Ядерные релаксации, обусловленные находящимися в двухуровневых системах парамагнитными примесями

© Л.Л. Буишвили, Т.Л. Буишвили, Л.Ж. Захаров, Р.Л. Лепсверидзе, Г.Л. Топчишвили

Институт физики академии наук Грузии,
380077 Тбилиси, Грузия

(Поступила в Редакцию 23 января 1997 г.)

Проведено сравнение скоростей двух типов ядерной спин-решеточной релаксации. Изучена также поперечная релаксация ядерных спинов, взаимодействующих с парамагнитными центрами, в предположении, что парамагнитные центры образуют туннельные двухуровневые системы. Рассчитана скорость поперечной релаксации и показано, что при определенных температурах скорость поперечной релаксации определяется двухуровневыми системами.

В последнее время интенсивно изучаются физические свойства неупорядоченных систем при низких температурах ($T \leqslant 1\,\mathrm{K}$). Оказалось, что при указанных температурах в определении физических свойств таких систем существенную роль играют туннельные двухуровневые системы (ДУС) [1,2]. Основной особенностью этих систем является то, что их плотность состояний слабо зависит от энергии и остается практически постоянной величиной.

Одним из результативных методов изучения структуры твердого тела является исследование спектров ядерного магнитного резонанса и ядерной релаксации. В работе [3] изучалось влияние туннельных ДУС на ядерную спин-решеточную релаксацию, обусловленную парамагнитными примесями. Поскольку прамагнитные примеси нарушают порядок решетки, этого достаточно для реализации ДУС [4]. Таким образом, часть парамагнитных примесей может оказаться в ДУС. В этом случае за счет туннелирования парамагнитных центров (ПЦ) (находящихся в ДУС) между двумя положениями равновесия происходит изменение расстояния между ПЦ и ядром и возникает модуляция диполь-дипольного взаимодействия между ПЦ и ядром, которая в свою очередь вызывает релаксацию ядерных спинов. Такой тип релаксации называется релаксацией первого типа [5].

Было показано, что при низких температурах ($T \leqslant 1\,\mathrm{K}$) скорость продольной релаксации, обусловленная туннельными ДУС, при разумных концентрациях такова, что этот механизм может преобладать над другими механизмами релаксации. Но кроме релаксации первого типа существует и релаксация второго типа, когда релаксация ядерных спинов обусловлена флуктуациями электронных магнитных моментов (вызванная взаимодействием этих моментов с ДУС). В этом случае расстояние между ПЦ и ядром не изменяется. Конкретный механизм релаксации электронных спинов, обусловленный ДУС, приведен в работе [6]. Мы вычислим ядерную релаксацию второго типа, обусловленную ДУС, и определим условия, при которых она преобладает над релаксацией первого типа.

Интересно также изучать поперечную ядерную релаксацию, обусловленную ДУС. Действительно, в случае когда непосредственное взаимодействие между ядерными спинами слабое (например, из-за большого расстояния между ними или из-за малого значения ядерных магнитных моментов), поперечная релаксация будет определяться взаимодействием между ядерными спинами и ПЦ.

Далее показано, что в определенном интервале температур скорость поперечной релаксации, обусловленная наличием ДУС, имеет температурную зависимость, аналогичную наблюдаемой на опыте [7].

1. Ядерная релаксация второго типа обусловленная двухуровневыми системами

Рассмотрим систему, состоящую из ядерных спинов и парамагнитных примесей. Для простоты допустим, что парамагнитные примеси образуют туннельные ДУС и что между ПЦ и ДУС имеется взаимодействие следующего типа:

$$H_{SL} = \sum A_{nn}\left[S_n^z L_n^z + \frac{1}{2}(S_n^+ L_n^- + S_n^- L_n^+)\right],$$

где S_n — спин электрона, L_n — псевдоспин, описывающий ДУС, A_{nn} — константа взаимодействия ДУС и электрона.

Гамильтониан системы имеет вид

$$H = -\hbar\omega_I \sum_i I_i^z + \hbar\omega_S \sum_j S_j^z + \sum_n \varepsilon_n L_n + H_{IS} + H_{DD} + H_{SL}, \qquad (1)$$

где $\hbar\omega_I$ — зеемановская энергия ядра, I — спин ядра, $\hbar\omega_S$ — зеемановская энергия электрона, ε_n — энергия ДУС, H_{IS} представляет собой гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия между ПЦ и ядром, который имеет вид [5]

$$H_{IS} = \sum_{ij} \frac{A_{ij}^{\alpha\beta}}{R_{ij}^3} I_i^\alpha S_j^\beta,$$

где
$$A_{ij}^{\alpha\beta} = \gamma_I \gamma_S \hbar^2 f^{\alpha\beta}(\theta_{ij}, \varphi_{ij}),$$
γ_I и γ_S — гиромагнитные отношения для ядра и ПЦ соответственно, $f^{\alpha\beta}(\theta_{ij}, \varphi_{ij})$ — известные угловые функции [5], R_{ij} — расстояние между ядром и ПЦ, H_{DD} — взаимодействие между туннельными ДУС.

Для получения выражения времени ядерной релаксации воспользуемся формулой [8]
$$\frac{1}{T_1} = \frac{\frac{1}{2}\int\langle[K(t), K]\rangle dt}{\frac{\partial}{\partial\beta}\langle H_I\rangle},$$
где $K = \frac{i}{\hbar}[H, H_I]$, $K(t) = e^{iHt/\hbar}Ke^{-iHt/\hbar}$, угловые скобки означают статическое усреднение, H_I — зеемановская энергия ядра.

Чтобы получить выражение для $1/T_1$, необходимо определить корреляционную функцию $\langle S_j^+ S_j^-(t)\rangle$. Сначала учтем только секулярную часть взаимодействия H_{SL}. Для этого воспользуемся методом, изложенным в [5]. После несложных вычислений получим
$$\langle S_j^+ S_j^-(t)\rangle \simeq \langle S_j^- S_j^+(t)\rangle = \langle S_j^- S_j^+\rangle \exp[-t\langle (B_{ij}L_i^z/\hbar)^2\rangle \tau_D],$$
где τ_D — время корреляции псевдоспиновой корреляционной функции [9], которое имеет вид
$$\tau_D = \frac{1.8\hbar(64\pi\rho v^2)}{pN_D^2\gamma^4 B^{-1/2}}, \tag{2}$$
N_D — концентрация ДУС, p — плотность состояний ДУС, γ — константа связи ДУС с фононами, ρ — плотность образца, v — скорость звука в образце, B — численный множитель порядка 10^{-2}.

После вычислений в приближении $\omega_S^2 \gg \langle (B_{ij}L_i^z/\hbar)^2\rangle \tau_D^2$ для $\frac{1}{T_1}$ получим
$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{4\hbar^2}\sum_j |(u_{ij}^{+-} + u_{ij}^{++})|^2 \langle S_j^- S_j^+\rangle \frac{\langle (B_{ij}L_i^z/\hbar)^2\tau_D}{\omega_S^2}.$$

Заменяя L_j^z на соответствующую флуктуацию и переходя от суммирования к интегрированию, получим
$$\frac{1}{T_1} = C_S\frac{\bar{p}\tau_D}{16\hbar^4}\frac{\bar{B}^2}{\omega_S^2}\ln\left[\frac{\varepsilon_{\max}}{e\Delta_0}\left(|\bar{A}^{++}|^2 + |\bar{A}^{+-}|^2\right)Tk_B\right],$$
где $\bar{A}$ — среднее значение константы взаимодействия ДУС и электронов, C_S — относительная концентрация ПЦ, $\bar{p}$ — плотность состояния ДУС по энергии, k_B — постоянная Больцмана.

С понижением температуры в определении корреляционной функции $\langle S_j^+ S_j^-(t)\rangle$ большую роль играет несекулярная часть взаимодействия H_{SL}, которую можно учитывать с помощью теории возмущений [5].

Для скорости релаксации получим
$$\frac{1}{T_1} = C_S\frac{\bar{p}\pi}{16\hbar^3}\frac{\bar{B}^2}{\omega_S^2}\left[|\bar{A}^{++}|^2 + |\bar{A}^{+-}|^2\right] \times \frac{N_S}{N_I}\ln\frac{\hbar\omega_I + \sqrt{(\hbar\omega_I)^2 - \Delta_0^2}}{\Delta_0}.$$

Окончательно полная скорость релаксации второго типа для рассмотренной системы имеет вид
$$\frac{1}{T_1} = \frac{\bar{p}}{16\hbar^3}\frac{\bar{B}^2}{\omega_S^2}\left[|\bar{A}^{++}|^2 + |\bar{A}^{+-}|^2\right] \times \left[\frac{k_BT\tau_D}{\hbar}\ln\frac{\varepsilon_{\max}}{e\Delta_0} + \pi\ln\frac{\hbar\omega_I + \sqrt{(\hbar\omega_I)^2 - \Delta_0^2}}{\Delta_0}\right]. \tag{3}$$

Таким образом, скорость релаксации состоит из двух частей, первая из которых пропорциональна температуре, а другая постоянна. Из (3) следует, что при температуре
$$T \sim \frac{\hbar\pi}{\tau_D k_B}\ln\frac{\hbar\omega_I + \sqrt{(\hbar\omega_I)^2 - \Delta_0^2}}{\Delta_0}\ln^{-1}\frac{\varepsilon_{\max}}{e\Delta_0}$$
происходит переход от пропорциональной от температуры зависимости к отсутствию зависимости от температуры.

Если для τ_D принять оценку $\tau_D \sim 10^{-9}$ s [9] и
$$\ln\frac{\hbar\omega_I + \sqrt{(\hbar\omega_I)^2 - \Delta_0^2}}{\Delta_0}\ln^{-1}\frac{\varepsilon_{\max}}{e\Delta_0} \sim 10^{-1},$$
то для температуры перехода получаем $T \sim 10^{-3}$ K.

Сравним скорость релаксации второго типа со скоростью релаксации первого типа [3] для одной и той же системы. Сравнение этих скоростей релаксации для случая $\omega_I\tau < 1$ дает
$$\frac{T^{(2)}}{T^{(1)}} = \frac{144d^2}{r_0^2}\left[\frac{\hbar\omega_S}{B}\right]\frac{\frac{1}{8}k_BT\tau_D\ln\frac{\varepsilon_{\max}}{e\Delta_0} + \frac{\pi\hbar}{32}}{k_BT\tau_D\ln\frac{\varepsilon_{\max}}{e\delta_0} + \pi\hbar\ln\frac{\hbar\omega_I + \sqrt{(\hbar\omega_I)^2 - \Delta_0^2}}{\Delta_0}}, \tag{4}$$
где d — расстояние между двумя положениями равновесия в ДУС, r_0 — среднее расстояние между ядром и ПЦ. При относительной концентрации ПЦ порядка 10^{-3} среднее расстояние между ядром и ПЦ составляет величину порядка 10 Å, расстояние между двумя положениями равновесия в ДУС $d \sim 10^{-1}$ Å, поэтому $144d^2/r_0^2 \sim 10^{-2}$. С учетом сказанного из (4) видно, что в случае сильных магнитных полей $\hbar\omega_S > 10\bar{B}$ скорость релаксации первого типа преобладает над скоростью релаксации второго типа.

2. Поперечная ядерная релаксация, обусловленная двухуровневыми системами

Рассмотрим ядерную поперечную релаксацию, обусловленную эффективным взаимодействием между ядерными спинами, ПЦ и ДУС.

Статическая часть взаимодействия ядерных спинов и ПЦ вносит вклад в неоднородную ширину линии ЯМР, поэтому эту часть взаимодействия мы не будем рассматривать.

Спиновой гамильтониан рассматриваемой системы имет вид (1).

Учитывая тот факт, что ПЦ находятся в ДУС, представим расстояние между ядром и ПЦ в виде

$$R_{ij} = |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{d}L_i^z| = \left(r_{ij}^2 + d^2 + 2r_{ij}dL_i^z\cos(\alpha_i)\right),$$

где α_i — угол между векторами $\mathbf{r}_{ij}$ и $\mathbf{d}$, $|\mathbf{d}|$ — расстояние между двумя положениями равновесия в ДУС, $|\mathbf{r}_{ij}|$ — расстояние между ПЦ и центром ДУС; кроме того, $|\mathbf{d}| \ll |\mathbf{r}_{ij}|$.

С учетом сказанного в первом порядке по $|\mathbf{d}|/|\mathbf{r}_{ij}|$ для взаимодействия между ПЦ, образующими ДУС, и ядрами в диагональном по состояниям ДУС представлении получим

$$H_{IS}^D = -3d\sum_{ij}\frac{A_{ij}^{\alpha\beta}}{r_{ij}^3}\cos(\alpha_i) \times\left\{L_i^z\frac{\sqrt{\varepsilon_i^2-\Delta_{0i}^2}}{\varepsilon_i} + \frac{\Delta_{0i}}{2\varepsilon_i}(L_i^+ + L_i^-)\right\}I_i^\alpha S_j^\beta. \quad (5)$$

Статическую часть этого взаимодействия мы не рассматриваем. Поэтому в этом гамильтониане вместо L_i^z подразумеваем его флуктуацию.

Для скорости поперечной релаксации $1/T_2$, обусловленной гамильтонианом H_{IS}^D, получим выражение

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{4\langle I_x^2\rangle}\int\left(\langle\tilde{K}_x\tilde{K}_x(t)\rangle + \langle\tilde{K}_x(t)\tilde{K}_x\rangle\right)dt, \quad (6)$$

где

$$\tilde{K}_x = \frac{1}{i\hbar}\left[I_x,\, UH_{IS}^DU^{-1}\right], \quad U = \exp\left[i\sum_m\omega_I I_m^z t\right],$$

$$I_x^z = \sum_m I_m^z.$$

Для величины $\tilde{K}_x$ имеем

$$\tilde{K}_x = -\frac{3i}{2}d\sum_{ij}\frac{\cos(\alpha_i)}{r_{ij}^4}\left\{L_i^z\frac{\sqrt{\varepsilon_i^2-\Delta_{0i}^2}}{\varepsilon_i} + \frac{\Delta_{0i}}{2\varepsilon_i}(L_i^+ + L_i^-)\right\}\left\{A_{ij}^{zz}(I_i^+ - I_i^-)S_j^z + 2A_{ij}^{+-}I_i^z(S_j^- a - S_j^+ a^+) + A_{ij}^{z+}(I_i^+ - I_i^-)S_j^+ + 2aA_{ij}^{z+}I_i^zS_j^z + A_{ij}^{z-}(I_i^+ - I_i^-)S_j^- - 2a^+A_{ij}^{z-}I_i^zS_j^z + 2aA_{ij}^{++}I_i^zS_j^+ - 2a^+A_{ij}^{--}I_i^zS_j^-\right\}.$$

Операторы a, a^+ и $a(t)$, $a^+(t)$ (в гейзенберговском представлении) определены следующим образом:

$$\langle aa^+(t)\rangle = \langle a^+a(t)\rangle = \cos\omega_I t,$$

$$\langle aa(t)\rangle = \langle a^+a^+(t)\rangle = 0.$$

При вычислении $1/T_2$ учтем, что время корреляции корреляционной функции $\langle L_i^z L_i^z(t)\rangle$ при больших концентрациях ДУС определяется взаимодействием между ДУС H_{DD} и дается выражением (2).

Окончательно для скорости поперечной релаксации с помощью выражения (6) в приближении $\varepsilon_0 < k_BT$ (ε_0 — минимальная энергия ДУС), ω_I, $\omega_S > \Delta_0$, $\omega_I\tau_D < 1$, $\omega_S\tau_D < 1$, $\omega_S\tau_D \gg 1$, получим

$$\frac{1}{T_2} = \frac{P\pi}{\hbar}C_S\left(\frac{d}{r_0}\right)\left(\frac{\gamma_I\gamma_S\hbar^2}{r_0^3}\right)^2 \times\left\{1 + 10\left(1 - \mathrm{th}^2\frac{\hbar\omega_S}{2Tk_B}\right) + \frac{k_B\tau_DT}{\hbar\pi}\ln\frac{\varepsilon_{\max}}{e\Delta_0}\right\}, \quad (7)$$

где C_S — относительная концентрация ПЦ, r_0 — среднее расстояние между атомами, p — плотность состояний по энергии, $\varepsilon_{\max}$ — максимальное значение энергии ДУС.

В пределе $T \ll \hbar\omega_S$ из (7) получим

$$\frac{1}{T_2} = \frac{p\pi}{\hbar}C_S\left(\frac{d}{r_0}\right)^2\left(\frac{\gamma_I\gamma_S\hbar^2}{r_0^3}\right)^2\left\{1 + \frac{k_B\tau_DT}{\hbar\pi}\ln\frac{\varepsilon_{\max}}{e\Delta_0}\right\}. \quad (8)$$

Как видно из (8), в выражении для скорости поперечной релаксации имеются два члена: один — постоянный, другой — пропорциональный температуре. При $\tau_D \sim 10^{-9}$ s и $T \sim 1$ K преобладающим будет второй член.

В работе [7] были исследованы релаксации Pr^{141} в двухфазном соединении $Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$. В отмеченной работе температурная зависимость ядерной поперечной релаксации аналогична полученной нами температурной зависимости в (7) и (9). Поэтому предполагаем, что поперечная релаксация Pr^{141} может быть обусловлена ДУС.

В заключение заметим, что проведение исследований описанных в настоящей публикации, стало возможным во многом благодаря гранту N MXK000, полученному от Международного научного фонда.

Список литературы

[1] Дж. Блэк. В кн.: Металлические стекла / Под ред. Г. Гюнтеродта, Г. Бека. Мир, М. (1983). 245 с.
[2] Б.П. Смоляков, Е.П. Хаймович. УФН **136**, *2*, 317 (1982).
[3] L.L. Buishvili, L.Zh. Zakharov, A.I. Tugushi, N.P. Fokina. Physica **B 168**, 205 (1991).
[4] W.A. Phillips. J. Non-Cryst. Sol. **31**, 267 (1978).
[5] А. Абрагам. Ядерный магнетизм. ИЛ. М. (1963). 551 с.
[6] T. Room. Paramagnetic H^{2-} and F^+ centers in CaO crystals: spectra, relaxation and recombination lumines cence. Thesis for degree of PhD in Physics. Tallin (1993).
[7] О.Н. Бахарев, А.Г. Володин, А.В. Дутлав, А.В. Егоров, М.В. Еремин, А.Ю. Завидонов, О.В. Лавизина, М.С. Тагиров, М.А. Теплов. ЖЭТФ **101**, *2*, 693 (1992).
[8] И.В. Александров. Теория магнитной релаксации. Наука, М. (1969).
[9] I. Szeftel, H. Alloul. J. Non-Cryst. Sol. **29**, 253 (1978).