ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Том XVIII, № 7 РАДИОФИЗИКА 1975

УДК 539 42

О ДИПОЛЬНОМ УШИРЕНИИ РЕЗОНАНСНЫХ ЛИНИЙ В СПИНОВЫХ СИСТЕМАХ С НЕЭКВИДИСТАНТНЫМ СПЕКТРОМ

Г. А. Волгина, М. Д. Звиададзе

Предлагается операторный метод выделения секулярной части H'_d диполь-дипольного взаимодействия в спиновых системах с неэквидистантным спектром. Проводится расчет величины $\mathrm{Sp}\,(H'_d)^2$ и второго момента линии поглощения ЯКР в случае произвольного значения спина.

1. Во многих задачах магнитного резонанса возникает необходимость выделения из энергии магнитного диполь-дипольного ($d - d$) взаимодействия между спинами H_d секулярной части H'_d, коммутирующей с гамильтонианом, определяющим энергетический спектр спиновой системы. H'_d используется, например, при расчете моментов резонансных линий поглощения, уширенных d—d взаимодействиями [1]. Вычисление величины $\langle (H'_d)^2 \rangle \equiv \dfrac{\mathrm{Sp}(H'_d)^2}{\mathrm{Sp}\,1}$ необходимо при изучении в высокотемпературном приближении насыщения магнитного или ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) в твердых телах [2, 3], а также релаксации и динамической поляризации ядер в диамагнитных кристаллах с парамагнитной примесью, когда исследуются эффекты, связанные с выделением секулярной части $d - d$ взаимодействий спинов (ядерных или электронных) в самостоятельную подсистему [4].

Если энергетический спектр системы спинов определяется их зеемановским взаимодействием с сильным постоянным магнитным полем, вид H'_d известен [4]. В случае ЯКР, когда гамильтониан, ответственный за энергетический спектр системы, описывает взаимодействие ядерных электрических квадрупольных моментов с тензором градиента электрического поля (ГЭП) кристалла, оператор H'_d различен для разных значений спина I. В явном виде (в терминах операторов проекций спина) H'_d записан только для $I = 1$ в случае аксиальной симметрии тензора ГЭП [6]. Для значений спина $I > 1$ (в основном, при вычислении вторых моментов линий поглощения в ЯКР [6–8]) использовалось матричное представление оператора H'_d, а также представление с помощью проективных операторов (см., например, [9]). В настоящем сообщении предлагается метод вычисления величин $\langle (H'_d)^2 \rangle$ и вторых моментов линий поглощения M_2 в системах с сильным квадрупольным взаимодействием, основанный на определенном операторном представлении H'_d.

2. Запишем гамильтониан системы в виде

$$H = H_0 + H_d. \tag{1}$$

Основной гамильтониан H_0 дается формулой

$$H_0 = A \sum_j \left[(I_z^j)^2 - \frac{I(I+1)}{3} \right], \quad A = \frac{3eQg_{zz}}{4I(2I-1)}, \tag{2}$$

где eQg_{zz} — постоянная квадрупольной связи, $I > 1/2$ — спин ядра, ось z выбрана параллельной оси симметрии тензора ГЭП, считается $\hbar = 1$.

$$H_d = \sum_{M=-2}^{2} H_d^{(M)}, \quad H_d^{(0)} = \frac{1}{2} \sum_{j,k} \left(u_{zz}^{jk} I_z^j I_z^k + 2u_{-+}^{jk} I_+^j I_-^k \right),$$

$$H_d^{(1)} = \sum_{j,k} u_{z-}^{jk} I_z^j I_+^k, \quad H_d^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{j,k} u_{--}^{jk} I_+^j I_+^k, \tag{3}$$

$$H_d^{(-1)} = \left(H_d^{(1)}\right)^+, \quad H_d^{(-2)} = \left(H_d^{(2)}\right)^+,$$

$$u_{zz}^{jk} = \frac{\gamma_I^2}{r_{jk}^3} (1 - 3\cos^2\theta_{jk}), \quad u_{z-}^{jk} = (u_{z+}^{jk})^* = -\frac{3}{2} \frac{\gamma_I^2}{r_{jk}^3} \sin\theta_{jk} \times$$

$$\times \cos\theta_{jk} \exp(i\varphi_{jk}),$$

$$u_{-+}^{jk} = -\frac{1}{4} u_{zz}^{jk}, \quad u_{--}^{jk} = \left(u_{++}^{jk}\right)^* = -\frac{3}{4} \frac{\gamma_I^2}{r_{jk}^3} \sin^2\theta_{jk} \exp(-2i\varphi_{jk}).$$

Здесь γ_I — ядерное гиромагнитное отношение, r_{jk}, θ_{jk}, φ_{jk} — сферические координаты радиуса-вектора $\boldsymbol{r}_{jk}$, соединяющего j-е и k-е ядра, $I_\pm^j = I_x^j \pm iI_y^j$, I_α^j $(\alpha = x, y, z)$ — операторы проекций ядерного спина, расположенного в j-м узле решетки.

Заметим, что гамильтониан вида (2) используется также и в ЭПР при наличии начального расщепления уровней кристаллическим полем. Поэтому полученные ниже результаты полностью справедливы и для этого случая.

Считая $H_0 \gg H_d$, выделяем из H_d часть H_d', коммутирующую с H_0, следующим образом:

$$H_d' = \lim_{\varepsilon \to +0} \varepsilon \int_{-\infty}^{0} e^{\varepsilon t} \exp(iH_0 t) H_d \exp(-iH_0 t) dt. \tag{4}$$

Нетрудно показать, что

$$\frac{d}{dt} H_d'^{(0)}(t) \equiv \frac{d}{dt} [\exp(iH_0 t) H_d' \exp(-iH_0 t)] = \frac{1}{i} [H_d'^{(0)}(t), H_0] =$$

$$= \varepsilon [H_d^{(0)}(t) - H_d'^{(0)}(t)]. \tag{5}$$

Таким образом, H_d' коммутирует с H_0 в пределе $\varepsilon \to +0$*.

Для каждого конкретного значения спина I при необходимости нетрудно записать явный вид H_d' через операторы проекций спинов. Однако в практических расчетах удобнее совершать предельный переход $\varepsilon \to +0$ в выражениях, содержащих шпуры от спиновых операторов.

* Предельный переход $\lim_{\varepsilon \to +0} \varepsilon \int_{-\infty}^{0} e^{\varepsilon t} (...) dt$ или математически эквивалентный ему переход с $\varepsilon \to -0$ называется операцией взятия инвариантной части оператора H_d по отношению к оператору H_0. Подробное обсуждение смысла этих операций содержится в [10].

Используя соотношения*

$$\exp(iH_0t)I^j_{\pm}\exp(-iH_0t) = e^{-iAt}a^j_{\pm}(t)I^j_{\pm} = e^{iAt}I^j_{\pm}a^j_{\pm}(t), \tag{6}$$

где $a^j_{\pm}(t) = \exp(\pm 2iAI^j_zt)$, запишем H'_d в виде

$$H'_d = \sum_{M=-2}^{2} H'^{(M)}_d, \quad H'^{(0)}_d = \frac{1}{2}\sum_{j,k}\Big(u^{jk}_{zz}I^j_zI^k_z + 2u^{jk}_{-+}\lim_{\varepsilon\to+0}\varepsilon \times$$

$$\times \int_{-\infty}^{0} e^{\varepsilon t}a^j_{+}(t)I^j_{+}I^k_{-}a^k_{-}(t)dt, \tag{7}$$

$$H'^{(1)}_d = \sum_{j,k} u^{jk}_{z-}I^j_z\lim_{\varepsilon\to+0}\varepsilon\int_{-\infty}^{0} e^{\varepsilon t}e^{-iAt}a^k_{+}(t)I^k_{+}dt, \quad H'^{(-1)}_d = (H'^{(1)}_d)^+,$$

$$H'^{(2)}_d = \frac{1}{2}\sum_{j,k} u^{jk}_{--}\lim_{\varepsilon\to+0}\varepsilon\int_{-\infty}^{0} e^{\varepsilon t}a^j_{+}(t)I^j_{+}I^k_{+}a^k_{+}(t), \quad H'^{(-2)}_d = (H'^{(2)}_d)^+.$$

3. На основании формулы (7) и с учетом соотношения

$$\lim_{\varepsilon\to+0}\varepsilon\int_{-\infty}^{0} e^{\varepsilon t}\exp[\pm 2iA(m-m')t] = \delta_{mm'} \tag{8}$$

можно получить следующее выражение для $\langle (H'_d)^2\rangle$:

$$\langle (H'_d)^2\rangle = \gamma_I^4\frac{I(I+1)}{12}\sum_j r_{jk}^{-6}\Big[(1-3\cos^2\theta_{jk})^2 \times$$

$$\times\frac{4I(I+1)(5I+4)+3}{15(2I+1)} + \frac{9}{5}\sin^4\theta_{jk}\frac{2I(I+1)+1}{2I+1} + \frac{9}{2}\cos^2\theta_{jk}\times \tag{9}$$

$$\times\sin^2\theta_{jk}(2I+1)\delta_I\Big].$$

Здесь $\delta_I = 1$ для полуцелых I и $\delta_I = 0$ для целых значений I.

Для вычисления M_2 воспользуемся формулой Ван-Флека [1]:

$$M_2 = -\frac{\mathrm{Sp}[H'_d, I'_x]^2}{\mathrm{Sp}(I'_x)^2}, \tag{10}$$

где I'_x — часть оператора I_x, вызывающая рассматриваемый переход.

На переходе $|m|\rightleftarrows|m|+1$ для произвольного спина I M_2 имеет вид

$$M_2 = \gamma_I^4(2I+1)^{-1}\sum_j r_{jk}^{-6}\Big\{(1-3\cos^2\theta_{jk})^2\Big[\frac{I(I+1)(2I+1)}{3} +$$

$$+\frac{c^I_{|m|+1}}{3} + \frac{1}{16}\big((c^I_{|m|})^2 + 2(c^I_{|m|+1})^2 + (c^I_{|m|+2})^2\big)\Big] + \frac{9}{2}\cos^2\theta_{jk}\times$$

$$\times\sin^2\theta_{jk}\Big(I+\frac{1}{2}\Big)^2\Big[\delta_I + \frac{I(I+1)(2I+1)}{6}\delta_{2|m|,1}\Big] + \frac{9}{16}\sin^4\theta_{jk}\times \tag{11}$$

* Формулу (6) легко получить путем дифференцирования оператора $I^{j0}_{\pm}(t) = \exp(iH_0t)I^j_{\pm}\exp(-iH_0t)$ по времени.

$$\times\left[(c^I_{|m|})^2+2(c^I_{|m|+1})^2+(c^I_{|m|+2})^2\right]-\frac{3}{2}(1-3\cos^2\theta_{jk})\times$$

$$\times(\cos^2\alpha_{jk}-\cos^2\beta_{jk})\left[c^I_{|m|+1}-\frac{I^2(I+1)^2}{4}\delta_{|m|,0}\right]\Bigg\},$$

где $c^I_n=I(I+1)-n(n-1)$, $|n|\leqslant I$, $\cos\alpha_{jk}$ и $\cos\beta_{jk}$ —направляющие косинусы вектора r_{jk} в плоскости xy. Выражение (11) эквивалентно формуле для M_2 из работы [8], если перейти в ней к высокотемпературному приближению. Однако запись коэффициентов в настоящей работе представляется более удачной в связи с выявлением единообразия их структуры.

В случае, когда уширение линии поглощения резонирующих I-спинов обусловлено их взаимодействием с нерезонирующими S-спинами, можно получить следующие выражения для M_2:

$$M_2^{(1)}=\gamma_I^2\gamma_S^2\frac{S(S+1)}{3}\sum_j r_{jk}^{-6}\Bigg\{(1-3\cos^2\theta_{jk})^2\left[1+\frac{3}{256}\frac{(2I+1)^2(2S+1)}{S(S+1)}\times\right.$$
$$\left.\times\delta_S\delta_{2|m|,1}\right]+\frac{9}{16}\cos^2\theta_{jk}\sin^2\theta_{jk}\left[(2I+1)^2\delta_{2|m|,1}+\frac{6(2S+1)}{S(S+1)}\delta_S\right]+\qquad(12)$$
$$+\frac{27}{256}\frac{(2I+1)^2(2S+1)}{S(S+1)}\sin^4\theta_{jk}\delta_S\delta_{2|m|,1}\Bigg\};$$

$$M_2^{(2)}=\gamma_I^2\gamma_S^2\frac{S(S+1)}{3}\sum_j r_{jk}^{-6}\Bigg\{(1-3\cos^2\theta_{jk})^2\left[1+\frac{(2I+1)^2}{32}\delta_{2|m|,1}\right]+$$
$$+9\cos^2\theta_{jk}\sin^2\theta_{jk}\left[1+\frac{(2I+1)^2}{16}\delta_{2|m|,1}\right]+\frac{9}{32}(2I+1)^2\times\qquad(13)$$
$$\times\sin^2\theta_{jk}\delta_{2|m|,1}\Bigg\}.$$

Формулы (12) и (13) соответствуют наличию или отсутствию квадрупольного расщепления у S-спинов с гиромагнитным отношением γ_S. δ_S определяется так же, как и δ_I.

Полученные соотношения (12) и (13) справедливы для любого перехода и любых значений спинов I и S. В различных конкретных случаях, рассмотренных, например, в [5–7], (12) и (13) совпадают с результатами этих работ.

Не представляет труда обобщение выражений (7), (9), (11)—(13) с учетом постоянного магнитного поля $H_0=\frac{\omega_0}{\gamma_I}$, параллельного оси аксиальной симметрии ГЭП. Вместо (9), например, получим

$$\langle(H_d')^2\rangle=\gamma_I^4\frac{I(I+1)}{12}\sum_j r_{jk}^{-6}\left[(1-3\cos^2\theta_{jk})^2\frac{4I(I+1)(5I+4)+3}{15(2I+1)}+\right.$$
$$\left.+\frac{18}{2I+1}\cos^2\theta_{jk}\sin^2\theta_{jk}J_1\left(\frac{\omega_0}{A}\right)\right]+\frac{9\gamma_I^4}{16(2I+1)^2}\times\qquad(14)$$
$$\times\sum_j r_{jk}^{-6}\sin^4\theta_{jk}J_2\left(\frac{\omega_0}{A}\right),$$

где функции $J_1\left(\frac{\omega_0}{A}\right)$ и $J_2\left(\frac{\omega_0}{A}\right)$ отличны от нуля только при определенных целых значениях параметра $r \equiv \omega_0/A$:

$$J_1(r) = \sum_{m=-I}^{I} c_m^I \delta_{2|m|,\,1-|r|} = (I+1/2)^2 - \frac{1}{4} r^2$$

$$(r = -2I+1, \quad -2I+3, \ldots, 2I-1),$$

$$J_2(r) = \sum_{m,\, m'=-I}^{I} c_m^I c_{m'}^I \delta_{m',\, m+|r|} = \frac{4}{15}\left(I - \frac{|r|}{2}\right)\left(I + 1 - \frac{|r|}{2}\right) \times$$

$$\times (2I + 1 - |r|)\left[2I(I+1) + 1 + \frac{3}{2}(2I+1)|r| + \frac{r^2}{2}\right] \tag{15}$$

$$(r = -2I+1, \quad -2I+2, \ldots, 2I-1).$$

Авторы выражают благодарность Л. Л. Буишвили за интерес к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. Van Vleck, Phys. Rev., 74, 1168 (1948).
2. Б. Н. Провоторов, ЖЭТФ, 41, 1522 (1961); Диссертация, ИХФ, М., 1964.
3. Л. Л. Буишвили, Г. А. Волгина, Изв. высш. уч. зав.— Радиофизика, 12, 1805 (1969); И. Л. Бухбиндер, А. Р. Кессель, ФТТ, 14, 3192 (1972).
4. М. Гольдман, Спиновая температура и ЯМР в твердых телах, изд. Мир, М, 1972; В. А. Ацаркин, М. И. Родак, УФН, 107, 3 (1972)
5. A. Abragam, K. Kambe, Phys Rev., 91, 894 (1953).
6. И. Бирюков, И. Берсон, ФТТ, 5, 499 (1963).
7. J. Ayant, Ann. Phys., 10, 487 (1955).
8. У. Х. Копвиллен, М. И. Пирожков, Радиоспектроскопия твердого тела, 215, Атомиздат, 1967.
9. С. А. Альтшулер, Б М. Козырев, Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп, изд. Наука, М., 1972, гл. 4.
10. Д. Н. Зубарев, Неравновесная статистическая термодинамика, изд. Наука, М., 1971.

Институт физики АН Гр. ССР

Поступила в редакцию
24 июля 1974 г.

A DIPOLE BROADENING OF RESONANCE LINES IN SPIN SYSTEMS WITH A NONEQUIDISTANT SPECTRUM

G. A. Volgina, M. D. Zviadadze

A operator method of separating a secular part H_d' of dipole-dipole interaction in spin systems with a nonequidistant spectrum is suggested. The value $\mathrm{Sp}(H_d')^2$ and the second moment of NQR absorption line in the case of the arbitrary spin value are calculated.