

Продольный отклик спиновой системы металла на модулированное насыщение ЭПР при произвольных частотах модуляции и расстройках насыщающего поля

© Н.П. Фокина, М.О. Элизбарашвили, В.А. Ацаркин*, В.В. Демидов*

Тбилисский государственный университет,
380028 Тбилиси, Грузия

* Институт радиотехники и электроники Российской академии наук,
125009 Москва, Россия

E-mail: n_fokina@caucasus.net

(Поступила в Редакцию 3 апреля 2003 г.)

Развита теория продольного (по отношению к внешнему магнитному полю) отклика совокупной спиновой системы локализованных парамагнитных центров s и свободных носителей заряда e твердого проводника на модулированное насыщение электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). В отличие от ранее опубликованных работ рассмотрение выполнено в общем случае произвольных частот модуляции и расстройк насыщающего СВЧ-поля относительно центральной частоты ЭПР. Использован теоретический подход, основанный на выделении нормальных мод при анализе связанных колебаний спиновых намагниченностей s - и e -подсистем. Показано, что в условиях релаксационной связи между подсистемами продольный отклик, регистрируемый на частоте модуляции, может быть представлен в виде суммы откликов от нормальных мод, каждый из которых описывается универсальной формой резонансной линии, в общем случае отличающейся от лоренцевской формы, характерной для сигналов ЭПР. В предельных случаях слабой и сильной связи получены простые аналитические формулы. Приведенные результаты создают теоретическую основу для применения метода модулированного продольного отклика при измерении весьма коротких времен продольной спиновой релаксации в проводниках с парамагнитными примесями. Этот вывод подкреплен экспериментальными данными на активированных углях, содержащих стабильные свободные радикалы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Тбилисского государственного университета, Швейцарского национального научного фонда (грант 7GEPJO62429), а также гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 02-02-16219.

Ценную информацию об амплитудах и временах корреляции внутренних флуктуирующих полей в новых твердотельных материалах, таких как высокотемпературные сверхпроводники, фуллериды, манганиты с колоссальным магнетосопротивлением, можно получить с помощью измерения времен продольной T_1 и поперечной T_2 электронной спиновой релаксации. Время T_2 обычно измеряют по ширине линии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), однако неоднородное уширение часто маскирует эффект флуктуирующих полей. С другой стороны, малые значения времени продольной релаксации в упомянутых материалах (10^{-7} – 10^{-10} с) не позволяют измерять его, как это делается обычно, с помощью импульсного или стационарного насыщения ЭПР. Это затруднение было преодолено с помощью усовершенствованной методики наблюдения сигналов продольного отклика, впервые предложенной в [1–3]; в результате времена продольной релаксации в последнее время удалось измерить для ряда проводящих материалов [4–7]. Данная методика измерения T_1 [1–7] основана на регистрации напряжения, наводимого в приемной катушке (ориентированной параллельно постоянному магнитному полю). Сигнал индуцируется осциллирующей компонентой продольной спиновой намагниченности образца, которая возникает как отклик на модуляцию мощности СВЧ-поля, насыщающего ЭПР. Важно отметить, что для проведения успешного экспе-

римента достаточен весьма низкий уровень насыщения ЭПР (с фактором насыщения порядка 10^{-3} – 10^{-4}), что и делает возможным измерение очень коротких T_1 .

Во многих новых твердотельных материалах, так же как и в других проводниках с парамагнитными примесями, обычно присутствуют два сорта парамагнитных частиц („спинов“). Один из них (s) связан с локализованными парамагнитными центрами, а другой (e) — с делокализованными носителями заряда, причем обе спиновые подсистемы связаны между собой сильным обменным взаимодействием. Здесь мы имеем дело с сильно связанной системой в магнитном резонансе, когда прецессионное движение двух сортов спинов оказывает взаимозависимым („перепутанным“), что радикально влияет на резонансные частоты и декременты затухания (скорости релаксации). В связи с этим для интерпретации экспериментов по наблюдению продольного отклика в таких системах и извлечению из них информации о временах спиновой релаксации необходимо привлечение теории связанных осцилляторов.

Эта задача была частично решена в работах [8,9], где теория связанных осцилляторов использовалась для вычисления сигналов ЭПР и продольного отклика в материалах с обменно-связанными s - и e -спинами. Однако полученные в этих работах результаты справедливы лишь в ограниченном диапазоне экспериментальных условий, а именно в случае низких частот модуляции либо при

малых (близких к нулевым) расстройках насыщающего СВЧ-поля относительно резонансной частоты спинов.

С другой стороны, теория продольного отклика при произвольных частотах модуляции и расстройках была развита лишь для одного сорта спинов [1–3,10]. Поэтому встает задача обобщения результатов [8,9], полученных для двух взаимодействующих сортов спинов, на случай произвольных частот модуляции и расстроек, чему и посвящена данная работа.

Вычисление сигналов продольного отклика в релаксационно-связанной системе локализованных и делокализованных спинов

Рассмотрим спиновую систему образца (нормального проводника), содержащего локализованные s и делокализованные e спины, связанные обменным взаимодействием

$$H_{ex} = -2J \sum_{i,i'} S_{si} S_{ei'} \delta(R_i - R_{i'}), \quad (1)$$

где S_{si} — локализованный спин, занимающий узел решетки i (в данной работе мы ограничиваемся случаем $S_s = S_e = 1/2$), $S_{ei'}$ — делокализованный спин. Образец находится в постоянном магнитном поле $\mathbf{H}_0 \parallel Z$ и переменном (СВЧ) поле $2\mathbf{H}_1 \cos(\omega t) \parallel X$; s - и e -спины обладают зеемановской энергией, e -спины обладают также кинетической энергией. Взаимодействие (1) приводит как к динамическому сдвигу частоты прецессии s - и e -спинов, обусловленному молекулярным полем, так и к процессам релаксации, которые сводятся к переносу намагниченности от s -спинов к e -спинам и обратно [11,12]. В эксперименте часто встречается случай [5,6], когда динамические сдвиги частот прецессии пренебрежимо малы. В дальнейшем будем рассматривать такой случай; g -факторы s - и e -спинов будем считать для простоты равными. Тогда резонансные частоты s - и e -спинов совпадают, и связь между соответствующими намагниченностями носит чисто релаксационный характер. В результате связанное движение поперечных компонент намагниченностей s - и e -спинов при возбуждении прецессии характеризуется нормальными (модовыми) скоростями затухания (ширинами линий двух наблюдаемых в ЭПР-эксперименте сигналов). Поэтому уравнения насыщения ЭПР-модулированным СВЧ-полем целесообразно записать в терминах модовых поперечных компонент намагниченностей. Для получения этих уравнений используется та же стратегия, что и в работе [9], однако учитывается тот факт, что при достаточно большой частоте модуляции возбуждение каждой индивидуальной (s или e) спиновой системы происходит на трех частотах (основной и двух боковых).

Переходя к уравнениям Блоха–Хасегавы [11] для поперечных компонент намагниченностей s - и e -спинов к

дифференциальным уравнениям второго порядка, а связи для продольных компонент [12] оставляя в виде дифференциальных уравнений первого порядка, имеем

$$\dot{M}_s^x + \omega_0^2 M_s^x + 2\omega_\delta'' M_s^x + 2\omega_\alpha'' M_e^x = -\omega_0 \frac{g_s \mu_B}{\hbar} H^x M_s^x,$$

$$\dot{M}_e^x + \omega_0^2 M_e^x + 2\omega_\gamma'' M_e^x + 2\omega_\beta'' M_s^x = -\omega_0 \frac{g_e \mu_B}{\hbar} H^x M_e^x, \quad (2)$$

$$\dot{M}_s^z + T_s^{-1} M_s^z - T_{es}^{-1} M_e^z = \frac{M_s^0}{T_{sL}} - \frac{g_s \mu_B}{\hbar} H^x M_s^y,$$

$$\dot{M}_e^z + T_e^{-1} M_e^z - T_{se}^{-1} M_s^z = \frac{M_e^0}{T_{eL}} - \frac{g_e \mu_B}{\hbar} H^x M_e^y. \quad (3)$$

Здесь $\omega_\delta'' = T_{se}^{-1} + T_{sL}^{-1}$, $\omega_\gamma'' = T_{es}^{-1} + T_{eL}^{-1}$, $\omega_\alpha'' = -T_{es}^{-1}$, $\omega_\beta'' = -T_{se}^{-1}$; T_{eL}^{-1} и T_{sL}^{-1} — скорости релаксации делокализованных и локализованных спинов к решетке; T_{se}^{-1} и T_{es}^{-1} — соответственно скорости релаксации Корринги и Оверхаузера, равные

$$T_{se}^{-1} = \frac{4\pi}{\hbar} (\rho J)^2 k_B T, \quad T_{es}^{-1} = \frac{8\pi c}{3\hbar} S(S+1) \rho J^2,$$

где ρ — плотность состояний электронов проводимости на уровне Ферми, J — величина обменного интеграла, S и c — спин и концентрация локализованных спинов, T — температура решетки, k_B — постоянная Больцмана. При равных g -факторах спинов T_{se} и T_{es} связаны соотношением $T_{se}/T_{es} = \chi_s/\chi_e$ [11], где χ_s и χ_e — статические восприимчивости локализованных и делокализованных спинов. Если нет других механизмов уширения ЭПР кроме указанных выше, то величина T_s^{-1} при однородном уширении ЭПР совпадает с ω_δ'' , а величина T_e^{-1} — с ω_γ'' . Отдельные обозначения для ω_δ'' и ω_γ'' введены для последующего учета неоднородного или диполь-дипольного уширения, при котором в ω_δ'' и ω_γ'' появляются изменения, а в T_s^{-1} и T_e^{-1} нет.

Допустим, что СВЧ-поле частоты $\omega \approx \omega_0$ (где ω_0 — общая резонансная частота s - и e -спинов), насыщающее ЭПР, модулируется с частотой $\Omega \ll \omega_0$.

На практике обычно модулируется мощность СВЧ-поля. Учитывая, что в этом методе аппаратура отсекает все остальные гармоники периодической функции $\sqrt{a + b \cos \Omega t}$, за исключением тех, которые имеют частоты $\omega + \Omega$ и $\omega - \Omega$, зависимость амплитуды поперечного СВЧ-поля (2) от времени может быть записана в виде

$$-\frac{g\mu_B}{\hbar} H_x(t) = 2\sqrt{a + b \cos \Omega t} \cos \omega t \approx \frac{a_0}{2} \exp(-i\omega t) + \frac{a_1}{2} \left(\exp[-i(\omega + \Omega)t] + \exp[-i(\omega - \Omega)t] \right) + \text{c.c.}, \quad (4)$$

где a_0 и a_1 — нулевой и первый коэффициенты Фурье [13] функции $\sqrt{a + b \cos \Omega t}$.

Поскольку, как видно из (4), возбуждение спиновой системы происходит на трех частотах, отклик на него

также будем искать на трех частотах

$$M_{s,e}^x = \frac{1}{2} [u_{s,e\perp}(\omega) + iv_{s,e\perp}(\omega)] \exp(-i\omega t) + \frac{1}{4} [u_{s,e\perp}(\omega + \Omega) + iv_{s,e\perp}(\omega + \Omega)] \exp[-i(\omega + \Omega)t] + \frac{1}{4} [u_{s,e\perp}(\omega - \Omega) + iv_{s,e\perp}(\omega - \Omega)] \exp[-i(\omega - \Omega)t], \quad (5)$$

где в качестве коэффициентов экспонент выступают соответствующие медленные поперечные (блховские) амплитуды $u_{s,e\perp}$, $v_{s,e\perp}$. Используя медленность этих амплитуд, выражающуюся в выполнении неравенств

$$\begin{aligned} |\dot{u}_{s,e\perp}(\omega, \omega \pm \Omega)| &\ll |\omega u_{s,e\perp}(\omega, \omega \pm \Omega)|, \\ |\dot{v}_{s,e\perp}(\omega, \omega \pm \Omega)| &\ll |\omega v_{s,e\perp}(\omega, \omega \pm \Omega)|, \end{aligned} \quad (6)$$

получаем следующие уравнения для индивидуальных (относящихся к s- и e-спинам) блховских амплитуд прецессии на частоте ω :

$$\begin{aligned} \dot{u}_{s\perp}(\omega) + \Delta v_{s\perp}(\omega) + \omega_\delta'' u_{s\perp}(\omega) + \omega_\alpha'' u_{e\perp}(\omega) &= 0, \\ \dot{v}_{s\perp}(\omega) - \Delta u_{s\perp}(\omega) + \omega_\delta'' v_{s\perp}(\omega) + \omega_\alpha'' u_{e\perp}(\omega) &= -\frac{g_s \mu_B}{\hbar} H_1 M_s^z, \\ \dot{u}_{e\perp}(\omega) + \Delta v_{e\perp}(\omega) + \omega_\gamma'' u_{e\perp}(\omega) + \omega_\beta'' u_{s\perp}(\omega) &= 0, \\ \dot{v}_{e\perp}(\omega) - \Delta u_{e\perp}(\omega) + \omega_\gamma'' v_{e\perp}(\omega) + \omega_\beta'' u_{s\perp}(\omega) &= -\frac{g_e \mu_B}{\hbar} H_1 M_e^z, \end{aligned} \quad (7)$$

где $\Delta = \omega - \omega_0$. Уравнения для поперечных блховских амплитуд на гармониках $\omega + \Omega$ и $\omega - \Omega$ следуют из (7) при замене Δ величинами $\Delta \pm \Omega$.

В отсутствие вынуждающей силы ($H_1 = 0$, $\Delta = 0$) система дифференциальных уравнений (7) распадается на две системы уравнений. Каждая из них имеет следующее секулярное уравнение:

$$(\omega'' - \omega_\delta'')(\omega'' - \omega_\gamma'') - \omega_\alpha'' \omega_\beta'' = 0, \quad (8)$$

решения которого $\omega''_{(t)}$ и $\omega''_{(-t)}$ являются нормальными скоростями затухания [14], характеризующими рассматриваемую связанную систему (в нашем случае наблюдаемые ширины линий ЭПР). Здесь t обозначает моду и принимает значения $+$ и $-$; t -мода всегда s-подобна, а $-t$ -мода e-подобна. Это означает, что при обращении в нуль динамической s-e-связи ($\omega_\alpha'' = \omega_\beta'' = 0$) нормальные затухания $\omega''_{(t)}$, $\omega''_{(-t)}$ переходят в парциальные затухания s(e)-спинов ω_δ'' , ω_γ'' соответственно. При этом значение t ($+$ или $-$) выбирается с учетом реально имеющей место подобности мод.

Перейдем теперь к нормальным блховским поперечным амплитудам аналогично [9] по формулам

$$\begin{aligned} u_{s\perp}(\omega, \omega \pm \Omega) + iv_{s\perp}(\omega, \omega \pm \Omega) &= u_{(t)}(\omega, \omega \pm \Omega) \\ &+ iv_{(t)}(\omega, \omega \pm \Omega) + k_{(-t)}^{-1} [u_{(-t)}(\omega, \omega \pm \Omega) \\ &+ iv_{(-t)}(\omega, \omega \pm \Omega)], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} u_{e\perp}(\omega, \omega \pm \Omega) + iv_{e\perp}(\omega, \omega \pm \Omega) &= k_{(t)} [u_{(t)}(\omega, \omega \pm \Omega) \\ &+ iv_{(t)}(\omega, \omega \pm \Omega)] + u_{(-t)}(\omega, \omega \pm \Omega) \\ &+ iv_{(-t)}(\omega, \omega \pm \Omega). \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь $u_{(\pm t)}$ и $v_{(\pm t)}$ относятся к модам, имеющим нормальные затухания $\omega''_{(\pm t)}$; величины $k_{(\pm t)}$, определяются выражениями [9]

$$\begin{aligned} k_{(t)} &= \frac{\omega''_{(t)} - \omega_\delta''}{\omega_\alpha''} = \frac{\omega_\beta''}{\omega''_{(t)} - \omega_\gamma''}, \\ k_{(-t)} &= \frac{\omega''_{(-t)} - \omega_\delta''}{\omega_\alpha''} = \frac{\omega_\beta''}{\omega''_{(-t)} - \omega_\gamma''}. \end{aligned} \quad (10)$$

Подставляя (9) в два первых уравнения (7), получаем расцепленные уравнения, описывающие медленную эволюцию s-подобных t -модовых поперечных блховских амплитуд,

$$\begin{aligned} \dot{u}_{(t)}(\omega) &= -\Delta v_{(t)}(\omega) - \omega''_{(t)} u_{(t)}(\omega), \\ \dot{v}_{(t)}(\omega) &= \Delta u_{(t)}(\omega) - \omega''_{(t)} v_{(t)}(\omega) - \frac{a_0}{2} \tilde{K}_{s(t)} M_s^z, \\ \dot{u}_{(t)}(\omega \pm \Omega) &= -[\Delta \pm \Omega] v_{(t)}(\omega \pm \Omega) - \omega''_{(t)} u_{(t)}(\omega \pm \Omega), \\ \dot{v}_{(t)}(\omega \pm \Omega) &= [\Delta \pm \Omega] u_{(t)}(\omega \pm \Omega) \\ &- \omega''_{(t)} v_{(t)}(\omega \pm \Omega) - a_1 \tilde{K}_{s(t)} M_s^z. \end{aligned} \quad (11)$$

Уравнения для блховских медленных амплитуд e-подобной $-t$ -моды получаются заменой в (11) $M_s^z \rightarrow M_s^z$, $\tilde{K}_{s(t)} \rightarrow \tilde{K}_{e(-t)}$, где

$$\begin{aligned} \tilde{K}_{s(t)} &= \frac{(\omega''_{(t)} - \omega_\gamma'')(1 + k_{(t)})}{\omega''_{(t)} - \omega''_{(-t)}}, \\ \tilde{K}_{e(-t)} &= \frac{(\omega''_{(-t)} - \omega_\delta'')(1 + k_{(-t)}^{-1})}{\omega''_{(-t)} - \omega''_{(t)}}. \end{aligned} \quad (12)$$

В уравнении для индивидуальной компоненты намагниченности член M_s^z , описывающий взаимодействие намагниченности с поперечным переменным полем, записывается с учетом (4), (5) и (9); тогда указанное уравнение имеет вид

$$\begin{aligned} M_s^z + \frac{M_s^z}{T_s} - \frac{M_e^z}{T_{es}} &= \frac{M_s^0}{\tau_s} + \left(\frac{a_0}{2} + a_1 \cos \Omega t \right) [v_{(t)} + k_{(-t)}^{-1} v_{(t)}] \\ &+ \frac{a_0}{4} \cos \Omega t [v_{(t)}(\omega + \Omega) + v_{(t)}(\omega - \Omega) \\ &+ k_{(-t)}^{-1} [v_{(-t)}(\omega + \Omega) + v_{(-t)}(\omega - \Omega)]] \\ &- \frac{a_0}{4} \sin \Omega t [u_{(t)}(\omega + \Omega) - u_{(t)}(\omega - \Omega) \\ &+ k_{(-t)}^{-1} [u_{(-t)}(\omega + \Omega) - u_{(-t)}(\omega - \Omega)]]. \end{aligned} \quad (13)$$

Примем во внимание, что s -спины могут испытывать и другие виды уширения кроме уже учтенных. Это может быть диполь-дипольное (dd) взаимодействие s -спинов. Если все s -спины имеют одинаковую резонансную частоту, секулярная часть dd -взаимодействия обуславливает однородное уширение ЭПР, в отсутствие обменного сужения зависящее только от констант секулярной части dd -взаимодействия. Кроме того, возможно наличие неоднородного уширения s -спинов. Оно может быть вызвано дефектами решетки, микроскопическими вариациями ориентаций кристаллических осей, сверхтонкими взаимодействиями с окружающими магнитными ядрами и другими причинами. Влияние разброса резонансных частот s -спинов, обусловленного этими эффектами, на ЭПР в металлах было последовательно учтено в работе [15], где каждому s -спину была приписана своя резонансная частота, а в кинетических уравнениях наряду с намагнитченностью e -спинов в качестве динамической переменной выступала спектральная плотность намагнитченности s -спинов. При вычислении сигнала ЭПР происходило интегрирование по всем резонансным частотам s -спинов. Однако при наличии неоднородного уширения возможна ситуация, когда взаимные перевороты („флипп-флопы“) s -спинов с разными резонансными частотами, вызванные секулярной частью их dd -взаимодействия, приводят к так называемой быстрой спектральной диффузии [16] внутри неоднородно уширенной линии ЭПР. Такая ситуация осуществляется, когда спектральная диффузия успевает охватить всю неоднородно уширенную линию ЭПР за время, меньшее всех времен релаксации в рассматриваемой системе. Тогда неоднородно уширенная линия эффективно ведет себя как однородная с резонансной частотой центра тяжести линии. Ее ширина в отсутствие механизмов сужения включает в себя вклад секулярного dd -взаимодействия и вклад так называемого резервуара локальных полей [16,17].

Поставим своей целью учесть dd -взаимодействие s -спинов в металлах в двух случаях: а) когда оно является источником однородного уширения ЭПР; б) когда оно обуславливает быструю спектральную диффузию в неоднородно уширенной линии ЭПР. Обозначим вклад одного из этих дополнительных источников в ширину s -спинов при отсутствии в образце e -спинов через δ_s^0 . Учтем теперь то обстоятельство, что, как было показано в [9,11,15], достаточно эффективная s – e -связь в металлах может привести к тому, что вклад в ширину от дополнительных источников уширения может оказаться равным не затравочной ширине δ_s^0 , а некоторой эффективной величине δ^* . На данном этапе имеется возможность указать величину эффективного вклада δ^* только в двух предельных случаях s – e -связи. Если s – e -связь слабая (условие $T_{se}^{-1} \ll \delta_s^0$), эффективная добавка $\delta^* \approx \delta_s^0$. Если же s – e -связь сильная ($T_{se}^{-1} \gg \delta_s^0$), то $\delta^* \approx (\delta_s^0)^2 / T_{se}^{-1}$. В [9,11,15] такие соотношения приведены для неоднородного уширения ЭПР; однако, поскольку речь идет о весьма общем эффекте обменного сужения, их можно применить и в случае, когда δ_s^0

представляет собой однородную ширину ЭПР, обусловленную секулярной частью dd -взаимодействия. Таким образом, для учета указанных дополнительных источников уширения далее к парциальной ширине s -спинов [11] $T_{se}^{-1} + T_{sL}^{-1}$ во всех величинах, относящихся к их движению в поперечной плоскости, добавляем величину δ^* . Все величины такого типа снабжены индексом $(\pm t)$, и парциальная ширина s -спинов в соответствующих выражениях далее принимается равной

$$\omega_\delta'' = T_{se}^{-1} + T_{sL}^{-1} + \delta^*,$$

причем в общем случае произвольной s – e -связи δ^* имеет величину, промежуточную между δ_s^0 и $(\delta_s^0)^2 / T_{se}^{-1}$.

Дифференцируя уравнение (13) еще два раза с использованием (7), заменяя в полученном уравнении третьего порядка медленные амплитуды их стационарными значениями и предполагая, что решение полученного уравнения может быть представлено в виде суммы стационарного значения (без модуляции) и малой добавки $m_{sz}(t)$ (обусловленной модуляцией), для описания эволюции последней в случае слабого насыщения ЭПР (фактор насыщения гораздо меньше единицы) получаем уравнение ¹

$$\begin{aligned} & \ddot{m}_{sz} + (T_s^{-1} + 2\omega_\delta'') \dot{m}_{sz} \\ & + [2T_s^{-1}\omega_\delta'' + \omega_\delta''^2 + 3T_{se}^{-1}T_{es}^{-1} + \Delta^2] m_{sz} \\ & + [T_s^{-1}(\omega_\delta''^2 + \Delta^2) + T_{se}^{-1}T_{es}^{-1}(T_s^{-1} + \omega_\delta'' + \omega_\gamma'')] m_{sz} \\ & - 3T_{es}^{-1}\dot{m}_{ez} - T_{es}^{-1}[2T_e^{-1} + 3\omega_\delta'' + \omega_\gamma''] \dot{m}_{ez} \\ & - T_{es}^{-1}[T_e^{-1}(\omega_\delta'' + \omega_\gamma'') + \omega_\delta''^2 + \Delta^2 + T_{se}^{-1}T_{es}^{-1}] m_{ez} \\ & = -a_0 a_1 \tilde{K}_{s(t)} M_s^0 \left\{ \left[\omega_\delta'' - \frac{\omega_{(t)}''}{2} \frac{\Omega^2}{(\omega_{(t)}'')^2 + \Delta^2} \right. \right. \\ & \left. \left. + k_{(-t)}^{-1} T_{se}^{-1} \right] \cos \Omega t + \Omega \left[\frac{3}{2} - \frac{\Delta^2}{(\omega_{(t)}'')^2 + \Delta^2} \right] \sin \Omega t \right\} \\ & - a_0 a_1 k_{(-t)}^{-1} \tilde{K}_{e(-t)} M_e^0 \left\{ \left[\omega_\delta'' - \frac{\omega_{(-t)}''}{2} \frac{\Omega^2}{(\omega_{(-t)}'')^2 + \Delta^2} \right. \right. \\ & \left. \left. + k_{(t)}^{-1} T_{se}^{-1} \right] \cos \Omega t - \Omega \left[\frac{3}{2} - \frac{\Delta^2}{(\omega_{(-t)}'')^2 + \Delta^2} \right] \sin \Omega t \right\}. \quad (14) \end{aligned}$$

¹ Отметим, что в [8,9] уравнения Блоха–Хасегавы записывались только на частоте ω , что справедливо тогда, когда гармоники $\omega + \Omega$ и $\omega - \Omega$ сливаются с основным резонансом, т.е. когда частота модуляции гораздо меньше всех затуханий. Кроме того, для вычисления сигнала продольного отклика использовались уравнения для $m_{sz}(t)$ и $m_{ez}(t)$ второго порядка, где были произведены те же замены, что и в данной работе в уравнении третьего порядка. В результате в левой части уравнений второго порядка не фигурировали расстройку, а также оказался неучтенным ряд эффектов, связанных с нерезонансным насыщением ЭПР.

Соответствующее уравнение для e -спинов следует из (14) при замене $k_{(t)} \leftrightarrow k_{(-t)}^{-1}$, а также при замене индексов остальных величин: $s \leftrightarrow e$, $(t) \leftrightarrow (-t)$, $\delta \leftrightarrow \gamma$. Сумму решений системы уравнений, состоящей из (14) и уравнения для $m_{ez}(t)$, в соответствии с обозначением работ [4–7]

$$m_{sz} + m_{ez} = (u_s + u_e) \cos \Omega t + (v_s + v_e) \sin \Omega t$$

представим в виде

$$m_{sz} + m_{ez} = \frac{1}{2} \{ (u + iv) \exp(-i\Omega t) + (u - iv) \exp(i\Omega t) \}, \quad (15)$$

где $u = u_s + u_e$ и $v = v_s + v_e$ — амплитуды медленного движения полной продольной намагниченности в фазе с модуляцией (синфазная компонента) и со сдвигом на $\pi/2$ по отношению к модуляции (квадратурная компонента). Напряжение, регистрируемое на концах продольной катушки, также имеет две сдвинутые по фазе компоненты $U = Au\Omega$ и $V = Av\Omega$, где A — аппаратный фактор. Решая (14) вместе с дополняющим уравнением для $m_{ez}(t)$, получаем следующее выражение для этого напряжения в комплексной форме:

$$\begin{aligned} U + iV &= -A\Omega \pi a_0 a_1 M_s^0 K_{s(t)} \\ &\times \frac{\Omega + i(\omega''_{(-t)} - k_{(t)} \delta^* / (1 + k_{(t)}))}{\Omega + i\omega''_{(-L)}} \\ &\times f(\Omega, \Delta, \omega''_{(t)}, \omega''_{(L)}) g_{(t)}(\omega - \omega_0) \\ &- A\Omega \pi a_0 a_1 M_e^0 K_{e(-t)} \frac{\Omega + i(\omega''_{(t)} - \delta^* / (1 + k_{(-t)}^{-1}))}{\Omega + i\omega''_{(L)}} \\ &\times f(\Omega, \Delta, \omega''_{(-t)}, \omega''_{(-L)}) g_{(-t)}(\omega - \omega_0), \quad (16) \end{aligned}$$

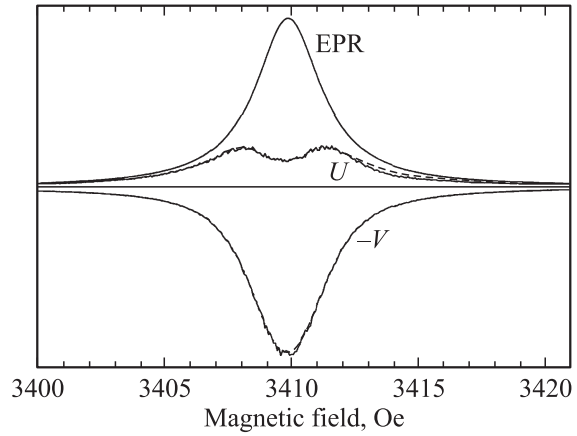
где $K_{s(t)} = \tilde{K}_{s(t)}(1 + k_{(t)})$, $K_{e(-t)} = \tilde{K}_{e(-t)}(1 + k_{(-t)}^{-1})$;

$$g_{(\pm t)}(\omega - \omega_0) = \frac{\omega''_{(\pm t)}}{\pi} \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \omega''_{(\pm t)}^2} \quad -$$

модовые формы линий ЭПР. Величины $\omega''_{(\pm L)}$ и $k_{(\pm L)}$ получаются из величин $\omega''_{(\pm t)}$ и $k_{(\pm t)}$ при замене $\delta^* \rightarrow 0$, а функции $f(\Omega, \Delta, \omega''_{(t)}, \omega''_{(L)})$, впервые введенные в [2,3] для одного сорта спинов, имеют вид

$$\begin{aligned} f(\Omega, \Delta, \omega''_{(t)}, \omega''_{(L)}) &= \\ &= \frac{\omega''_{(t)} \left(1 - \frac{i\Omega}{2\omega''_{(t)}} \right) \left[\Omega + i\omega''_{(t)} \left(1 + \frac{\Delta^2}{(\omega''_{(t)})^2} \right) \right]}{(\Omega + i\omega''_{(L)})(\Omega + \Delta + i\omega''_{(t)})(\Omega - \Delta + i\omega''_{(t)})}. \quad (17) \end{aligned}$$

При малых расстройках и/или малых частотах модуляции СВЧ-поля результаты данной работы и [9] совпадают.



Синфазный U и квадратурный $-V$ сигналы продольного отклика от одной из компонент спектра ЭПР поверхностных свободных радикалов в обугленной древесине, полученные при комнатной температуре в бескислородной атмосфере при частоте модуляции 10^7 rad/s. Верхняя кривая — сигнал ЭПР поглощения (в произвольных единицах). Штриховые кривые — расчет по формулам работ [2,3].

Если s – e -связи нет, то выражение (16) переходит в сумму индивидуальных комплексных сигналов продольного отклика от s - и e -спинов, причем каждый индивидуальный отклик совпадает с полученными в [2,3] для одного сорта спинов (при соответствующем переобозначении входящих в (16), (17) декрементов затуханий в терминах времен T_1 и T_2). Как видно из (16), (17), зависимость модовых сигналов продольного отклика от ω не совпадает с формами соответствующих линий ЭПР (так же, как частотная зависимость индивидуальных откликов не совпадает с формой линии индивидуальных сигналов ЭПР).

Пример искажения формы сигнала продольного отклика в условиях, когда частота модуляции сопоставима со скоростями релаксации и расстройками СВЧ-накачки относительно центра линии ЭПР, показан на рисунке. Эксперимент проводился на приготовленных по специальной технологии образцах обугленной древесины (активированный уголь), содержащих стабильные поверхностные свободные радикалы с линией ЭПР, ширина которой весьма чувствительна к содержанию кислорода в окружающей среде [18]. Частотная модуляция СВЧ-мощности (диапазон длин волн 3.2 см) составляла $\Omega = 10^7$ rad/s. На рисунке показаны синфазная и квадратурная компоненты продольного отклика (сигнал V для удобства отложен со знаком минус), а также линия ЭПР поглощения (в произвольных единицах), имеющая лоренцеву форму с полушириной 1.6 Oe. (Заметим, что спектр ЭПР в этом материале состоит из двух линий, которые соответствуют парамагнитным центрам, занимающим физически разные участки поверхности угля; сигналы от второй линии не показаны, чтобы не усложнять рисунок). Видно, что форма сигналов продольного отклика в функции от расстройки отличается от формы линии ЭПР поглощения; это отличие особенно заметно

для сигнала U , в центре которого образуется провал. Штриховые линии представляют собой теоретические подгонки сигналов U и V по формулам работ [2,3] с параметрами $T_1 = 2.2 \cdot 10^{-7}$ s, $T_2 = 7 \cdot 10^{-8}$ s. Видно, что они хорошо согласуются с экспериментом. Отсюда следует, что наличие электронов проводимости в этих углях не влияет на сигналы продольного отклика.

Для целей практического использования модуляционной методики в металлах с парамагнитными примесями целесообразно рассмотреть предельные случаи s–e-связи.

Допустим, что в релаксационно-связанной системе s–e-спинов имеет место ситуация, характеризуемая большой по сравнению с единицей величиной параметра связанности (определение этого параметра для случая, когда осцилляторы связаны по резонансным частотам, см. в [14]). В нашем же случае релаксационно-связанных осцилляторов параметр связанности был определен в [8,9] как отношение величин, характеризующих связь двух сортов спинов, к разности их парциальных затуханий

$$\sigma = \frac{T_{se}^{-1} + T_{es}^{-1}}{|\delta^* + T_{sL}^{-1} - T_{eL}^{-1}|}. \quad (18)$$

Если связанность сильная, т.е. $\sigma \gg 1$ (в другой терминологии, если имеет место сильное релаксационное узкое горло (РУГ) [11]), то нормальные затухания поперечных компонент намагниченностей приближенно равны

$$\begin{aligned} \omega''_{(t=+)} &\approx T_{se}^{-1} + T_{es}^{-1} + \frac{\chi_e T_{sL}^{-1} + \chi_s T_{eL}^{-1}}{\chi_s + \chi_e} + \frac{\chi_e}{\chi_s + \chi_e} \delta^*, \\ \omega''_{(t=-)} &\approx \frac{\chi_s T_{sL}^{-1} + \chi_e T_{eL}^{-1}}{\chi_s + \chi_e} + \frac{\chi_s}{\chi_s + \chi_e} \delta_s^0. \end{aligned} \quad (19)$$

Величина δ^* , фигурирующая в нормальном затухании s-подобной моды, как отмечалось выше, эффективно описывает дополнительное уширение. Независимо от того, является ли это дополнительное уширение неоднородным в пределе быстрой спектральной диффузии или имеет диполь-дипольную природу, величина δ^* , как показано в Приложении к работе [9], при соотношении $T_{se}^{-1} \gg \delta_s^0$ равна $\delta^* = (\delta_s^0)^2 / T_{se}^{-1}$ (это равенство отражает эффект обменного сужения, имеющий место при сильной связанности [6,15]). Сигнал продольного отклика в случае сильного РУГ обуславливается только узкими и усиленными s-e-связью модами поперечных и продольных блоховских амплитуд. При этом, если выполняются неравенства $T_{es}^{-1} + T_{eL}^{-1} < T_{se}^{-1} + T_{sL}^{-1} + \delta^*$ и $\delta^* \ll T_{es}^{-1}, T_{se}^{-1}$, в случае сильного РУГ в сигнале продольного отклика имеет место объединение намагниченностей s- и e-спинов

$$\begin{aligned} U + iV &\approx -A\Omega a_0 a_1 \pi (M_s^0 + M_e^0) \\ &\times f(\Omega, \Delta, \omega''_{(t=+)}, \omega''_{(t=-)}) g_{(t=+)}(\omega - \omega_0). \end{aligned} \quad (20)$$

В случае слабой связанности $\sigma \ll 1$. Тогда, предполагая, что $T_{es}^{-1} + T_{eL}^{-1} < T_{se}^{-1} + T_{sL}^{-1} + \delta_s^0$, имеем для нормальных поперечных затуханий выражения

$$\begin{aligned} \omega''_{(t=+)} &\approx T_{se}^{-1} + T_{sL}^{-1} + \delta_s^0 + \frac{\sigma}{4} (T_{es}^{-1} + T_{se}^{-1}), \\ \omega''_{(t=-)} &\approx T_{es}^{-1} + T_{eL}^{-1} - \frac{\sigma}{4} (T_{es}^{-1} + T_{se}^{-1}) \end{aligned} \quad (21)$$

(нормальные продольные затухания $\omega''_{(\pm L)}$ получаются из (21), если положить в последних $\delta_s^0 = 0$). В случае слабой связанности эффекта обменного сужения нет [6,9,15]. Комплексный сигнал продольного отклика при слабой связанности приближенно равен

$$\begin{aligned} U + iV &\approx A\Omega a_0 a_1 M_s^0 \left(1 + \frac{\chi_s + \chi_e}{\chi_s} \frac{\sigma}{4}\right)^2 f(\Omega, \Delta, \omega''_{(t)}, \omega''_{(L)}) \\ &\times g_{(t)}(\omega - \omega_0) + A\Omega a_0 a_1 M_e^0 \left(1 - \frac{\chi_s + \chi_e}{\chi_e} \frac{\sigma}{4}\right)^2 \\ &\times f(\Omega, \Delta, \omega''_{(t)}, \omega''_{(L)}) g_{(t)}(\omega - \omega_0). \end{aligned} \quad (22)$$

Возможна ситуация, когда $T_{eL}^{-1} \gg T_{es}^{-1}$. Тогда e-спины настолько быстро релаксируют к решетке, что их намагниченность в любой момент времени не отличается от своего равновесного значения, т.е. имеет место изотермический предел. При этом эволюционируют только s-спины со своими парциальными затуханиями [12]. В этом случае сигнал продольного отклика определяется первым членом (22) с $\sigma = 0$.

В тех случаях, когда сигнал продольного отклика описывается одним слагаемым (изотермический случай; сильное РУГ), функция $f(\Omega, \Delta, \omega''_{(t)}, \omega''_{(L)})$ имеет вид

$$\begin{aligned} f(\Omega, \Delta, T_{1\text{eff}}, T_{2\text{eff}}) &= \frac{T_{2\text{eff}}^{-1} \left(1 - \frac{i\Omega T_{2\text{eff}}}{2}\right) \left[\Omega + iT_{2\text{eff}}^{-1} (1 + \Delta^2 (T_{2\text{eff}})^2)\right]}{(\Omega + iT_{1\text{eff}}^{-1}) \left[(\Omega + iT_{2\text{eff}}^{-1})^2 - \Delta^2\right]}, \end{aligned} \quad (23)$$

где для изотермического случая эффективные скорости продольной и поперечной релаксации приближенно равны $T_{1\text{eff}}^{-1} = T_{se}^{-1} + T_{sL}^{-1}$, $T_{2\text{eff}}^{-1} = T_{se}^{-1} + T_{sL}^{-1} + \delta_s^0$; а для случая сильного РУГ $T_{2\text{eff}}^{-1} = \omega''_{-}$, $T_{1\text{eff}}^{-1} = \omega''_{+}|_{\delta^*=0}$. Отметим, что в случае больших расстройек и частот модуляции насыщающего СВЧ-поля анализ сложной формы сигналов U и V позволяет одновременно и независимо определять $T_{1\text{eff}}$ и $T_{2\text{eff}}$; примером может служить рисунок, соответствующий изотермическому пределу при слабой s–e-связи. При промежуточной связи, когда выражение для продольного отклика (16) содержит два слагаемых, измерение релаксационных характеристик связанной системы s- и e-спинов можно проводить путем компьютерной подгонки, в качестве подгоночных параметров будут выступать $\omega''_{(\pm t)}$, $\omega''_{(\pm L)}$.

Итак, в настоящей работе получено выражение для комплексного сигнала продольного отклика спиновой системы металла, содержащего как локализованные s , так и делокализованные e спины, справедливое при произвольных расстройках Δ и частотах модуляции Ω насыщающего СВЧ-поля. В двух предельных случаях степени связанности s - и e -спинов (изотермическом и сильном РУГ) сигнал продольного отклика удалось записать с помощью той же функции $f(\Omega, \Delta, T_{\text{1eff}}^{-1}, T_{\text{2eff}}^{-1})$, которая ранее использовалась для описания продольного отклика в системах с одним сортом спинов [2,3], но с различными в этих предельных случаях эффективными скоростями релаксации T_{1eff}^{-1} и T_{2eff}^{-1} , которые выражаются через микроскопические параметры материала. Сигналы ЭПР и продольного отклика, полученные в экспериментах на поверхностных свободных радикалах в активированных углях, хорошо согласуются с теорией в случае слабой связанности парамагнитных центров с электронами проводимости. При произвольной степени связанности сигнал продольного отклика представлен в виде суммы двух слагаемых, каждое из которых включает в себя ту же функцию f . В одном случае она содержит зависимость от величин Ω , Δ , $\omega''_{(t)}$, $\omega''_{(L)}$, а в другом — от Ω , Δ , $\omega''_{(-t)}$, $\omega''_{(-L)}$. Определение величин $\omega''_{(\pm t)}$ и $\omega''_{(\pm L)}$, характеризующих затухание модовых поперечных и продольных компонент намагниченностей, возможно с помощью компьютерной подгонки экспериментальных данных по полученным формулам. Задача облегчается тем, что величины синфазного U и квадратурного V сигналов продольного отклика должны описываться одинаковыми наборами параметров. Кроме того, параметры $\omega''_{(\pm t)}$ могут независимо определяться как ширины двух модовых линий, получаемых при разложении экспериментального сигнала поглощения ЭПР на два лоренциана [5,6].

Таким образом, развитая теория может служить основой усовершенствованной методики измерения весьма коротких времен электронной спиновой релаксации в металлах, а при соответствующем обобщении в любых твердотельных материалах, содержащих несколько сортов обменно-связанных парамагнитных частиц.

Список литературы

- [1] J. Herve, J. Pescia. *Comp. Rend. (Paris)* **251**, 665 (1960).
- [2] J. Herve. In: *Paramagnetic Resonance. Proc. 1st Int. Conf.* / Ed. W. Low. Academic Press, N. Y. (1963). P. 689–697.
- [3] J. Pescia. *Annal. de Phys. (Paris)* **10**, 389 (1965).
- [4] В.А. Ацаркин, Г.А. Васнева, В.В. Демидов. *ЖЭТФ* **108**, 3, 927 (1995); *Phys. Rev. B* **52**, 1290 (1995).
- [5] V.A. Atsarkin, V.V. Demidov, G.A. Vasneva. *Phys. Rev. B* **56**, 15, 9448 (1997).
- [6] В.А. Ацаркин, В.В. Демидов. *ЖЭТФ* **113**, 3, 1048 (1998).
- [7] V.A. Atsarkin, V.V. Demidov, G.A. Vasneva, V.K. Conder. *Phys. Rev. B* **63**, 092405 (2001).
- [8] N.P. Fokina, K.O. Khutsishvili. *Appl. Magn. Res.* **17**, 503 (1999).
- [9] Н.П. Фокина, К.О. Хуцишвили. *ЖЭТФ* **123**, 1, 98 (2003).

- [10] G. Ablart, J. Pescia. *Phys. Rev. B* **22**, 3, 1150 (1980).
- [11] S.E. Barnes. *Adv. Phys.* **30**, 6, 801 (1981).
- [12] M.B. Walker. *Phys. Rev.* **7**, 7, 2920 (1973).
- [13] И.Н. Бронштейн, К.А. Семендяев. *Справочник по математике*. Наука, М. (1981). С. 559.
- [14] В.В. Мигулин, В.И. Медведев, Е.Р. Мустель, В.Н. Парыгин. *Основы теории колебаний*. Наука, М. (1978). С. 245.
- [15] Л.Р. Тагиров, К.Ф. Трутнев. *ЖЭТФ* **86**, 3, 1092 (1984).
- [16] Л.Л. Буишвили, М.Д. Звиададзе, Г.Р. Хуцишвили. *ЖЭТФ* **56**, 1, 290 (1969).
- [17] В.А. Ацаркин. *ЖЭТФ* **56**, 3, 769 (1970).
- [18] V.A. Atsarkin, V.V. Demidov, G.A. Vasneva, F.S. Dzheparov, P.J. Ceroke, B.M. Odintsov, R.B. Clarkson. *J. Magn. Res.* **149**, 85 (2001).