Проявление асимметрии линии спин-фононной связи в нерезонансном парамагнитном поглощении

© И.С. Донская, М.М. Шакирзянов

Казанский физико-технический институт Российской академии наук,
420029 Казань, Россия

(Поступила в Редакцию 9 августа 1996 г.)

На основании двухтемпературной модели Провоторова развита теория нерезонансного парамагнитного поглощения в концентрированных парамагнетиках, в которых линия спин-фононной связи (СФС) асимметрична относительно центра линии магнитного резонанса. Показано, что сильная асимметричность линии СФС приводит к возникновению второго пика поглощения в области малых частот наряду с максимумом, характерным для кривой Дебая. Установлено, что данный эффект связан с появлением в релаксационной эволюции зеемановской и незеемановской низкочастотной температур второго "перекрестного" члена, обусловленного асимметричностью линии СФС.

В настоящее время хорошо известно, что асимметричность формы линии магнитного резонаса может оказать существенное влияние как на характер эволюции спин-систем парамагнетика в переменных полях, так и на процессы установления термодинамического равновесия [1–5]. Эффекты, обусловленные асимметрией линии спин-фононной связи (СФС), особенно сильны в парамагнетиках с неоднородно уширенной линией магнитного резонанса, являющейся совокупностью спиновых пакетов, связанных между собой эффективной кроссрелаксацией [1]. В этом случае состояние спин-системы характеризуется спиновыми температурами квазиравновесных высокочастотной и низкочастотной подсистем, а ее поведение описывается, как и при однородном уширении, уравнениями типа уравнений Провоторова [6]. В таких системах причиной резкой асимметрии и узости линии СФС по сравнению с линией магнитного резонанса может послужить быстро релаксирующий центр, резонансным образом связанный с одним или несколькими спиновыми пакетами [1]. В этой ситуации особый интерес вызывает исследование нерезонансного парамагнитного поглощения в параллельных постоянном и переменном магнитных полях. Дело в том, что оператор взаимодействия с внешним переменным полем $H_t = h\omega_1 \cos\omega t \sum_n S_Z^n$ коммутирует с основным зеемановским гамильтонианом, и в этом случае, согласно теории [7], для нерезонансного парамагнитного поглощения энергии переменного поля требуется совместное действие переменного поля и спин-фононного взаимодействия (H_{SL}). Цель настоящей работы — исследование влияния асимметричности линии СФС на форму линии поглощения в параллельных полях.

Рассмотрим парамагнетик с неоднородно уширенной линией ЭПР ($S = 1/2$), помещенный в постоянное магнитное поле $H_0 = \omega_0/\gamma$ и параллельное ему слабое переменное поле $H_1 = \omega_1/\gamma$ ($\omega_1 \ll \omega_0$). Изучаемая система характеризуется на временах больше времени эффективной кроссрелаксации температурой высокочастотного зеемановского резервуара T_Z и температурой низкочастотного резервуара (НЧР) T_d, включающего в себя энергию магнитных диполь-дипольных взаимодействий и малые отклонения зеемановских энергий спиновых пакетов от значения, вычисленного с частотой ω_0, определенной как центр тяжести совокупности спиновых пакетов. Кинетические уравнения для обратных спиновых температур $\alpha = T_0/T_Z$, $\beta = T_0/T_d$, полученные с точностью до членов порядка $H_t H_{SL}^2$ [6,7], имеют следующий вид:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{1}{\tau}(\alpha - 1) - \frac{\omega_d}{\omega_0}\frac{\Delta_1}{\tau}(\beta - 1) + \frac{\omega_1}{\omega_0 \tau}\cos\omega t,$$

$$\frac{d\beta}{dt} = -\frac{\omega_0}{\omega_d}\frac{\Delta_1}{\tau}(\alpha - 1) - \frac{\Delta_2}{\tau}(\beta - 1) + \frac{\omega_1}{\omega_d}\frac{\Delta_1}{\tau}\cos\omega t. \quad (1)$$

Здесь T_0 — температура термостата, ω_d — частота НЧР [7], τ — время спин-решеточной релаксации зеемановской подсистемы при $\Delta_1 = 0$, Δ_1 и Δ_2 — соответственно первый и второй моменты линии СФС в безразмерной форме $M_k = \omega_d^k \Delta_k$ ($k = 1, 2$).

Последний член в уравнениях (1), описывающий совместное действие переменного поля и релаксационных процессов, записан в линейном по переменному полю приближении. Очевидно, что связь высокочастотной и низкочастотной подсистем определяется параметром $\tau_{Zd}^{-1} = \frac{\omega_d}{\omega_0}\frac{\Delta_1}{\tau}$ и может осуществляться только для асимметричной линии магнитного резонанса, если первый момент этой линии отличен от нуля ($\Delta_1 \neq 0$).

Для определения формы линии нерезонансного парамагнитного поглощения воспользуемся хорошо известными выражениями для поглощаемой мощности [8]

$$P(\omega) = \frac{1}{T_0}\left\{\overline{c_Z\frac{d\alpha}{dt} + c_d\frac{d\beta}{dt}}\right\} = \omega\chi'' H_1^2, \quad (2)$$

где c_Z, c_d — теплоемкости высокочастотной и низкочастотной подсистем, χ'' — восприимчивость парамагнитной спин-системы. Отметим, что поглощаемая

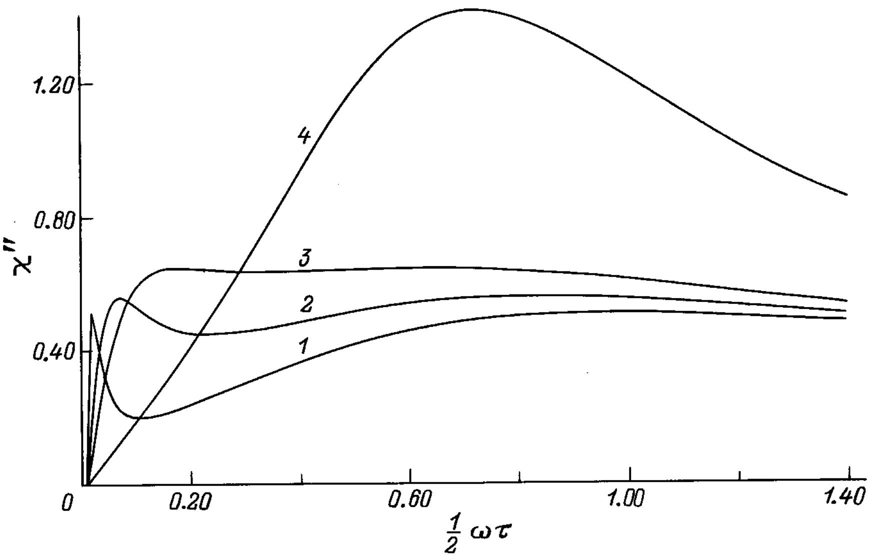

Рис. 1. Частотная зависимость мнимой части парамагнитной восприимчивости $\chi''(\omega)$ (5) при $\Delta_2 = 1$ для значений параметра $\eta^2 = 0.01$ (*1*), 0.05 (*2*), 0.1 (*3*) и 0.5 (*4*).

мощность определяется как усредненная по времени (черта сверху) сумма изменений энергий подсистем, причем эти изменения должны быть связаны только с эволюцией спин-системы в переменном поле. Конкретный расчет показывает, что отличный от нуля вклад в поглощение вносят только квадратичные по переменному полю члены кинетических уравнений

$$\frac{d\alpha^{(2)}}{dt} = -2\frac{\omega_1}{\omega_0}\cos\omega t\frac{1}{\tau}\left\{(\alpha-1)+(\beta-1)\frac{\omega_d}{\omega_0}\Delta_1\right\} + \left(\frac{\omega_1}{\omega_0}\right)^2\frac{1}{\tau},$$

$$\frac{d\beta^{(2)}}{dt} = -2\frac{\omega_1}{\omega_0}\cos\omega t\frac{1}{\tau}\left\{(\alpha-1)\frac{\omega_0}{\omega_d}\Delta_1+(\beta-1)\Delta_2\right\} + \left(\frac{\omega_1}{\omega_0}\right)^2\frac{\omega_0}{\omega_d}\frac{1}{\tau}. \tag{3}$$

Входящие в (3) обратные температуры находятся как решение кинетических уравнений (1) $(\nu-1) = S_\nu\sin\omega t + C_\nu\cos\omega t$ $(\nu=\alpha,\beta)$. После усреднения по периоду переменного поля находим

$$\chi''(\omega) = \chi''_Z(\omega) + \chi''_d(\omega),$$

$$\chi''_Z(\omega) = \chi_0(\omega\tau)^{-1}\left\{(S_\alpha-1)+S_\beta\frac{\omega_d}{\omega_0}\Delta_1\right\},$$

$$\chi''_d(\omega) = \chi_0(\omega\tau)^{-1}\left\{(S_\alpha-1)\Delta_1+S_\beta\frac{\omega_d}{\omega_0}\Delta_2\right\}\frac{\omega_d}{\omega_0},$$

$$S_\alpha = D^{-1}\left\{\frac{\omega^2}{\tau^2}(1+\Delta_1^2)+\frac{1}{\tau^4}(\Delta_2-\Delta_1^2)\right\},$$

$$S_\beta = D^{-1}\frac{\omega^2}{\tau^2}(1+\Delta_2)\frac{\omega_0}{\omega_d}\Delta_1,$$

$$D = \tau^{-4}\Big\{(\omega\tau)^4+(\omega\tau)^2 \times\left[(1+\Delta_2)^2-2(\Delta_2-\Delta_1^2)\right]+\left(\Delta_2-\Delta_1^2\right)^2\Big\}, \tag{4}$$

где χ_0 — статическая парамагнитная восприимчивость. Как видно из выражения (4), вклад в поглощение от НЧР очень мал ($\approx \omega_d/\omega_0$), и частотная зависимость поглощения характеризуется главным образом функцией

$$\chi''(\omega) = \chi_0\frac{x(x^2+\Delta_2\eta^2)}{\{(x^2-\eta^2)^2+x^2\}(1+\Delta_2)},$$

$$x = \frac{\omega\tau}{1+\Delta_2},\quad \eta^2 = \frac{\Delta_2-\Delta_1^2}{(1+\Delta_2)^2}. \tag{5}$$

Выражение (5) для восприимчивости существенно отличается от хорошо известной формулы Дебая

$$\chi''_D(\omega) = \chi_0\frac{\omega\tau_D}{1+\omega^2\tau_D^2}, \tag{6}$$

которая описывает нерезонансное поглощение в однотемпературной модели [9]. Здесь τ_D — основная релаксационная характеристика изучаемой системы.

Легко показать, что при $\Delta_1 = 0$ (или $\Delta_2 \gg \Delta_1^2$), т. е. в отсутствие релаксационной связи между подсистемами выражение (5) переходит в формулу (6). Таким образом, отсюда следует, что асимметричность линии СФС ($\Delta_1 \neq 0$) в значительной степени может проявиться лишь в условиях достаточной узости ее ширины, когда $\Delta_2 \geqslant \Delta_1^2$ и параметр асимметрии $\eta^2 \ll 1$. Отметим, что в этом случае в области частот $x > 1$ зависимость $\chi''(\omega)$ асимптотически переходит в функцию Дебая (6). В области частот,

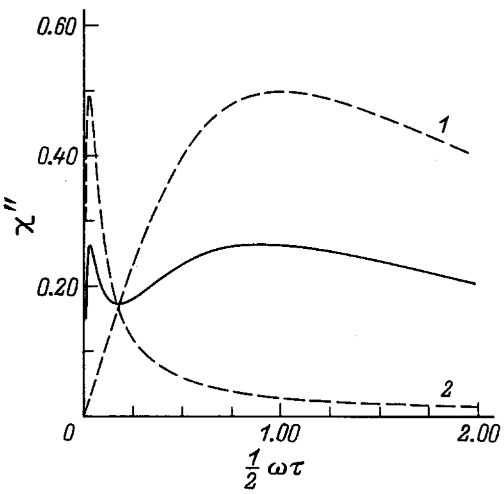

Рис. 2. Частотная зависимость поглощения $\chi''(\omega)$, определяемая формулой (5) (сплошная линия). Штриховые линии (кривые *1* и *2*) — частотные зависимости слагаемых $\chi_1''(\omega)$ и $\chi_2''(\omega)$, соответственно определяемые формулой (7) при $\Delta_2 = 1$ и $\eta^2 = 0.3$.

где $x \leqslant 1$, кривая восприимчивости $\chi''(\omega)$ обладает двумя максимумами при значениях ω, определяемых из решения кубического уравнения ($y = x^2$)

$$y^3+\left[(3\Delta_2+2)\eta^2-1\right]y^2+\eta^2\left[\Delta_2-2\Delta_2\eta^2-3\eta^2\right]y-\Delta_2\eta^6=0.$$

В частности, в довольно распространенном случае $\Delta_2 \approx 1$ [3,7] для максимальных значений восприимчивости в точках $y_1 \approx \eta^4$ и $y_2 \approx 1-\eta^2$ имеем соответственно

$$\chi''_{\max}(y_1) \approx \chi_0 \frac{\Delta_2}{2(1+\Delta_2)}, \quad \chi''_{\max}(y_2) \approx \chi_0 \frac{1}{2(1+\Delta_2)}.$$

На рис. 1 приводится кривая частотной зависимости поглощения $\chi''(\omega)$, определяемая выражением (5) и построенная для конкретных значений Δ_2 и $\eta^2 \ll 1$ ($\Delta_2 = 1$, $\eta_2 = 0.05$, 0.01, 0.1, 0.5). Существование в области малых частот второго пика поглощения в отличие от кривой Дебая (6) обусловлено, на наш взгляд, следующим обстоятельством. Легко показать, что при $\eta^2 \ll 1$ выражение (5) может быть представлено в виде двух слагаемых, имеющих дебаевскую функциональную зависимость от частоты с временами τ_1 и τ_2

$$\chi''(\omega) = \chi_1''(\omega) + \chi_2''(\omega),$$

$$\chi_k''(\omega) = \chi_0 \frac{\omega\tau_k}{1+\omega^2\tau_k^2}, \quad k = 1, 2, \qquad (7)$$

где

$$\tau_1 = \tau/(1+\Delta_2), \quad \tau_2 = \tau/(1+\Delta_2)\eta^2 = \tau_1/\eta^2. \qquad (8)$$

Входящие в выражение (7) времена τ_k соответствуют временам спин-решеточной релаксации в спиновой системе, в которой процесс установления равновесия с термостатом (решеткой) описывается уравнениями (1) при $\omega_1 = 0$. Действительно, как показано в [4] и как следует из решения системы уравнений (1) при $\omega_1 = 0$ и $\Delta_1 \neq 0$, спин-решеточная релаксация носит двухэкспоненциальный характер с двумя временами релаксации. Причем для резко асимметричной и достаточно узкой линии СФС ($\eta^2 \ll 1$) эти времена определяются выражениями (8) [4]. Поскольку $\tau_2 = \tau_1/\eta^2$ и при $\eta^2 \ll 1$ $\tau_2 \gg \tau_1$, то очевидно, что области частот, где $\chi_k''(\omega)$ максимальны (что определяется условием $\omega^2\tau_k^2 = 1$), отличаются существенно. В то же время необходимо заметить, что в области частот, где одно из слагаемых максимально, вклад другого $\chi'(\omega)$ пренебрежимо мал (рис. 2).

Таким образом, из вышесказанного следует, что в концентрированных парамагнетиках с асимметричной и достаточно узкой линией СФС можно ожидать появления в области малых частот второго пика поглощения энергии низкочастотного переменного магнитного поля в методе параллельных полей. Проведенные расчеты позволяют надеяться на экспериментальное наблюдение рассмотренных эффектов, а также использовать полученные данные для исследования характера процессов установления термодинамического равновесия и определения времен спин-решеточной релаксации в сложных спин-системах.

Список литературы

[1] М.И. Родак. ЖЭТФ **79**, *4(10)*, 1345 (1980).
[2] L.L. Buishvili, M.D. Zviadadze. Phys. Lett. **A24**, *12*, 661 (1967); Physica **59**, *2*, 697 (1971).
[3] А.Х. Хасанов. ФТТ **27**, *5*, 1321 (1985).
[4] Э.В. Авагян, В.А. Ацаркин, В.В. Демидов. ФТТ **29**, *1*, 77 (1987).
[5] М.М. Шакирзянов. ФТТ **31**, *2*, 266 (1989).
[6] М.И. Родак. ЖЭТФ **61**, *2(8)*, 832 (1971).
[7] И.С. Донская, А.Р. Кессель. ТМФ **38**, *2*, 282 (1979).
[8] М. Гольдман. Спиновая температура и ЯМР в твердых телах. Мир, М. (1972). 342 с.
[9] Дж. Пейк. Парамагнитный резонанс. Мир, М. (1965). 280 с.