AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASININ XƏBƏRLƏRİ
Fizika-riyaziyyat və texnika elmləri seriyası, 2003 №2

УДК 539.2

К ТЕОРИИ ФОРМЫ ЛИНИИ ЭПР НА ПРИМЕСНЫХ ИОНАХ

Р.Р.ГУСЕЙНОВ

Институт Физики НАН Азербайджана
370143, пр. Г.Джавида, 33

Рассмотрено влияние диполь-дипольного взаимодействия на форму линии поглощения ЭПР на примесных ионах. Показано, что в случае классического диполь-дипольного взаимодействия линия в окрестности основной частоты имеет лоренцовский вид. Учёт процессов перескока спиновых возбуждений с иона на ион не меняет существенно характер линии, и она остаётся лоренцовской.

I. Одним из взаимодействий, уширяющих линию поглощения ЭПР на примесных ионах, является магнитное диполь-дипольное взаимодействие.

Диполь-дипольное уширение впервые было рассмотрено Ван-Флеком для случая регулярного расположения магнитных ионов в решётке [1]. Были найдены выражения для второго и четвёртого моментов линии поглощения на основной частоте и из их анализа было сделано заключение, что линия имеет примерно гауссову форму.

Результаты Ван-Флека были обобщены Киттелем и Абрахамсом [2] на случай примесных магнитных ионов в решётке. Они показали, что линия примерно гауссова, когда относительная концентрация магнитных ионов больше 0,1, когда же концентрация меньше 0,01, линия имеет лоренцову форму.

В последние годы в ряде экспериментальных работ [3-6] проанализирована форма линии ЭПР с учётом различных механизмов уширения, однако, окончательная ясности в этом вопросе, по-видимому, пока не достигнута.

В данной работе найдена точная лоренцовская форма линии для классического диполь-дипольного взаимодействия и показано, что с учётом квантового механизма уширения на краях линия также имеет лоренцовский характер.

II. Будем рассматривать достаточно малые концентрации примесных ионов такие, чтобы можно было бы пренебречь обменным взаимодействием соседних спинов. В этом случае релаксация в спин-системе происходит только за счёт диполь-дипольного взаимодействия.

Гамильтониан системы спинов (S= $\frac{1}{2}$) во внешнем магнитном поле H_0, направленном по оси z, с учётом диполь-дипольного взаимодействия имеет следующий вид:

$$\mathcal{H} = 2\mu\, H_0 \sum_j S_j^z \;+ 2\,\mu^2 \sum_{i\neq j}\left[r_{ij}^{-3}(\vec{S}_i\vec{S}_j) - 3r_{ij}^{-5}(\vec{r}_{ij}\vec{S}_i)(\vec{r}_{ij}\vec{S}_j)\right]. \qquad (1)$$

Здесь μ это магнетон Бора, а суммирование по i, j ведётся по всем узлам решётки, в которых расположены магнитные ионы.

Переходя к операторам a_i^+, a_i, имеющим смысл рождения и уничтожения состояния спина по полю (возбуждённого спина) с помощью преобразования

$$S_i^x = \tfrac{1}{2}\left(a_i^+ + a_i\right) \qquad S_i^y = -\tfrac{i}{2}\left(a_i^+ - a_i\right) \qquad S_i^z = -\tfrac{1}{2} + n_i \qquad n_i = a_i^+ a_i\ , \qquad (2)$$

получим для гамильтониана (1):

$$\hat{H} = \tfrac{1}{2}\sum_{i\neq j} V_{ij} + \ 2\mu H_0 \sum_i a_i^+ a_i - 2\sum_{i\neq j} V_{ij} a_i^+ a_i (1 - a_j^+ a_j) - \sum_{i\neq j} V_{ij} a_j^+ a_i \qquad (3)$$

Здесь $V_{ij} = \mu^2 \frac{1-3\cos^2\theta_{ij}}{r_{ij}^3}$, энергия отсчитывается от $E_0 =- \mu H_0 N$, N - полное число магнитных ионов, причем в (3) оставлена только часть, сохраняющая полное магнитное квантовое число [7]. Операторы a_i^+, a_i подчиняются обычным коммутационным соотношениям Бозе на разных узлах и – Ферми на одном узле.

В гамильтониане (3) первый член - это классическое диполь-диппольное взаимодействие спинов, находящихся в основном состоянии, второй – зеемановская энергия возбуждённых спинов, третий – изменение вклада классического диполь-дипольного взаимодействия в энергию системы при перевороте (возбуждении) спинов. Наконец, последний – чисто квантовый, соответствующий тому, что возбуждение не остаётся в данном узле, а распространяется по всем узлам, в которых есть магнитные ионы.

III. Если считать спины классическими магнитными диполями, можно найти форму линии, учитывая только их классическое диполь-дипольное взаимодействие. В этом случае задача сводится к следующему.

На каждый диполь кроме H_0 действует дополнительное магнитное поле, создаваемое всеми остальными диполями, и к энергии данного диполя $-\mu H_0$ добавится энергия $\varepsilon(\vec{r})$, которая зависит от $\vec{r}$ из-за хаотического распределения диполей в пространстве. Каждый уровень энергии $-\mu H_0$, оставаясь дискретным, испытывает небольшое (по сравнению с $-\mu H_0$, так как H_0 считается достаточно большим) смещение $\varepsilon(\vec{r})$, а все уровни вместе образуют зону. Таким образом, необходимо найти плотность уровней $\rho(\varepsilon)$ в этой зоне [8].

Представим $\rho(\varepsilon)$ в виде интеграла Фурье

$$\rho(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(t) e^{-i\varepsilon t} dt \ , \qquad (4)$$

где

$$\rho(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\varepsilon) e^{i\varepsilon t} d\varepsilon = \overline{e^{i\varepsilon(\vec{r})t}} \qquad (5)$$

Черта означает, фактически, усреднение по искомому распределению $\rho(\varepsilon)$.

Если смещение уровня в точке $\vec{r}$, связанное со взаимодейством с диполем в точке $\vec{r}_j$ есть $u(\vec{r}-\vec{r}_j)$, то

$$\varepsilon(\vec{r}) = \sum_{\vec{r}_j \neq \vec{r}} u(\vec{r}-\vec{r}_j) \qquad (6)$$

и

$$\overline{e^{i\varepsilon t}} = \overline{\prod_j e^{iu(\vec{r}-\vec{r}_j)t}} \qquad (7)$$

Поскольку диполи в пространстве распределены совершенно хаотически, последнее среднее можно найти произведя независимое усреднение по всем $\vec{r}_j$ по объёму и устремляя затем объём к бесконечности. Таким образом

$$\rho(t) = \prod_j \overline{e^{iu(\vec{r}-\vec{r}_j)t}} = \lim_{V\to\infty} \prod_j \frac{1}{V}\int_V e^{iu(\vec{r}-\vec{r}_j)t} d^3 r_j = \lim_{V\to\infty} \left(\frac{1}{V}\int_V e^{iu(\vec{r})t} d^3 r \right)^{cV} =$$

$$= \lim_{V\to\infty}\left[1-\tfrac{1}{V}\int_V \left(1-e^{iu(\vec{r})t}\right)d^3r\right]^{cV} = \exp\left[-c\lim_{V\to\infty}\int_V \left(1-e^{iu(\vec{r})t}\right)d^3r\right] \equiv \exp[-c\varphi(t)], \tag{8}$$

здесь c - объёмная концентрация магнитных ионов.

Как было сказано, H_0 считается достаточно большим, так что взаимодействие диполей друг с другом оставляет их почти параллельными и

$$u(\vec{r}) \approx \mu^2 \frac{1-3\cos^2\theta}{r^3} \quad , \tag{9}$$

где θ - угол между $\vec{H}_0$ и $\vec{r}$. Учитывая это, найдём

$$\varphi(t) = \tfrac{4\pi}{3}\mu^2|t|\cdot\begin{cases} I & t>0 \\ I^* & t<0 \end{cases} \tag{10}$$

$$I = \lim_{R\to\infty}\int_0^1 dx \int_0^R \left[1-\exp\left(i\tfrac{1-3x^2}{y}\right)\right]dy = \tfrac{2\pi}{3\sqrt{3}}(1-i\alpha) \tag{11}$$

$$\alpha = \tfrac{\sqrt{3}}{\pi}\left(1+\tfrac{1}{\sqrt{3}}\ln\tfrac{\sqrt{3}-1}{\sqrt{3}+1}\right) > 0 .$$

Теперь легко найти $\rho(\varepsilon)$

$$\rho(\varepsilon) = \tfrac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-c\varphi(t)-\varepsilon t}dt = \tfrac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon_0|t|+i\alpha\varepsilon_0 t - i\varepsilon t}dt = \tfrac{1}{\pi}\frac{\varepsilon_0}{(\varepsilon-\alpha\varepsilon_0)^2+\varepsilon_0{}^2}$$

$$\varepsilon_0 = \tfrac{8\pi^2}{9\sqrt{3}}c\mu^2 . \tag{12}$$

Распределение (12) имеет максимум в точке $\varepsilon = \alpha\varepsilon_0$ и симметрично относительно этой точки. Сдвиг распределения на величину $\alpha\varepsilon_0$ соответствует некоторому среднему полю, создаваемому всеми диполями.

Плотность состояний для возбуждённого спина легко находится, если учесть, что при перевороте спина его энергия взаимодействия со всеми остальными меняет знак на противоположный. Таким образом, если обозначить плотность уровней для спина в основном состоянии (против поля) через ρ_-, а плотность уровней для спина в возбуждённом состоянии (по полю) через ρ_+, то

$$\rho_+(\varepsilon) = \rho_-(-\varepsilon) = \rho(-\varepsilon+\mu H_0) \tag{13}$$

и

$$\rho_\pm(\varepsilon) = \frac{1}{\pi}\frac{\varepsilon_0}{(\pm\varepsilon-\mu H_0+\alpha\varepsilon_0)^2+\varepsilon_0^2} . \tag{14}$$

Таким образом, для зависимости формы линии поглощения от энергии имеем

$$\rho(E) = \int_{-\infty}^{+\infty}\rho_-(\varepsilon)\delta(E+2\varepsilon)d\varepsilon = \frac{1}{\pi}\frac{2\varepsilon_0}{(E-2\mu H_0+2\alpha\varepsilon_0)^2+4\varepsilon_0^2} . \tag{15}$$

Эта нормированная на единицу лоренцова линия с «полушириной» Δ, определяемой из условия

$$\frac{1}{2}\rho_{\max} = \frac{1}{\pi}\frac{2\varepsilon_0}{\Delta^2+4\varepsilon_0^2} \quad ,$$

имеет вид

$$\Delta = 2\varepsilon_0 . \tag{16}$$

IV. С учётом квантового механизма уширения (последний член в гамильтониане (3)) можно приближённо найти форму линии в области энергий

$\left|E-2\mu H_0\right| >> \varepsilon_0$. Действительно, основной вклад в линию при этом условии даёт взаимодействие с ближайшим соседом тех спинов, у которых ближайший сосед расположен на расстоянии меньшем $r_0 = c^{\frac{1}{3}}$. Поэтому можно, фактически, заменить решение задачи для всех спинов решением двухчастичной задачи с последующим усреднением результата по объёму. В нашем приближении (поглощение вблизи основной частоты) спектр системы двух спинов, находящихся в узлах i, j на расстоянии $\vec{r}_{ij}$, состоит из четырёх уровней:

$$E_{1,2} = -V_{ij} \pm V_{ij} \ , \qquad E_{3,4} = V_{ij} \pm 2\mu H_0 . \tag{17}$$

Эти четыре уровня соответствуют четырём собственным состояниям гамильтониана (3), в котором учитываются только два спина в узлах i, j

$$\left|\ \right\rangle_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|i\uparrow, j\downarrow\right\rangle \mp \left|i\downarrow, j\uparrow\right\rangle\right), \qquad \left|\ \right\rangle_3 = \left|i\downarrow, j\downarrow\right\rangle, \qquad \left|\ \right\rangle_4 = \left|i\uparrow, j\uparrow\right\rangle \tag{18}$$

и отсчёт энергии здесь производится не от $-2\mu H_0$, а от нуля.

Используя эти уровни можно записать выражение для $\rho(E)$ при $\varepsilon_0 << \left|E-2\mu H_0\right| << 2\mu H_0$

$$\rho(E) \approx \tfrac{c}{2}\int\left[\delta(E-E_1+E_4)+\delta(E-E_2+E_4)\right]d^3r \ . \tag{19}$$

Вычисляя этот интеграл, имеем

$$\rho(E) \approx \frac{2}{\pi}\frac{\varepsilon_0}{(E-2\mu H_0)^2} \ . \tag{20}$$

Легко видеть, что получается то же выражение, что и (15) при $\left|E-2\mu H_0\right| >> \varepsilon_0$. Это, однако, не означает, что чисто квантовый механизм уширения не даёт вклада в линию в рассматриваемой области. Расчёт показывает, что квантовый механизм без учёта классического взаимодействия приводит в той же области энергий к выражению

$$\rho(E) \approx \frac{1}{\pi}\frac{\varepsilon_0}{(E-2\mu H_0)^2} \tag{21}$$

Вместе же эти оба механизма действуют таким образом, что на краях линия получается такой же, как в классическом случае. Есть основание считать, что и в центре квантовый механизм не сильно влияет на лоренцовый характер линии, так что, по-видимому, диполь-дипольная линия является лоренцовой.

1. J.H.Van Vlek, *Phys.Rev.*, **74** (1948) 1168.
2. C.Kittel, E.Abraham, *Phys.Rev.*, **90** (1953) 238.
3. G.Brun, J.F.Dumas, A.Bruno, J.C.Tedenac, *Solid State Chem.*, **81** (1989) 129.
4. L.R.Dalton, A.Bain, C.L.Young, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **41** (1990) 389.
5. А.А.Вертий, С.П.Гаврилов, С.Г.Чумаченко, И.В.Иванченко, П.А.Попенко, С.М.Тарапов, *Оптика и спектроскопия*, **70** (1991) 1049.
6. Ю.В.Яблоков, Т.А.Иванова, С.Ю.Шипунова, И.А.Зверева, Н.П.Бобрышева, *ФТТ*, **34** (1992) 336.
7. Дж.Пейк, *Парамагнитный резонанс, Москва, МИР*, (1965).
8. И.М.Лифшиц, ЖЭТФ, **44** (1963) 1723.

AŞQAR IONLARDA EPR ƏYRISININ FORMASI NƏZƏRIYYƏSINƏ DAIR

R.R.HÜSEYNOV

Aşqar ionlarda EPR-ın udulma əyrisinin formasına dipol-dipol əlaqəsinin təsiri öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, klassik dipol-dipol qarşılıqlı əlaqə halında əsas tezliyin ətrafında lorens tipli əyri alınır. Spin həyacanlanmalarının ionlar arasında sıçramaq prosesslərinin nəzərə alınması əyrinin öarakterini əsaslı surətdə dəyişdirmir və o lorens xarakterli qalır.

THEORY OF RESONANCE SHAPE OF EPR ON IMPURITY IONS

R.R.HUSEYNOV

The influence of the dipole-dipole interaction on resonance shape of EPR on the impurity ions has been considered. It has been shown that in the case of classical dipole-dipole interaction the resonance shape around the main frequency has the Lorentz form. The jump of spin excitations between ions does not change essentially the resonance shape and its form remains of the Lorentz type.

Редактор:Ш.Нагиев