

УДК 535.33

©1993

ИССЛЕДОВАНИЕ СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ТРИПЛЕТНО ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЯХ ПРИМЕСНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ, ОБУСЛОВЛЕННОЙ СПИН-ОРБИТАЛЬНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

В.А.Андреев, Ю.И.Прилуцкий

Исследован механизм спин-решеточной релаксации (СРР) в триплетно возбужденных состояниях (ТВС) примесных молекулярных кристаллов, основанный на модуляции энергии спин-орбитального взаимодействия (СОВ), возникающей из-за примешивания вращательных движений молекул и колебательных движений ядер молекул к поступательным движениям молекул при акустических колебаниях решетки. В его рамках подробно изучены прямые однофононные процессы. С использованием методов молекулярных орбиталей (МО) и атом-атомных потенциалов проведен конкретный расчет характеристик данного типа СРР для реальной решетки кристалла дейтеронафталина с примесью нафталина.

В органических молекулярных кристаллах амплитудный вектор акустических фононов содержит либрационные компоненты и компоненты, описывающие внутримолекулярные смещения ядер из положения равновесия [1⁻³]. Эти типы движений приводят к вращению молекул и к изменению внутримолекулярных распределений электронной плотности. При этом анизотропные спин-спиновые взаимодействия модулируются низко-частотными акустическими колебаниями, что индуцирует новые каналы СРР ТВС: СПВ-механизм (связь поступательных и вращательных движений молекул) [1,3,4] и СПВК-механизм (связь поступательных движений молекул с внутримолекулярными колебаниями ядер) [2]. С другой стороны, анализ СПВ- и СПВК-движений показал, что они также могут модулировать СОВ, которое дает вклад в расщепление нулевого поля и вызывает релаксационные переходы между спиновыми подуровнями ТВС примесных молекул.

В настоящей работе построена теория вышеуказанного механизма СРР. В ее рамках подробно изучены прямые однофононные процессы. С использованием методов МО [5] и атом-атомных потенциалов [6] проведен конкретный расчет угловой, полевой и температурной зависимостей скорости СРР для реальной решетки кристалла дейтеронафталина с примесью нафталина. Проанализирована относительная эффективность исследуемого механизма спин-фононной связи по сравнению с СПВ- и СПВК-механизмами.

1. Гамильтониан задачи

При рассмотрении СОВ спин-гамильтониан триплетно возбужденной примесной молекулы представим в виде [7,8]

$$H_S = H_Z + H_{SS} + H_{SO}, \quad (1)$$

где H_Z — оператор зеемановского взаимодействия, H_{SS} — оператор, характеризующий спиновым диполь-дипольным взаимодействием и

$$H_{SO} = \frac{e^2}{2m^2c^2} \sum_k \sum_i \frac{z_k^*}{R_{ik}^3} L_{ik} S_i \quad (2)$$

— оператор СОВ, в котором Z_k^* — эффективный слэтеровский заряд k -го ядра, L_{ik} — оператор орбитального момента i -го электрона, заданный в координатах k -го ядра, S_i — оператор спинового углового момента i -го электрона.

Поскольку энергия СОВ в приближении первого порядка равна нулю, воспользуемся теорией возмущения второго порядка. В этом случае имеем [7,8]

$$\tilde{H}_{SO} = \sum_{\xi, \xi'} D_{\xi\xi'} S_\xi S_{\xi'}, \quad (3)$$

где в системе главных осей молекулы

$$D_{\xi\xi} = \sum_n (E_n^0 - E_T^0)^{-1} B_\epsilon^n \bar{B}_\xi^n. \quad (4)$$

Здесь E_n^0 и E_T^0 — энергии синглетного и триплетного состояний в нулевом приближении соответственно. Величина B_ξ^n определяется выражением (П.3) (см. Приложение).

Проанализируем возможные каналы СРР и ТВС примесных молекул, исходя из гамильтониана (3):

1) Взаимодействие спиновой системы с акустической волной возникает вследствие изменений компонент $D_{\xi\xi'}$ при поворотах молекул, обусловленных смещением их центров масс. Это взаимодействие описывается гамильтонианом

$$\delta \tilde{H}_{SO}^{(1)} = \sum_{\xi, M} T_M^2 P_\xi^M \Theta_\xi(t), \quad (5)$$

где T_M^2 — поляризационные операторы [9], записанные в системе координат с осью Z , направленной вдоль вектора индукции внешнего магнитного поля B .

Ненулевые значения констант P_ξ^M представляют собой линейные комбинации величин $D_{\xi\xi}$,

$$P_X^{\mp 1} = i(D_{ZZ} - D_{YY}), \quad P_Y^{\mp 1} = \mp(D_{ZZ} - D_{XX}), \quad P_Z^{\mp 2} = \mp i(D_{XX} - D_{YY}), \quad (6)$$

$\Theta_\xi(t)$ — бесконечно малый угол поворота вокруг ξ -й молекулярной оси

$$\Theta_\xi(t) = \sum_{\mathbf{f}j} \left(\frac{\hbar}{2NI_\xi\omega_{\mathbf{f}j}} \right)^{\frac{1}{2}} e_\xi(\mathbf{f}j) \left[q_{\mathbf{f}j}^+ \exp(i\omega_{\mathbf{f}j}t) + \text{h.c.} \right]. \quad (7)$$

Здесь N — число элементарных ячеек в кристалле, I_ξ — ξ -я компонента момента инерции молекулы, $e_\xi(\mathbf{f}j)$ — ξ -я компонента вектора поляризации, $q_{\mathbf{f}j}^+$ — оператор рождения фонона j -й акустической ветви, \mathbf{f} — фоновый волновой вектор, $\omega_{\mathbf{f}j}$ — частота колебания, определяемая законом дисперсии

$$\omega_{\mathbf{f}j} = \left[\sum_{\xi} f_\xi^2 v_{\xi,\mathbf{f}j}^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (8)$$

в котором $v_{\xi,\mathbf{f}j}$ — ξ -я компонента фазовой скорости.

2) Изменение конфигурации ядер молекулы в поле акустической волны приводит к модуляции СОВ, которое индуцирует СРР внутри спиновых подуровней ТВС. Изменение компонент $\delta D_{\xi\xi}$ по ядерным смещениям $\delta R_{k\xi}$ в первом приближении описывается формулой

$$\delta D_{\xi\xi} = 2 \sum_k \tilde{D}_{\xi\xi} \delta R_{k\xi}, \quad (9)$$

где

$$\tilde{D}_{\xi\xi} = \sum_n (E_n^0 - E_T^0)^{-1} \tilde{B}_\xi^n \bar{B}_\xi^n \quad (10)$$

и

$$\delta R_{k\xi}(t) = \sum_{\mathbf{f}j} \left(\frac{\hbar}{2NM_k\omega_{\mathbf{f}j}} \right)^{\frac{1}{2}} e_{k\xi}(\mathbf{f}j) \left[q_{\mathbf{f}j}^+ \exp(i\omega_{\mathbf{f}j}t) + \text{h.c.} \right]. \quad (11)$$

Здесь M_k — масса k -го ядра молекулы, $e_{k\xi}(\mathbf{f}j)$ — ξ -я компонента амплитуды смещения k -го ядра молекулы. Величина \tilde{B}_ξ^n определяется выражением (П.4).

Соответствующее спин-фононное взаимодействие можно представить в виде

$$\delta \tilde{H}_{SO}^{(2)} = \sum_k \sum_{\xi, M} T_M^2 P_{k\xi}^M \delta R_{k\xi}(t). \quad (12)$$

Ненулевые значения величин $P_{k\xi}^M$ равны

$$P_{kX}^0 = - \left(\frac{2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \tilde{D}_{XX}, \quad P_{kY}^0 = - \left(\frac{2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \tilde{D}_{YY},$$

$$P_{kZ}^0 = 2 \left(\frac{2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \tilde{D}_{ZZ}, \quad P_{kX}^{\mp 2} = \tilde{D}_{XX}, \quad P_{kY}^{\mp 2} = -\tilde{D}_{YY}. \quad (13)$$

Расчетные выражения для вероятностей релаксационных переходов в приближении высоких магнитных полей приведены ниже.

2. Прямые однофононные процессы СРР

Вероятность переходов СРР между спиновыми подуровнями ТВС ($\sigma, \sigma' = 0, \mp 1$), вызываемых возмущением (5), выражается формулой [1]

$$W_{\sigma, \sigma'}^{(1)} = \frac{|\sigma - \sigma'|}{2\hbar^2} \sum_{\xi, \xi'} I_{\xi\xi'}(\omega_{\sigma\sigma'}) A_{\xi}^{\sigma-\sigma'} \bar{A}_{\xi'}^{\sigma-\sigma'}, \quad (14)$$

где $I_{\xi\xi'}(\omega)$ — корреляционная функция, определяемая соотношением

$$I_{\xi\xi'}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \Theta_{\xi}(t) \Theta_{\xi'}(0) \rangle_T \exp(i\omega t) dt. \quad (15)$$

Символ $\langle \dots \rangle_T$ означает усреднение по равновесному распределению фононов,

$$A_{\xi}^M = \sum_{M'} D_{MM'}^2 P_{\xi}^{M'}, \quad (16)$$

$D_{MM'}^2$ — функции Вигнера [9], описывающие ориентацию вектора индукции магнитного поля по отношению к равновесному положению молекулярных осей.

Вероятность переходов СРР между спиновыми подуровнями ТВС, вызываемых возмущением (12), выражается формулой [2]

$$W_{\sigma\sigma'}^{(2)} = \frac{|\sigma - \sigma'|}{2\hbar^2} \sum_{k, k'} \sum_{\xi, \xi'} I_{\xi\xi'}^{kk'}(\omega_{\sigma\sigma'}) A_{k\xi}^{\sigma-\sigma'} \bar{A}_{k'\xi'}^{\sigma-\sigma'}, \quad (17)$$

где $I_{\xi\xi'}^{kk'}(\omega)$ — корреляционная функция, определяемая соотношением

$$I_{\xi\xi'}^{kk'}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \delta R_{k\xi}(t) \delta R_{k'\xi'}(0) \rangle_T \exp(i\omega t) dt \quad (18)$$

и

$$A_{k\xi}^M = \sum_{M'} D_{MM'}^2 P_{k\xi}^{M'}. \quad (19)$$

Основная трудность при расчете скорости СРР по формулам (14), (17) заключается в вычислении величин P_{ξ}^M и $P_{k\xi}^M$ (их расчет на основе квантово-химических методов приведен в Приложении), а также корреляционных функций (15) и (18) из микротехники. При этом необходимы точные данные о константах, характеризующих динамику решетки реального кристалла с учетом влияния примесной молекулы. Однако для изотопической примеси при частотах значительно меньше дебаевской частоты, или для примесей с небольшим изменением силовых постоянных по сравнению с силовыми постоянными чистого кристалла оправдано использование данных по динамике решетки идеального кристалла [4].

Исходя из этого, для функций $I_{\xi\xi'}(\omega)$ и $I_{\xi\xi'}^{kk'}(\omega)$ получены приближенные выражения

$$I_{\xi\xi'}(\omega) = \frac{\hbar V_0}{2\pi} T_{\xi\xi'} \omega^3 \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \right]^{-1}, \quad (20)$$

где V_0 — объем элементарной ячейки кристалла, а

$$T_{\xi\xi'} = (I_{\xi} I_{\xi'})^{-\frac{1}{2}} \sum_j \langle e_{\xi}(\mathbf{f}j) e_{\xi'}(\mathbf{f}j) f^{-2} v_{\mathbf{f}j}^{-5} \rangle_{\mathbf{f}}. \quad (21)$$

Усреднение $\langle \dots \rangle_{\mathbf{f}}$ проводится здесь по всем возможным ориентациям волнового вектора \mathbf{f} ,

$$I_{\xi\xi'}^{kk'}(\omega) = \frac{\hbar V_0}{2\pi} T_{\xi\xi'}^{kk'} \omega^5 \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \right]^{-1}, \quad (22)$$

где

$$T_{\xi\xi'}^{kk'} = (M_k M_{k'})^{-\frac{1}{2}} \sum_j \langle e_{k\xi}(\mathbf{f}j) e_{k'\xi'}(\mathbf{f}j) f^{-4} v_{\mathbf{f}j}^{-7} \rangle_{\mathbf{f}}. \quad (23)$$

Значения $T_{\xi\xi'}$ и $T_{\xi\xi'}^{kk'}$ найдены из анализа уравнений динамики решетки в длинноволновом пределе ($\mathbf{f} \rightarrow 0$), когда СПВ- и СПВК-движения молекул могут быть учтены по теории возмущений [1-3].

Для случая молекулы нафталина в кристалле дейтеронафталина величины $T_{\xi\xi'}$ и $T_{\xi\xi'}^{kk'}$ рассчитаны на ЭВМ с использованием метода атомных потенциалов [6] и данных расчетов динамики молекулярных кристаллов [10].

Наличие центра симметрии у рассматриваемой нами системы приводит к тому, что отличными от нуля будут только диагональные элементы матриц $T_{\xi\xi'}$ и $T_{\xi\xi'}^{kk'}$. Численный расчет показал, что доминирующими являются элементы $T_{XX} = T_0 = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^5/\text{г} \cdot \text{см}^5$ и $T_{XX}^{kk'}$, где X — соответствует длинной оси молекулы нафталина (остальные элементы на два-три порядка меньше). Кроме того, анализируя вклады разных слагаемых формул (21) и (23), можно установить, что основной вклад в T_{XX} и $T_{XX}^{kk'}$ дает только одна акустическая ветвь, вектор поляризации которой направлен вдоль кристаллической оси b ($b \parallel C_2$).

Исходя из этих результатов получены следующие приближенные формулы вероятностей СРР для прямых однофононных процессов

$$W_{10}^{(1)} = \frac{1}{4} a B^3 \left[1 - \exp\left(-\frac{g_0 \beta B}{kT}\right) \right]^{-1} \cos^2 2\varphi, \quad (24)$$

$$W_{1-1}^{(1)} = a B^3 \left[1 - \exp\left(-\frac{2g_0 \beta B}{kT}\right) \right]^{-1} \sin^2 2\varphi, \quad (25)$$

где

$$a = \frac{(g_0 \beta)^3 V_0 T_0 (D_{ZZ} - D_{YY})^2}{\pi \hbar^4}, \quad (26)$$

$$W_{10}^{(2)} = bB^5 \left[1 - \exp \left(-\frac{g_0 \beta B}{kT} \right) \right]^{-1} \sin^2 2\varphi, \quad (27)$$

$$W_{1-1}^{(2)} = b_1 B^5 \left[1 - \exp \left(-\frac{2g_0 \beta B}{kT} \right) \right]^{-1} (1 + \sin^2 \varphi - 0.5 \sin^4 \varphi).$$

Здесь g_0 — g -фактор электрона, φ — угол между вектором индукции магнитного поля \mathbf{B} и длинной осью молекулы X .

Для изотопической примеси в кристалле дейтеронафталина константы спин-фононной связи $a = 3.8 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1} \text{ Т}^{-3}$, $b = 3.3 \cdot 10^{-10} \text{ с}^{-1} \text{ Т}^{-5}$ и $b_1 = 1.4 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1} \text{ Т}^{-5}$.

Проведем численную оценку вероятностей релаксационных переходов W_{1-1} для прямых однофононных процессов, используя формулы (25) и (28). Значения вероятностей СРР удобно сопоставлять при ориентации внешнего магнитного поля $\varphi = \pi/4$. Для рассматриваемой триплетно-возбужденной системы в области температур $T < 20 \text{ К}$ и индукции магнитного поля $B = 10 \text{ Т}$ имеем $W_{1-1}^{(1)} \sim 4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $W_{1-1}^{(2)} \sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Таким образом, $W_{1-1}^{(1)} \gg W_{1-1}^{(2)}$. Проведенный расчет показывает, что вклад данного механизма в СРР пренебрежимо мал по сравнению с вкладом СПВ- и СПВК-механизмов [1,2]. С другой стороны, рассмотренный механизм СРР может быть полезным при изучении СПВ- и СПВК-движений в кристалле, что важно для идентификации низкотемпературного механизма спин-фононной связи, а также уточнения значений параметров, характеризующих динамику решетки.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Запишем пространственную часть волновых функций синглетного и низшего триплетного состояний молекулы нафталина с учетом конфигурационного взаимодействия (КВ)

$$\langle n | = \left(\frac{1}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_l \sum_{\mu \neq \nu} A_{\mu\nu}^l [\varphi_\mu(1)\varphi_\nu(2) + \varphi_\mu(2)\varphi_\nu(1)], \quad (\text{П.1})$$

$$\langle T | = \left(\frac{1}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_l \sum_{\mu \neq \nu} A_{\mu\nu}^l [\varphi_\mu(1)\varphi_\nu(2) - \varphi_\mu(2)\varphi_\nu(1)],$$

где $A_{\mu\nu}^l$ — коэффициенты КВ [11], φ_μ — МО.

Представим каждую МО в виде линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО МО)

$$\varphi_\mu = \sum_k \sum_\xi c_{k\mu}^\xi \chi_k^\xi, \quad (\text{П.2})$$

Здесь $\chi_k^\xi = 2p_\xi$ — слэтеровские АО [5].

При вычислении величин R_ξ^M и $P_{k\xi}^M$ по формулам (6) и (13) соответственно, возникает задача расчета следующих матричных элементов

$$B_\xi^n = \frac{e^2 \hbar}{4m^2 c^2} \sum_k Z_k^* \langle T | \frac{\tilde{L}_{1k}^\xi}{R_{1k}^3} - \frac{\tilde{L}_{2k}^\xi}{R_{2k}^3} | n \rangle, \quad (\text{П.3})$$

$$\tilde{B}_\xi^n = \frac{e^2 \hbar}{2m^2 c^2} Z_k^* \langle T | \frac{R_{1k\xi} \hat{L}_{1k}^\xi}{R_{1k}^5} - \frac{R_{2k\xi} \hat{L}_{2k}^\xi}{R_{2k}^5} | n \rangle, \quad (\text{П.4})$$

где R_{1k} — расстояние между первым π -электроном и k -м ядром молекулы. Подставляя соотношения (П.1), (П.2) в (П.3), (П.4), а также учитывая действие оператора орбитального момента \hat{L}^ξ на АО χ_k^ξ [7] (оператор \hat{L}^ξ обладает свойством симметрии вращений) и сохраняя только одноцентровые интегралы, получим

$$B_\xi^n = i \left(\frac{e\hbar}{2mc} \right)^2 \sum_k Z_k^* \sum_{l,l'} \sum_{\mu \neq \nu} A_{\mu\nu}^l A_{\mu\nu}^{l'} \sum_{\xi_1, \xi_2} \varepsilon_{\xi\xi_2\xi_1} \left(c_{k\mu}^{\xi_1} - c_{k\nu}^{\xi_1} \right) \times \\ \times \left(c_{k\mu}^{\xi_2} + c_{k\nu}^{\xi_2} \right) \langle \chi_k^{\xi_1} | \frac{1}{R_k^3} | \chi_k^{\xi_1} \rangle, \quad (\text{П.5})$$

$$\tilde{B}_\xi^n = -\frac{i}{2} \left(\frac{e\hbar}{mc} \right)^2 \sum_{l,l'} \sum_{\mu \neq \nu} A_{\mu\nu}^l A_{\mu\nu}^{l'} \sum_{\xi_1, \xi_2} \varepsilon_{\xi\xi_2\xi_1} \left(c_{k\mu}^{\xi_1} - c_{k\nu}^{\xi_1} \right) \times \\ \times \left(c_{k\mu}^{\xi_2} + c_{k\nu}^{\xi_2} \right) \sum_p Z_k^* \frac{R_{kp\xi}}{R_{kp}^5}. \quad (\text{П.6})$$

Здесь $\varepsilon_{\xi\xi_2\xi_1}$ — символ Леви-Чивитта [9], R_{kp} — расстояние между k -м и p -м ядрами атомов углерода молекулы ($k \neq p$). Кроме того, при выводе соотношений (П.5), (П.6) учтено равенство вкладов от двух π -валентных электронов.

Матричные элементы, фигурирующие в формуле (П.5), легко вычисляются аналитически [7]. Коэффициенты разложения МО по АО $c_{k\mu}^\xi$ приведены в работе [11].

Список литературы

- [1] Андреев В.А., Прилуцкий Ю.И. // Укр. физ. журн. 1992. Т. 37. № 6. С. 844–850.
- [2] Андреев В.А., Прилуцкий Ю.И. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 7. С. 2204–2212.
- [3] Андреев В.А., Прилуцкий Ю.И. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 10. С. 2994–3000.
- [4] Sugakov V.I., Shtera Yu.D. // Phys. St. Sol. B. 1983. V. 116. N 2. P. 633–638.
- [5] Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей. М.: Мир, 1983. С. 461.
- [6] Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. С. 424.
- [7] Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1972. С. 448.
- [8] Минаев Б.Ф. // Физика молекул. 1979. Вып. 7. С. 34–67.
- [9] Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975. С. 439.
- [10] Bokhenkov E.L., Rodina E.M., Sheka E.F., Natkaniec I. // Phys. St. Sol. B. 1978. V. 85. N 1. P. 331–342.
- [11] Pariser R. // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. N 2. P. 250–267.

Киевский университет им. Т. Шевченко

Поступило в Редакцию
30 июля 1993 г.