УДК 539.143.43

ОБ ОДНОФОНОННОЙ СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ТВЕРДЫХ ПАРАМАГНЕТИКАХ ПРИ СВЕРХНИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ В СЛУЧАЕ МНОГОУРОВНЕВОГО ЗЕЕМАНОВСКОГО СПЕКТРА

Т. Л. Буишвили, Н. П. Фокина

Выведено уравнение, описывающее динамику ядерной спин-решеточной релаксации в твердом парамагнетике при сверхнизких температурах для спинов $I > 1/2$, обладающих зеемановским спектром, в случае, когда энергия передается от ядер к фононам с помощью однофононного механизма при «неподвижном» электронном спине. Получен предельный вид этого уравнения при температуре решетки $T_L \to 0$ и малых отклонениях ядерной поляризации от равновесия. Теоретические результаты согласуются с экспериментальными данными.

В последние годы большой интерес привлекают ядерная спин-решеточная релаксация в твердых парамагнетиках при низких ($T_L \lesssim \omega_s$) и сверхнизких ($T_L \lesssim \omega_I$) температурах (где T_L — температура решетки, ω_I и ω_s — ядерная и электронная резонансные частоты; $\hbar = k_Б = 1$) и поиски механизмов, объясняющих экспериментально наблюдаемое ослабление температурной зависимости времени ядерной спин-решеточной релаксации при таких температурах по сравнению со случаем высоких температур [1–6]. В частности, в [4–6] были вычислены скорости ядерной релаксации, происходящей в твердом парамагнетике посредством совместного действия электронно-ядерного взаимодействия и однофононной электронной спин-решеточной релаксации. Эффективный гамильтониан, описывающий такую релаксацию, пропорционален произведению ядерного и решеточного операторов и z-компоненте электронного спина

$$\mathscr{H}^{эфф} = \sum_{im\mathbf{k}j} \left(K^{+-}_{im} I^{+}_{m} L^{-}_{\mathbf{k}j} + K^{++}_{im} I^{+}_{m} L^{+}_{\mathbf{k}j} + \text{э. с.}\right) S^{z}_{i}\,, \tag{1}$$

где для решеточных операторов имеем

$$\langle L^{+}_{\mathbf{k}j} L^{-}_{\mathbf{k}j}\rangle = \mathscr{A}\omega_{\mathbf{k}j} n_{\mathbf{k}j}\,,$$

$$\langle L^{-}_{\mathbf{k}j} L^{+}_{\mathbf{k}j}\rangle = \mathscr{A}\omega_{\mathbf{k}j} (n_{\mathbf{k}j} + 1)\,,$$

$$n_{\mathbf{k}j} = \{\exp(\omega_{\mathbf{k}j}\beta_L) - 1\}^{-1}\,,$$

$\omega_{\mathbf{k}j}$ — частота фононов j-й ветви с волновым вектором $\mathbf{k}_j$, $\mathscr{A}$ — константа спин-фононной связи; считаем, что фононы находятся в равновесии с решеткой, $\beta_L = T_L^{-1}$. В [4–6] предполагалось, что время корреляции оператора S^z_i превышает другие времена корреляции; вычисления были проведены для случая спина $I = 1/2$. В этом случае при сверхнизких температурах время ядерной спин-решеточной релаксации имеет слабую зависимость от T_L. С другой стороны, исследование ядерной релаксации при сверхнизких температурах в ряде теоретических [7–9] и экспериментальных [10,11] работ при $I > 1/2$ обнаружило существенные отличия от случая $I = 1/2$ в динамике ядерной релаксации, в частности ее многоэкспоненциальность. В [10,11] эксперименты проводились на ориентированных ядрах в металлах, причем в [10] была продемонстрирована возможность введения одного не зависящего от T_L фундаментального характерного времени $T\mu$ в случае многоэкспоненциальной релаксации при сверхнизких температурах.[1] Теоретические результаты [7–9] также конкретизированы только в случае ядерной релаксации в металлах через электроны проводимости. Поэтому представляет интерес выяснить, являются ли полученные результаты специфическими для металлов, и исследовать при сверхнизких температурах в случае $I > 1/2$ ядерную релаксацию в твердом парамагнетике, обусловленную взаимодействием (1).

Рассмотрим разбавленный твердый парамагнетик, в котором ядерные спины имеют чисто зеемановский спектр $\mathscr{H}_I = -\omega_I I^z$. Вычисляя средний поток ядерной зеемановской энергии, обусловленный взаимодействием (1), с помощью неравновесного статистического оператора Зубарева [12], получаем

$$\overline{K}_I = L_{II}(\beta_I - \beta_L), \tag{2}$$

где β_I — обратная температура ядерной зеемановской подсистемы. В изотропной модели для фононов, имеющих среднюю скорость $\bar{u}$, предполагая, что электронный спин $(S = 1/2)$ «неподвижен» $(\langle (S_i^z)^2 \rangle = 1/4)$, имеем

$$L_{II} = 3 \int\limits_0^{\omega_m} d\omega \frac{\omega^2}{2\pi^2 \bar{u}^3} L_{II}(\omega), \tag{3}$$

$$L_{II}(\omega) = \frac{\mathscr{A}\omega_I^2 \omega}{8} \sum_{im} \{ |K_{im}^{++}|^2 \mathscr{I}_1 + |K_{im}^{+-}|^2 \mathscr{I}_2 \}, \tag{4}$$

$$\mathscr{I}_1 = \frac{2\,\mathrm{th}\,\{(\omega_I \beta - \omega\beta_L)/2\}}{\omega_I \beta - \omega \beta_L} \int\limits_{-\infty}^{\infty} dt \exp\,[i(\omega_I - \omega)t] \times$$
$$\times \{ \langle \Gamma_m^- \Gamma_m^+ \rangle (n(\omega) + 1) + \langle \Gamma_m^+ \Gamma_m^- \rangle n(\omega) \},$$

$$\mathscr{I}_2 = \frac{2\,\mathrm{th}\,\{(\omega_I \beta + \omega\beta_L)/2\}}{\omega_I \beta + \omega \beta_L} \int\limits_{-\infty}^{\infty} dt \exp\,[i(\omega_I + \omega)t] \times$$
$$\times \{ \langle \Gamma_m^- \Gamma_m^+ \rangle n(\omega) + \langle \Gamma_m^+ \Gamma_m^- \rangle (n(\omega) + 1) \}.$$

С другой стороны,

$$\overline{K}_I = \frac{\partial \overline{\mathscr{H}}_I}{\partial p_I} \frac{dp_I}{dt}, \tag{5}$$

где $p_I = \langle I^z \rangle / I$ — ядерная поляризация. Приравнивая (2) к (3), (4) и (5), получаем

---

[1] Важность введения такого времени релаксации объясняется тем, что время релаксации, полученное путем анализа релаксационных кривых, не описывающихся одной экспонентой, зависит от начального состояния ядерных спинов, данные о котором отсутствуют или не точны [10,11], в то время как $T\mu$ не зависит от исходного состояния системы.

$$\frac{dp_I}{dt} = -\frac{K}{\tau_s} p_I \left(1 - \frac{\operatorname{th}(\omega_I \beta_L/2)}{\operatorname{th}(\omega_I \beta_I/2)}\right), \tag{6}$$

где

$$K = \left(\frac{\omega_I}{\omega_s}\right)^3 \frac{\operatorname{th}(\omega_s \beta_L/2)}{\operatorname{th}(\omega_I \beta_L/2)} f\{|K^{++}|^2 + |K^{+-}|^2\},$$

$$|K^{\alpha\beta}|^2 = N_I^{-1} \sum_i{}' \, |K_{im}^{\alpha\beta}|^2, \quad \alpha, \beta = +, -,$$

N_I — число ядерных спинов; суммирование по i идет по всем узлам, доступным для парамагнитных центров; f — их разбавление,

$$\tau_s^{-1} = \frac{3\mathscr{A}\omega_s^3}{4\pi \bar{u}^3} \operatorname{cth}(\omega_s \beta_L/2)$$

— скорость однофононной электронной спин-решеточной релаксации. Ядерная поляризация выражается через β_I с помощью функции Бриллюэна $p_I = B_I\,(Ix)$, $x = \omega = {}_{I I}\beta$

$$B_I\,(Ix) = \frac{2I+1}{2I} \operatorname{cth} \frac{x(2I+1)}{2} - \frac{1}{2I} \operatorname{cth} \frac{x}{2},$$

поэтому (6) является сложным нелинейным уравнением относительно β_I. В случае $I = 1/2$ уравнение (6) сводится к виду

$$\frac{dp_I}{dt} = -\frac{K}{\tau_s}(p_I - p_{IL}), \tag{7}$$

где

$$p_I = \operatorname{th}(\omega_1 \beta_I/2), \quad p_{IL} = \operatorname{th}(\omega_I \beta_L/2),$$

т. е. получаем известный результат. В общем случае $I > 1/2$ уравнение (6) описывает нелинейную релаксацию. Оно может быть записано также в виде

$$\frac{d\langle I^z\rangle}{dt} = -\frac{K}{\tau_s}\langle I^z\rangle + \frac{K}{\tau_s}\{I(I+1) - \langle (I^z)^2\rangle\} \operatorname{th}(\omega_I \beta_L/2) \tag{8}$$

(где $\langle I^z\rangle = I\ B_I\,(I_x)$), который имеет ту же структуру, что и уравнение ядерной релаксации, полученное в [7–9] методом отображения матрицы плотности на пространство c-чисел. В работах [7–9] показано, что эволюция $\langle I^z\rangle$ и $\langle (I^z)^2\rangle$ к равновесным значениям, удовлетворяющая (8), является многоэкспоненциальной

$$\langle I^z\rangle = \langle I^z\rangle_{\text{равн}} + \sum_{n=1}^{2I} c_n \exp(-t/\tau_n), \tag{9}$$

$$\langle (I^z)^2 \rangle = \langle (I^z)^2 \rangle_{\text{равн}} + \sum_{n=1}^{2I} b_n \exp(-t/\tau_n). \tag{10}$$

Выражения для c_n, b_n и τ_n в случае $I=1$ и $I=3/2$ приведены в [9, 13] и применимы для нашего рассмотрения при замене $T_1^{-1} \to K/\tau_s$.

При малых отклонениях p_I от равновесного значения p_{IL} нелинейное уравнение (6) можно линеаризовать. Линеаризованное уравнение описывает одноэкспоненциальную релаксацию со временем $T_{\text{лин}}$, сложным образом зависящим от T_L. Переход же в $T_{\text{лин}}$ к случаю, когда $\omega_I \beta_L \gg 1$, приводит к не зависящей от T_L одноэкспоненциальной релаксации

$$\frac{dp_I}{dt} = -2I \frac{3\mathscr{A}\omega_I^3}{4\pi \bar{u}^3} f \{|K^{++}|^2 + |K^{+-}|^2\} (p_I - p_{IL}), \tag{11}$$

причем скорость этой релаксации в $2I$ раз больше, чем скорость ядерной релаксации по этому же механизму в случае $\omega_I \beta_L \gg 1$ и $I=1/2$ (см. (7)). Переход к не зависящей от температуры решетки релаксации в предельном случае $T_L \to 0$ неудивителен. При $T_L \to 0$ и малых отклонениях от равновесия релаксация обусловлена переходами между двумя нижними уровнями $(I-1) \to I$ зеемановского спектра (остальные уровни не заселены) и характеризуются матричным элементом $\langle I | I_m^+ I_m^- | I \rangle = \langle I-1 | I_m^- I_m^+ | I-1 \rangle = 2I$, причем при сверхнизких температурах основную роль в релаксации играет спонтанная эмиссия, которая обусловливает время релаксации, не зависящее от T_L. Переходя в (6) к высоким температурам решетки $T_L^{BT} \gg \omega_z$ и сравнивая результат с (11) (зная время релаксации T_1^{BT} при T_L^{BT}), можно оценить время релаксации в пределе $T_L \to 0$ по формуле

$$T_\mu \equiv T_1|_{T_L \to 0} = T_1^{BT} \frac{T_L^{BT}}{\omega_z I}, \tag{12}$$

где ω_z — зеемановская частота спинов I. Подчеркнем, что результат (12) справедлив в случае многоуровневого зеемановского спектра спинов, когда как при сверхнизких, так и при высоких температурах эффективен один и тот же механизм релаксации и обмен энергией спинов с фононами носит однофононный характер. В частности, такой же результат был получен в случае ядерной релаксации в металлах через электроны проводимости [10], поскольку механизм релаксации ядер в металлах одинаков при высоких и сверхнизких температурах. (В [10] время T_μ называется фундаментальным временем ядерной релаксации). Электронная спин-решеточная релаксация при низких температурах в случае, когда электронные спины $(S > 1/2)$ имеют чисто зеемановское расщепление уровней, должна происходить, согласно уравнениям (6), (8), (11), с заменой $I \to S$, $p_I \to p_s$, $\omega_I \to \omega_s$, $K=1$. После такой замены вышеприведенные результаты могут быть применены к описанию электронной спин-решеточной релаксации в случае ионов в S-состоянии, являющихся кубическими центрами и обладающих эквидистантным спектром. Примером может служить кубический центр Eu^{2+} в SrS (спин $S=7/2$), который имеет чисто зеемановский спектр [14]. Данными по релаксации Eu^{2+} в SrS мы не располагаем, однако если для оценки порядка величины T_μ воспользоваться результатами работы [15], в которой при высоких температурах экспериментально наблюдался прямой процесс релаксации кубического центра Eu^{2+} в CaF_2 на частоте 8.9 ГГц со временем

$$T_1 = (12 T_L^{BT})^{-1}, \tag{13}$$

то, согласно (12), (13), получаем, что в пределе сверхнизких температур $T_\mu \sim 56$ мс.

Рассмотрим теперь на основе данных работы [1] релаксацию ^{165}Ho — собственных ядер (спин $I = 7/2$) парамагнитных ионов Ho^{3+} в неразбавленном ($f = 1$) гольмиевом этилсульфате по механизму, описанному в [1,4]. Для оценки скорости ядерной релаксации воспользуемся уравнением (11). (Выражение (12) в данном случае непригодно, так как при переходе от высоких температур к сверхнизким механизм ядерной релаксации в данном случае не остается одинаковым). Из (11) при $|K^{++}|^2 = 0, |K^{+-}|^2 = (A_\perp/2\Delta_{||})^2$, $\omega_I = A_{||}$, где $A_{||}$ и $A_\perp$ — продольная и поперечная константы скалярного сверхтонкого взаимодействия ядер ^{165}Ho с собственным электронным спином, $\Delta_{||}$ — электронное расщепление при постоянном магнитном поле $H_0 \| c$, получаем

$$T_\mu = 2I \frac{3A_{||}^3 \mathscr{A}}{4\pi \bar{u}^3} \left(\frac{A_\perp}{2\Delta_{||}}\right)^2,$$

что совпадает с оценкой, приведенной авторами [1] на основе вычисления матричного элемента перехода между двумя нижними ядерными подуровнями $|7/2, -1\rangle \rightleftarrows |5/2, -1\rangle$ основного электронного уровня $|-1\rangle$ с учетом примеси вышележащего электронного состояния $|0\rangle$ и согласующейся с их экспериментальными данными.

Таким образом, в данной работе получено уравнение эволюции ядерной поляризации в твердом парамагнетике в процессе однофононного обмена энергией ядерных спинов с фононами через «неподвижные» электронные спины. Это уравнение получено гораздо более простым способом, чем аналогичное уравнение в [7–9] (отметим, что T_1 в [7–9] выражено через параметры внешней среды ядерных спинов только для случая ядерной релаксации в металлах через электроны проводимости). Показано, что слабо зависящие от температуры решетки при сверхнизких температурах механизмы ядерной релаксации в твердых парамагнетиках, исследованные в [4–6] при $I = 1/2$, работают и при $I > 1/2$; оценено время релаксации $T_1|_{T_L \to 0}$. Общая формула (11) в конкретном частном случае дает известный результат [1], подтвержденный экспериментально.

В заключение авторы выражают признательность Т. И. Санадзе и В. А. Ацаркину за обсуждение результатов работы.

Список литературы

[1] Abragam A., Bacchella G. L., Glättli H. et al. // Physica. 1976. V. 81B. P. 245—258.
[2] Kuhns P. L., Hammel P. C., Gonen O., Waugh J. S. // Phys. Rev. 1987. V. 35B. P. 4591—4593.
[3] Waugh J. S., Hammel P. C., Kuhns P. L., Gonen O. // Bull. Magn. Res. 1989. V. 11. N 1—2. P. 97—102.
[4] Waugh J. S., Slichter Ch. P. // Phys. Rev. 1988. V. 37B. P. 4337—4339.
[5] Буишвили Т. Л., Фокина Н. П. // ЖЭТФ. 1989. Т. 95. С. 2135—2139.
[6] Буишвили Л. Л., Буишвили Т. Л., Фокина Н. П. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 50. № 5. С. 245—246.
[7] Hatshitsume N., Shibata F., Shing M. // J. Stat. Phys. 1977. V. 17. P. 155—165.
[8] Shibata F. // J. Phys. Soc. Japan. 1980. V. 49. N 1. P. 15—24.
[9] Shibata F., Hamano Y. // J. Phys. Soc. Japan. 1983. V. 52. N 4. P. 1410—1419.
[10] Bacon F., Barclay J. A., Brewer W. D. et al. // Phys. Rev. 1972. V. 5B. P. 2397—2409.
[11] Дупак Я., Коничек Я., Павлов В. И. и др. // Препринт ОИЯИ. Дубна, 1980. Р6-80-481.
[12] Зубарев Д. Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971. 416 с.
[13] Shibata F., Asou M. // J. Phys. Soc. Japan. 1980. V. 49. N 4. P. 1234—1241.
[14] Bleaney B., Low W. // Proc. Phys. Soc. 1955. V. 68A. P. 55—58.
[15] Huang C. Y. // Phys. Rev. 1965. V. 139. N 1A. P. 241—254.