.M. Salikhov, C.H. Bock, D. Stehlik. Appl. Magn. Res. 1, 195 (1990).