Физика низких температур, 1996, т. 22, № 1, с. 75–78 УДК 538.955

Ядерная релаксация при сверхнизких температурах, стимулированная парамагнитной примесью

Р. Х. Сабиров

Московский педагогический государственный университет им. В. И. Ленина, Россия, 119882, г. Москва, ул. М. Пироговская, 1

Статья поступила в редакцию 28 августа 1995 г.

Рассмотрен механизм релаксации колебаний ядерных спинов за счет взаимодействия с парамагнитной примесью, при котором в результате непосредственного взаимодействия спинов ядра и примеси происходит одновременная их переориентация. Электронные спины дополнительно переориентируются вследствие электронного спин-спинового взаимодействия. Дано физическое обоснование необходимости учета этого механизма релаксации при сверхнизких температурах. Получено общее выражение для скорости непосредственной релаксации колебаний ядерных спинов с учетом исследуемого механизма релаксации. Проведены численные оценки эффективности указанного механизма. Показано, что он может стать доминирующим при сверхнизких температурах. При этом скорость релаксации не зависит от температуры.

Розглянуто механізм релаксації коливань ядерних спінів за рахунок взаємодії з парамагнітною домішкою, при якому в результаті безпосередньої взаємодії спінів ядра та домішки відбувається одночасна їх переорієнтація. Електронні спіни додатково переорієнтуються за рахунок електронної спін-спінової взаємодії. Дано фізичне обгрунтування необхідності обліку цього механізма релаксації при наднизьких температурах. Одержано загальний вираз для швидкості безпосередньої релаксації коливань ядерних спінів з урахуванням механізма релаксації, що досліджується. Проведено чисельні оцінки ефективності зазначеного механізма. Показано, що він може бути домінуючим при наднизьких температурах. При цьому швидкість релаксації не залежить від температури.

Релаксация колебаний ядерных спинов диамагнитного кристалла во многих случаях осуществляется за счет диполь-дипольного взаимодействия ядерных спинов I_i с быстро релаксирующими электронными спинами S_j примесных парамагнитных ионов [1–4]. Скорость непосредственной релаксации i-го ядра благодаря взаимодействию с ближайшим к нему j-м парамагнитным центром определяется выражением ($I = 1/2$) [4,5]

$$T_n^{-1} = V_{ji}^{z+}V_{ji}^{z-}\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t}\langle\{S_j^z\,,\,S_j^z(t)\}\rangle\,dt + \\ + V_{ji}^{+-}V_{ji}^{-+}\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t}\langle\{S_j^-\,,\,S_j^+(t)\}\rangle\,dt + \\ + V_{ji}^{++}V_{ji}^{--}\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t}\langle\{S_j^+\,,\,S_j^-(t)\}\rangle\,dt\,, \qquad (1)$$

где ω — ларморова частота ядра; $S_j^\alpha(t)$ — оператор S_j^α в представлении Гейзенберга; $V_{ji}^{\alpha\beta}$ — константы, характеризующие величину электрон-ядерного взаимодействия; $\{A, B\} = AB + BA$. В теории ядерной релаксации обычно [1–4] ограничиваются учетом лишь корреляционной функции $\langle\{S_j^z\,,\,S_j^z(t)\}\rangle$, т.е. учетом процессов с переворачиванием ядерного спина без изменения состояния электронного спина в результате непосредственного их взаимодействия. Физическим обоснованием этому служит тот факт, что зеемановская энергия ядер в среднем на три порядка меньше энергии электронов.

Однако при сверхнизких температурах ($kT \ll \omega_0$, k — постоянная Больцмана; ω_0 — ларморова частота электрона), как показано в работах [5,6] на примере, когда корреляции электронного спина обусловлены спин-фононным взаимодействием, эффективным может стать механизм релаксации колебаний ядерных спинов, вызванных поперечными компонентами электронного спина. При достаточно высокой концентрации электронных спинов корреляции электронного спина при низких температурах могут быть связаны не со спин-фононным, а с их спин-спиновым взаимодействием. В этом случае при сверхнизких температурах также можно ожидать проявления механизма релаксации колебаний ядерных спинов, обусловленного поперечными компонентами электронного спина. Этот механизм описывается двумя последними членами в выражении (1). Дело в том, что в этой области температур (высокая поляризация электронных спинов) для эффективности обычно рас-

© Р. Х. Сабиров, 1996

сматриваемого механизма релаксации может не хватить электронных спиновых возбуждений. Если же при непосредственном взаимодействии электронного и ядерного спинов происходит одновременная их переориентация, то отпадает необходимость в наличии в кристалле электронных спиновых возбуждений. В этом случае ядро как бы само создает необходимые для своей релаксации спиновые возбуждения.

Интересно оценить область температур, в которой релаксация колебаний ядерных спинов обусловлена взаимодействием спинов ядер с поперечными компонентами электронных спинов при наличии электронных спин-спиновых взаимодействий. Важность такой оценки связана с тем, что температуры ниже 1 К широко используются при динамической поляризации ядер. Однако прежде чем перейти к расчету, следует отметить следующее. Интересные результаты относительно низкотемпературной релаксации ядер в концентрированных парамагнетиках приведены в работах [7,8]. При этом на основе подхода, ранее предложенного в работе [9], исследован случай релаксации колебаний ядерных спинов через некрамерсовы дублеты с отличным от нуля расщеплением в отсутствие внешнего магнитного поля при одновременном выполнении условий $\omega_0 >> kT$ и $\omega_d \sim kT$, где ω_d — характерная энергия электронного спин-спинового взаимодействия. При малой концентрации парамагнитной примеси при низких температурах наряду с условием $\omega_0 >> kT$ следует ожидать выполнения условия $\omega_d << kT$. Релаксация колебаний ядерных спинов через некрамерсовы дублеты применительно к этим условиям рассмотрена в работе [10], но с учетом лишь традиционного механизма релаксации, соответствующего первому члену в выражении (1).

Для решения поставленной задачи необходимо вычислить корреляционные функции $\langle\{S_j^-, S_j^+(t)\}\rangle$ и $\langle\{S_j^+, S_j^-(t)\}\rangle$ для системы, описываемой гамильтонианом

$$\hat{H} = \omega_0 \sum_j S_j^z + \sum_{ij} (A_{ij} S_i^+ S_j^- + B_{ij} S_i^z S_j^z) , \qquad (2)$$

где A_{ij} и B_{ij} — константы, характеризующие величину электронного спин-спинового взаимодействия. Для определения корреляционных функций можно воспользоваться соотношением [11]

$$2\,\mathrm{Re}\,\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t}\langle\{A(t), B\}\rangle\, dt , \qquad (3)$$

где $\langle\langle A|B\rangle\rangle_E$ — функция Грина в E-представлении. Таким образом, проблема заключается в расчете фурье-образов или функций Грина соответствующих корреляционных функций, входящих в выражение (1). Эта задача весьма сложна. Дело в том, что если для фурье-образа корреляционной функции $\langle\{S_j^z, S_j^z(t)\}\rangle$ можно воспользоваться моделью «обрезанной» лоренцевой кривой, то это недопустимо в общем случае для фурье-образов корреляционных функций $\langle\{S_j^-, S_j^+(t)\}\rangle$ и $\langle\{S_j^+, S_j^-(t)\}\rangle$. Их вклад в скорость непосредственной ядерной релаксации определяется значением их фурье-образов на частоте ω_0, т.е. на далеком крыле линий. Поэтому необходимо знать корректное поведение фурье-образов не в центральной части, а на крыльях. При использовании модели обрезанной лоренцевой линии может даже оказаться, что величина ω_0 находится за пределами частоты обрезания линии.

В работе [12] проведен расчет функции Грина $\langle\langle S_j^z \mid S_j^z\rangle\rangle_E$ в представлении цепных дробей. По существу, как показывает расчет, приближения работы [12] соответствуют модификации модели обрезанной лоренцевой кривой. Но обрезание здесь происходит на частоте в 1,15 раз большей частоты обрезания истинной модели обрезанной лоренцевой линии. При этом наблюдается более сильный спад линии на крыльях. Несмотря на сказанное, мы все же воспользуемся вначале и для функций Грина $\langle\langle S_j^- \mid S_j^+\rangle\rangle_E$, $\langle\langle S_j^+ \mid S_j^-\rangle\rangle_E$ схемой расчета работы [12]. Тогда, следуя работам [12,13], для скорости непосредственной ядерной релаксации можно получить

$$T_n^{-1} = V_{ji}^{z+} V_{ji}^{z-} \left(1 - \frac{\omega^2}{\delta_z^2}\right)^{1/2} \frac{\tau_z}{1+\tau_z^2\omega^2} + 2(V_{ji}^{+-} V_{ji}^{-+} + V_{ji}^{++} V_{ji}^{--}) \left(1 + \gamma - \frac{\omega_0^2}{\delta^2}\right)^{1/2} \frac{\tau}{1+(1+\gamma)\tau^2\omega_0^2} . \qquad (4)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$\tau_z^{-1} = (\Delta_2^3/\Delta_4)^{1/2} ,$$
$$\tau^{-1} = (M_2^3/M_4)^{1/2} ,$$
$$\delta_z = 2(\Delta_4/\Delta_2)^{1/2} , \qquad (5)$$
$$\delta = 2(M_4/M_2)^{1/2} ,$$
$$\gamma = \omega_0 M_3/M_4 ,$$

где

$$\Delta_2 = 2(1-p^2)\sum_i A_{ij}^2 ,$$

$$\Delta_4 = 8(1-p^2)\sum_i A_{ij}^4 ,$$

$$M_2 = [1 + 4(g_\parallel/g_\perp)^4]\sum_i A_{ij}^2 , \qquad (6)$$

$$M_3 = 2p(g_\parallel/g_\perp)^2[3 + 4(g_\parallel/g_\perp)^4]\sum_i A_{ij}^3 ;$$

$$M_4 = [1 + 24(g_\parallel/g_\perp)^4 + 16(g_\parallel/g_\perp)^8]\sum_i A_{ij}^4 ,$$

$$p = -\,\mathrm{th}\,(\omega_0/2kT) .$$

Величины (6) записаны для случая малой концентрации примеси, когда в них достаточно ограничиться учетом лишь одиночных решеточных сумм, пропорциональных концентрации примеси. Также учтено, что в случае спин-спинового взаимодействия диполь-дипольной природы $B_{ij} = -2(g_\parallel/g_\perp)^2 A_{ij}$, где $g_\parallel$ и $g_\perp$ — факторы спектроскопического расщепления. Магнитное поле предполагается направленным вдоль оси z *.

Из формулы (4) следует, что механизм релаксации с одновременным опрокидыванием ядерного и электронного спинов при непосредственном их взаимодействии преобладает, если

$$\exp\left(\frac{\omega_0}{kT}\right) \geq 2\left(\frac{g_\parallel}{g_\perp}\right)^2\left(\frac{\omega_0}{\omega}\right)^2 \frac{1+\gamma}{(1+\gamma-\omega_0^2/\delta^2)^{1/2}} \times$$

$$\times \left\{\frac{1 + 24(g_\parallel/g_\perp)^4 + 16(g_\parallel/g_\perp)^8}{[1 + 4(g_\parallel/g_\perp)^4]^3}\right\}^{1/2} , \qquad (7)$$

$$\omega_0 >> kT , \quad \omega_0 = g_\parallel \beta H .$$

При выводе формулы (7) мы воспользовались явным видом констант $V_{ji}^{\alpha\beta}$ [2] и усреднили их произведения по различным ориентациям радиус-вектора r_{ij} относительно направления внешнего магнитного поля H. Учтено также, что $\delta_z >> \omega$.

Однако формула (7) применима лишь при условии, что частота обрезания $\omega_{\lim}$ фурье-образов корреляционных функций поперечных компонент электронного спина превышает значение ω_0. Поэтому прежде всего необходимо оценить величину $\omega_{\lim}$. Как можно заметить из выражения (4),

$$\omega_{\lim} = 2\left(\frac{M_3}{M_2} + \sqrt{\frac{M_3^2}{M_2^2} + \frac{M_4}{M_2}}\right) . \qquad (8)$$

Оценим $\omega_{\lim}$ приближенно, пренебрегая в выражении (8) членами, пропорциональными M_3, т.е. членами, зависящими от величины поляризации электронных спинов. Тогда в случае простой кубической решетки и изотропного g-фактора электрона с учетом численных значений величин M_2 и M_4 для значения магнитного поля $H_{\lim}$, соответствующего частоте обрезания $\omega_{\lim}$, имеем $H_{\lim} = 2{,}354 g\beta/a^3$. Здесь β — магнетон Бора; a — постоянная решетки. Эта оценка получена для [100] ориентации внешнего магнитного поля с учетом в решеточных суммах узлов в пределах куба с размером ребра $10a$. Отсюда следует, что лишь в слабых внешних магнитных полях $H \lesssim 10^2$ Э проведенный расчет корреляционных функций поперечных компонент электронного спина может считаться удовлетворительным. Однако при таких значениях H практически невозможно удовлетворить критерию сверхнизких температур $kT << \omega_0$. Поэтому данный расчет может представлять лишь академический интерес.

В работе [14] рассчитана форма линии ЭПР в магниторазбавленных кристаллах на основе так называемого метода функции памяти [15]. При этом получено, что в разбавленных парамагнетиках форма линии ЭПР в центральной части является лоренцевой, а на крыльях близка к гауссовой. Этот метод расчета может быть использован и для вычисления фурье-образов корреляционных функций поперечных компонент электронного спина. В результате, пренебрегая эффектами асимметрии линий и используя результаты работы [14], можно получить

$$T_n^{-1} = V_{ji}^{z+}V_{ji}^{z-}\left(1 - \frac{\omega^2}{\delta_z^2}\right)^{1/2}\frac{\tau_z}{1+\tau_z^2\omega^2} +$$

$$+ 2\sqrt{2\pi}(V_{ji}^{+-}V_{ji}^{-+} + V_{ji}^{++}V_{ji}^{--})\frac{\tau^{-1}}{\omega_0^2}\exp\left(-\frac{\omega_0^2}{\delta^2}\right) . \qquad (9)$$

Таким образом, механизм ядерной релаксации, связанный с поперечными компонентами электронного спина, является доминирующим, если

* В работе [12] при расчете Δ_4 допущена ошибка. В формуле (21) этой работы следует отбросить одиночные решеточные суммы.

$$\exp\left(\frac{\omega_0}{kT}\right) \geq \frac{1}{2\sqrt{2\pi}}\left(\frac{g_\parallel}{g_\perp}\right)^2\left(\frac{\omega_0}{\omega}\right)^2 \times$$

$$\times\left\{\frac{1+24(g_\parallel/g_\perp)^4+16(g_\parallel/g_\perp)^8}{[1+4(g_\parallel/g_\perp)^4]^3}\right\}^{1/2}\exp\left(\frac{\omega_0^2}{\delta^2}\right). \quad (10)$$

В случае изотропного g-фактора кристалла с простой кубической решеткой и ориентации внешнего магнитного поля [100] имеем

$$\exp\left(\frac{\omega_0}{kT}\right) \geq 0{,}3\left(\frac{\omega_0}{\omega}\right)^2\exp\left(\frac{H^2}{H_{\text{lim}}^2}\right), \quad (11)$$

где H_{lim} — ранее определенное значение магнитного поля, характеризующее частоту обрезания соответствующих линий. Поскольку $\omega_0/\omega \sim 10^3$, во внешних магнитных полях $H = H_{\text{lim}}$ неравенство (11) может быть удовлетворено при температурах $kT \leq 0{,}07\omega_0$, а в случае $H = 3H_{\text{lim}}$ — при $kT \leq 0{,}04\omega_0$. Следовательно, во внешних магнитных полях $H > 10^3$ Э и при температурах $T < 0{,}1$ K можно ожидать проявления механизма релаксации ядер за счет поперечных компонент электронного спина. При этом скорость непосредственной ядерной релаксации не зависит от температуры, пропорциональна концентрации примеси, а от магнитного поля зависит как $H^{-2}\exp(-H^2)$. При учете асимметрии рассматриваемых линий должна появиться слабая температурная зависимость скорости ядерной релаксации. Связано это с тем, что величина асимметрии определяется значением M_3 (6), которое зависит от температуры. От температуры зависит и частота обрезания ω_{lim} (8). Такая зависимость скорости релаксации от температуры присутствует, например, в выражении (4).

В заключение обратим внимание на следующее. В работе [14] утверждается, что недостатком модели обрезанной формы лоренцевой линии является точное зануление поглощения на частотах, превышающих частоту обрезания, что не должно соответствовать действительности. На наш взгляд, это утверждение не является бесспорным. Дело в том, что локальные магнитные поля, связанные со спин-спиновыми взаимодействиями, заведомо ограничены по величине сверху. Поэтому при наличии в системе лишь этих взаимодействий вполне возможно реальное зануление поглощения при высоких частотах. Это может сказаться как на результатах данной работы, так и на результатах работы [14]. В связи с этим эксперименты в области реализации обсуждаемого механизма релаксации могут представить дополнительный интерес.

1. N. Bloembergen, *Physica* **15**, 386 (1949).
2. А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).
3. Г. Р. Хуцишвили, *УФН* **87**, 211 (1965).
4. И. В. Александров, *Теория магнитной релаксации. Релаксация в жидких и твердых неметаллических парамагнетиках*, Наука, Москва (1975).
5. Р. Х. Сабиров, в сб.: *Парамагнитный резонанс*. Изд-во КГУ, Казань, **12**, 49 (1976).
6. Р. Х. Сабиров, *ФНТ* **16**, 1338 (1990).
7. С. Л. Царевский, *ФТТ* **15**, 3035 (1973).
8. С. Л. Царевский, Л. И. Швецова, *ФТТ* **18**, 740 (1976).
9. Б. И. Кочелаев, *ЖЭТФ* **38**, 999 (1960).
10. Н. С. Бендиашвили, Л. Г. Корсава, *ФТТ* **18**, 902 (1976).
11. С. В. Тябликов, *Методы квантовой теории магнетизма*, Наука, Москва (1975).
12. Р. Х. Сабиров, *ФТТ* **20**, 1992 (1978).
13. Р. Х. Сабиров, *ФТТ* **19**, 3524 (1977).
14. Л. Л. Буишвили, Г. В. Кобахидзе, *ФНТ* **20**, 1189 (1994).
15. А. Абрагам, М. Гольдман, *Ядерный магнетизм: порядок и беспорядок*, Мир, Москва (1984).

Paramagnetic impurity-induced nuclear relaxation at ultralow temperatures

R. Kh. Sabirov

A mechanism of nuclear relaxation due to the nucleus-paramagnetic impurity interaction resulted in a simultaneous reorientation of nuclear and impurity spins is considered. An additional reorientation of electron spins caused by the electron spin-spin interaction is observed. The necessity of taking this relaxation mechanism into account at ultralow temperatures is substantiated in terms of physics. A general expression for the rate of direct nuclear relaxation is derived with due regard to the relaxation mechanism under consideration. A numerical estimation of the mechanism efficiency is made. The mechanism is shown to be dominant at ultralow temperatures. In such a case the relaxation rate is independent of temperature.