ЭЛЕКТРОННАЯ СПИН-СПИНОВАЯ ФАЗОВАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ТВЕРДЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ

В.В.Поморцев

Рассмотрено влияние спин-спиновых переходов в магнитно-разбавленной спиновой системе с неоднородно-уширенной линией ЭПР на спад сигнала ЭСЭ. Показано, что спин-спиновые переходы наиболее эффективны для спинов, расстояния между которыми превышает величину $r_0 = n^{-1/3}$, где n — концентрация спинов. Сделан вывод о некоррелированном характере эволюции магнитных локальных полей на резонансных спинах, возбуждаемых СВЧ импульсами. Предложена модель электронной фазовой спин-спиновой релаксации, пренебрегающая эффектами корреляции локальных магнитных полей. Квантовомеханическое решение задачи во втором порядке теории возмущений по кросс-релаксационным взаимодействиям приводит к экспоненциальному спаду для сигнала электронного спинового эха.

1. Распространенным способом исследования фазовой релаксации в магнитно-разведенных спиновых системах с неоднородно-уширенными линиями ЭПР является метод электронного спинового эха (ЭСЭ) [1]. В литературе по ЭСЭ спины системы делят на две группы A и B. В группу A входят спины, непосредственно возбуждаемые микроволновым полем, в группу B — остальные. Флуктуации z-компонент локальных магнитных полей на спинах A приводят к необратимой расфазировке прецессирующих магнитных моментов, что в свою очередь приводит к ослаблению сигнала ЭСЭ. Причиной флуктуаций магнитных полей могут быть спин-решеточные и спин-спиновые переходы соседних со спином A парамагнитных центров или магнитных ядер решетки [2,3]. В первом случае фазовая релаксация происходит за счет модуляции секулярной части гамильтониана диполь-дипольных взаимодействий

$$\sum_B \alpha_{AB} S_A^z S_B^z$$

спин-решеточными переходами нерезонансных спинов — спинов B. Этот случай достаточно основательно изучен как теоретически [4–7], так и экспериментально [1,8].

В работе [9] применительно к ЭСЭ учтена характерная черта спин-спиновых переходов в магнитно-разбавленных системах, заключающаяся в наличии в таких системах распределения вероятностей флип-флоп переходов [10], обусловленного различными реализациями пространственного расположения спинов. Однако флуктуации магнитного поля, создаваемого спином B, аппроксимировались в этой работе моделью мгновенных перескоков между двумя состояниями, что не позволяет учесть эффекты запаздывания, существенные для многоспиновых задач. Действительно, скорость спада сигнала ЭСЭ определяется скоростью расфазировки поперечных компонент спинов A. С другой стороны, модель мгновенных перескоков включает в себя предположение о мгновенном исчезновении фазовой когерентности в системе спинов B. Поскольку A и B спины отличаются друг от друга лишь резонансными частотами, такая несамосогласованность требует обоснования.

Инерциальность спин-спиновых переходов учтена в работе [11], в которой спад сигнала ЭСЭ выражен через корреляционную функцию оператора кросс-релаксационных взаимодействий. Эта функция определяет временну́ю эволюцию магнитного локального поля, создаваемого спинами B на спинах A. К сожалению, надежного расчета этой функции к настоящему времени не существует. Построение теории спиновой фазовой релаксации невозможно без понимания механизма элементарного акта флип-флопа в многочастичной магнитно-разбавленной системе. Недостаточное понимание этого механизма является также препятствием к созданию последовательной микроскопической теории кросс-релаксации и поглощения высокочастотной энергии в низкоконцентрированных спиновых системах с неоднородно-уширенными линиями ЭПР.

В работе [11] рассмотрены случай больших времен корреляции (спины B — ядерные спины решетки при низкой концентрации) и случай малых времен корреляции (обратное время корреляции превышает разброс ларморовских частот спинов B), что может иметь место для ситуации, когда спинами B являются парамагнитные ионы с относительно узкими линиями ЭПР [12]. Практически более важен случай одинаковой природы сортов парамагнитных центров A и B. В настоящей работе рассматривается модель, отражающая существенные черты фазовой спин-спиновой релаксации в магнитно-разведенной системе парамагнитных центров с широкой линией ЭПР.

2. Для обоснования рассматриваемой ниже модели существенным является вопрос о взаимном пространственном расположении спинов, участвующих в эффективных спин-спиновых переходах. Во втором порядке теории возмущений в пренебрежении угловой зависимостью диполь-дипольных взаимодействий вероятность флип-флопа спинов $S_j = 1/2$ и $S_k = 1/2$ определяется выражением [13]

$$w_{jk} = \frac{\pi}{8} \frac{\hbar^2 \gamma^4}{r_{jk}^6} \varphi(\Delta_{jk}). \tag{1}$$

Здесь Δ_{jk} — разность резонансных частот спинов S_j и S_k, $\varphi(\Delta_{jk})$ — плотность состояний, γ — гиромагнитное отношение, r_{jk} — расстояние между узлами j и k.

Суммарная скорость изменения поляризации сигнала S_j равна

$$W_j = \sum_k w_{jk}. \tag{2}$$

Разбавленная система характеризуется распределением по величинам W_j вследствие различных возможностей пространственного расположения спинов, плотность которого, согласно методу Маркова, примененному к подобным задачам в работе Андерсона [10], имеет вид

$$P(W_j) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty dt e^{-n(K_1^c + K_2^c)} \cos[tW_j - n(K_1^s + K_2^s)] \qquad (3).$$

Функции

$$K_1^c(t) = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} g(\Delta) d\Delta \int_0^{r_0} r^2 dr (1 - \cos t w_{jk}), \qquad (4а)$$

$$K_1^s(t) = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta g(\Delta) \int_0^{r_0} r^2 dr \sin t w_{jk} \qquad (4б)$$

соответствуют вкладу парамагнитных центров, расположенных друг от друга на расстояниях, не превышающих $r_0 = n^{-1/3}$ (ближние спины).

Функции

$$K_2^c(t) = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta g(\Delta) \int_{r_0}^{\infty} r^2 dr (1 - \cos t w_{jk}), \qquad (5а)$$

$$K_2^s(t) = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta g(\Delta) \int_{r_0}^{\infty} r^2 dr \sin t w_{jk} \qquad (5б)$$

соответствуют вкладу в выражение (3) от дальних спинов, расстояние между которыми превышает r_0. Здесь $g(\Delta)$ — функция формы линии ЭПР, n — концентрация парамагнитных центров.

При помощи подстановки

$$y = \hbar\gamma^2 \sqrt{\frac{\pi t}{8} \varphi(\Delta)} \frac{1}{r^3}$$

для прямоугольного вида функции распределения $g(\Delta)$ с шириной σ и функции плотности состояний вида

$$\varphi(\Delta) = \frac{\tau}{2} \exp(-\dot{\tau}|\Delta|)$$

представим выражения (4а)–(5б) следующим образом:

$$K_1^c = \frac{8\pi}{3} \frac{r_0^3}{\tau\sigma} \int_{a\varepsilon}^{a} dy J_1^c(y), \qquad (6а)$$

$$K_1^s = \frac{8\pi}{3} \frac{r_0^3}{\tau\sigma} \int_{a\varepsilon}^{a} dy J_1^s(y), \qquad (6б)$$

$$K_2^c = \frac{8\pi}{3}\frac{r_0^3}{\tau\sigma}\int_{a\varepsilon}^{a} dy J_2^c(y), \tag{7а}$$

$$K_2^s = \frac{8\pi}{3}\frac{r_0^3}{\tau\sigma}\int_{a\varepsilon}^{a} dy J_2^s(y). \tag{7б}$$

Здесь

$$J_1^c(y) = \int_y^\infty dz \frac{(1-\cos z^2)}{z^2}, \qquad J_2^c(y) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} - J_1^c(y),$$

$$J_1^s(y) = \int_y^\infty dz \frac{\sin z^2}{z^2}, \qquad J_2^s(y) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} - J_1^s(y),$$

$$a = \frac{\hbar\gamma^2}{4r_0^3}\sqrt{\pi t\tau}, \qquad \varepsilon = e^{-\frac{\tau\sigma}{2}}.$$

Предполагая, что выполняется условие $\tau\sigma \gg 1$, и опуская члены порядка $(\tau\sigma)^{-1}$ по сравнению с единицей, получим из (3), (6а)–(7б) после некоторых преобразований

$$P(W) = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty dt e^{-[L_\delta^s(t)+L_g^s(t)]}\cos\left\{tW - \left[L_\delta^c(t) + L_g^c(t)\right]\right\}, \tag{8}$$

где функции

$$L_\delta^s(t) = \sqrt{2}\pi^{3/2}\frac{8}{3}\frac{a}{\tau\sigma}\left[\frac{1}{2} - S(\sqrt{\frac{2}{\pi}}a)\right] = \sqrt{2}\pi^{3/2}\frac{4}{3}\frac{a}{\tau\sigma} - L_g^s,$$

$$L_\delta^c(t) = \sqrt{2}\pi^{3/2}\frac{8}{3}\frac{a}{\tau\sigma}\left[\frac{1}{2} - C\left(\sqrt{\frac{2}{\pi}}a\right)\right] = \sqrt{2}\pi^{3/2}\frac{4}{3}\frac{a}{\tau\sigma} - L_g^c$$

соответствуют спинам, расстояния между которыми не превышает r_0. Здесь

$$S(z) = \int_0^z \sin\frac{\pi}{2}y^2 dy, \qquad C(z) = \int_0^z \cos\frac{\pi}{2}y^2 dy.$$

Для времен, удовлетворяющих условию

$$\sqrt{\frac{2}{\pi}}a(t) \geqslant 5, \tag{9}$$

можно положить

$$S\left(\sqrt{\frac{2}{\pi}}a\right) = C\left(\sqrt{\frac{2}{\pi}}a\right) \simeq \frac{1}{2},$$

и следовательно, при больших временах ближние спины не вносят вклада в выражение (8). При малых временах, удовлетворяющих условию

$$\sqrt{\frac{2}{\pi}}a(t) \leqslant 5, \qquad (10)$$

выполняются соотношения

$$L^s_\delta(t) \ll 1, \quad L^s_g \ll 1; \quad L^c_g \ll 1, \quad L^c_g(t) \ll 1,$$

которые являются следствием малости величины $(\tau\sigma)^{-1}$. Кроме того, вычисление интеграла (8) показывает, что наиболее вероятное значение величины W удовлетворяет соотношению $Wt \ll 1$ для времен, ограниченных условием (10). Следовательно, вклад рассматриваемого временно́го интервала в выражение (8) имеет значение порядка $(\sim 25/\pi\tau)\left(4r_0^3/\hbar\gamma^2\right)^2$, что гораздо меньше величины $P(W)$ для наиболее вероятного значения $W = W_{\max}$. Таким образом, можно утверждать, что наиболее эффективные спин-спиновые переходы соответствуют парам спинов, расстояние между которыми превышает r_0.

3. Проведенное выше рассмотрение позволяет нам сформулировать достаточно простую модель фазовой спин-спиновой релаксации. Основное допущение модели заключается в предположении о некоррелированности локальных магнитных полей, создаваемых спинами B на спине A.

Действительно, заметное магнитное поле на спине A создают лишь спины B, расположенные внутри сферы радиуса r_0 с центром в месте фиксации спина A. Следовательно, если один из спинов группы B, принимающих участие в эффективном спин-спиновом переходе, расположен на расстоянии, не превышающем r_0 от спина A, то второй из спинов группы B удален от спина A на расстояние, превышающее r_0. Вклад от таких спинов в локальное магнитное поле на спине A не учитывается в нашей модели. Для того чтобы различать эти два сорта спинов, удобно условно разбить группу спинов B на две группы — группу B_e для ближних спинов и группу B_K для спинов, расположенных на расстоянии, превышающем r_0 от спина A.

В методе двухимпульсного ЭСЭ на спиновую систему воздействуют два разделенных промежутком времени τ импульса переменного магнитного поля на частоте ω_A, взаимодействие с которым в системе координат, вращающейся с частотой, описывается оператором

$$\hat{H}_1 = \hbar\omega_1 \hat{S}^x_A.$$

До момента включения первого импульса спиновая система находится в состоянии термодинамического равновесия и в высокотемпературном приближении описывается статистическим оператором $\hat{\rho}_0$:

$$\hat{\rho}_0 = Z^{-1}\left(\hat{1} - \frac{\hbar\omega_A}{kT}S^z_A\right), \qquad (11)$$

где

$$Z = \mathrm{Sp}\hat{\rho}_0.$$

Первый 90° импульс выстраивает вектор намагниченности $\mathrm{Sp}\hat{\rho} S_A^z$ по оси y, а оператор $\hat{\rho_0}$ переводит в оператор $\hat{\rho}(0)$

$$\hat{\rho}(0) \simeq Z^{-1} \left(\hat{1} - \frac{\hbar\omega_A}{kT} S_A^y \right). \qquad (12)$$

В момент времени τ второй импульс поворачивает вектор намагниченности вокруг оси x на 180°. Сигнал ЭСЭ пропорционален среднему магнитному моменту

$$M^y = \mathrm{Sp}\rho(t) S_A^y$$

в момент времени $t = 2\tau$ и равен в нашей модели

$$G = \langle \prod_{B_e} \tilde{G}_{B_e} \rangle,$$

$$\tilde{G}_{B_e} = \frac{kT}{\hbar\omega_A} \mathrm{Sp} S_A^y e^{-\frac{i\tau\hat{H}}{\hbar}} e^{-i\pi S_A^x} e^{-\frac{i\tau\hat{H}}{\hbar}} \hat{\rho}(0) e^{\frac{i\tau\hat{H}}{\hbar}} e^{i\pi S_A^x} e^{\frac{i\tau\hat{H}}{\hbar}}. \qquad (13)$$

Здесь волнистой чертой обозначено усреднение по пространственным конфигурациям B_k спинов, а угловыми скобками — усреднение по пространственным конфигурациям B_e спинов; $\hat{H}$ — оператор, отвечающий за взаимодействие спина A с одним из ближних спинов B, эволюция со временем которого обязана его взаимодействию со спинами B_k, непосредственно не взаимодействующих со спином A

$$\hat{H} = \hbar\omega_e S_{B_e}^z + \sum_k \hbar\omega_{B_k} S_{B_k}^z + \alpha_{AB_e} S_A^z S_{B_e}^z + \sum_{B_k} \beta_{B_e B_k} \left(S_{B_e}^+ S_{B_k}^- + S_{B_e}^- S_{B_k}^+ \right)^{+\hat{H}'}. \qquad (14)$$

Оператор $\hat{H}'$ ответствен за взаимодействия, не существенные в низшем порядке теории возмущений по кросс-релаксационным взаимодействиям; α_{AB_e} и $\beta_{B_e B_k}$ — константы диполь-дипольного взаимодействия

$$\alpha_{AB_e} = \frac{\hbar\gamma^2}{|\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_{B_e}|^3} \left(1 - 3\cos^2\theta_{AB_e} \right),$$

$$\beta_{B_e B_k} = \frac{1}{4} \frac{\hbar\gamma^2}{|\mathbf{r}_{B_e} - \mathbf{r}_{B_k}|^3} \left(1 - 3\cos^2\theta_{B_e B_k} \right).$$

4. Вследствие того что разброс резонансных частот в рассматриваемой системе намного превышает характерную величину спин-спиновых взаимодействий, вероятности спин-спиновых переходов гораздо меньше частот прецессии спинов в локальных магнитных полях, создаваемых спинами друг на друге.

Во втором порядке теории возмущений по величине кросс-релаксационных взаимодействий будем иметь

$$G_{B_e} = 1 - \Phi_{B_e}, \qquad (15)$$

где

$$\Phi_{B_e} = \sum_k \phi_{B_e B_k},$$

$$\Phi_{B_e B_k} = \hbar^{-4} \sum_{B_k} \beta^2_{B_e B_e} \left[\frac{\alpha_{AB_e} \left(\cos \Delta_{B_e B_k} \tau - \cos \frac{\alpha_{AB_e}}{2\hbar} \tau \right)}{\left(\frac{\alpha_{AB_e}}{2k} \right)^2 - \Delta^2_{B_e B_k}} \right]^2 .$$

Вычислим плотность распределения случайной величины Φ_{B_e}

$$P(\Phi_{B_e}) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dt e^{-nK^c(t)} \cos \left[t\Phi_{B_e} - nK^s(t) \right]. \tag{16}$$

В континуальной модели среды интегрирование по пространственным переменным в выражениях

$$K^c(t) = \int_{-\infty}^{\infty} g(\Delta) d\Delta \int dV \left(1 - \cos t\Phi_{B_e B_k} \right),$$

$$K^s(t) = \int_{-\infty}^{\infty} g(\Delta) d\Delta \int dV \sin t\Phi_{B_e B_k} \tag{17}$$

позволяет получить

$$K^c(t) = K^s(t) = K = \sqrt{t} \frac{8}{g} \frac{\pi^{3/2}}{\sqrt{6}} \hbar\gamma^2 \int_{-\infty}^{\infty} g(\Delta) d\Delta Q(\Delta), \tag{18}$$

где

$$Q(t) = \frac{\frac{\alpha_{AB_e}}{2\hbar} \left(\cos \Delta_{B_e B_k} \tau - \cos \frac{\alpha_{AB_e}}{2\hbar} \tau \right)}{\left(\frac{\alpha_{AB_e}}{2\hbar} \right)^2 - \Delta^2_{B_e B_k}}.$$

Для прямоугольного вида функции $g(\omega)$ с шириной спектра σ для времен, удовлетворяющих условию $\tau \gg 1/\sigma$ (члены порядка $\frac{\alpha_{AB_e}}{\hbar\sigma}$ малости опускаем), будем иметь

$$K = \xi_{B_e} \sqrt{t}, \tag{19}$$

где

$$\xi_{B_e} = \frac{8}{9} \frac{\pi^{5/2}}{\sqrt{6}} \frac{\hbar\gamma^2}{\sigma} n \sin \frac{\alpha_{AB_e}}{2\hbar} \tau.$$

Вычисление интеграла (16) при учете (19) приводит к следующему выражению:

$$P(\Phi_{B_e}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\Phi^{3/2}_{B_e}} \xi e^{-\xi^2/2\Phi_{B_e}}. \tag{20}$$

Плотность распределения $P(\Phi_{B_e})$ имеет максимум при значении $\tilde{\Phi}_{B_e}$

$$\tilde{\Phi}_{B_e} = \frac{1}{3} \xi^2_{B_e}. \tag{21}$$

Усреднение по конфигурациям B_k спинов аппроксимируем заменой случайной величины G_{B_e} ее наиболее вероятным значением

$$\tilde{G}_{B_e} = 1 - \tilde{\Phi}_{B_e}. \tag{22}$$

Усредняя выражение $\prod_{B_e} \tilde{G}_{B_e}$ по случайному распределению спинов, получим для сигнала ЭСЭ

$$G = \langle \prod_{B_e} \tilde{G}_{B_e} \rangle = e^{-a\tau}, \tag{23}$$

где

$$a = 2.2\frac{\omega_{1/2}^3}{\sigma^2}, \qquad \omega_{1/2} = 2.5\hbar\gamma^2 n.$$

Экспоненциальный закон распада сигнала ЭСЭ был обнаружен в экспериментах по ЭСЭ при низких температурах [1]. Для количественного сравнения, однако, требуются значительные теоретические и экспериментальные усилия.

Список литературы

[1] Салихов К.М., Семенов А.Г., Цветков Ю.Д. Электронное спиновое эхо и его применение. Новосибирск, 1976. С. 3–341

[2] Поморцев В.В. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 6. С. 1764.

[3] Поморцев В.В. // ЖЭТФ. 1977, Т. 72. С. 180.

[4] Klauder J.R., Anderson P.W. // Phys. Rev. 1962. V. 125. P. 912.

[5] Жидомиров Г.М., Салихов К.М. // ЖЭТФ. 1969. Т. 56. С. 1973.

[6] Поморцев В.В., Сафронова У.И., Жидомиров Г.М. // ФТТ. 1970. Т. 12. № 1. С. 16.

[7] Hu P., Hartman S.R. // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. P. 1.

[8] Hartman S.R., Hu P. // J. Magn. Res. 1974. V. 15. P. 226.

[9] Милов А.Д., Салихов К.М., Цветков Ю.Д. // ЖЭТФ. 1972. Т. 63. С. 2229.

[10] Anderson P.W. // Phys. Rev. 1958. V. 109. P. 1492.

[11] Поморцев В.В., Жидомиров Г.М. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 1. С. 178.

[12] Altshuler S.A., Kurkin I.N., Shlyonkin V.J. // Proceedings of the XX Congress Ampere. Springer–Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979. P. 203.

Институт химической физики
им. Н.Л.Семенова РАН
Москва

Поступило в Редакцию
4 марта 1993 г.