УДК 139.543.43

МЕТОД ФУНКЦИИ ПАМЯТИ В ТЕОРИИ ТЕПЛОВОГО СМЁШИВАНИЯ ЯДЕРНОГО ЗЕЕМАНОВСКОГО И ЭЛЕКТРОННОГО ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНОГО РЕЗЕРВУАРОВ

Т.Ш.Абесадзе, Л.Л.Буишвили, Г.В.Кобахидзе

На основе метода функции памяти проанализирован вопрос об ядерной релаксации, вызванной прямым тепловым контактом между ядерной зеемановской подсистемой и электронным диполь-дипольным резервуаром при низких температурах. Показано, что в отличие от приближения лоренцевой формы линии ЭПР на частотах выше параметра обрезания $\omega_I > \alpha$ метод функции памяти дает гауссовое падение скорости ядерной релаксации.

Ядерная релаксация в диамагнетиках с парамагнитными примесями исследуется давно. Этому вопросу посвящен ряд экспериментальных и теоретических работ [1–4]. При теоретическом рассмотрении задача сводится к вычислению корреляционной функции z-компоненты отдельного электронного спина S_n^z

$$G(t) = \mathrm{Sp}\left\{\left(S_n^z S_n^z(t) + S_n^z(t) S_n^z\right)\rho_0\right\} \Big/ 2\,\mathrm{Sp}\left(S_n^{z^2}\rho_0\right),$$

ρ_0 — равновесная матрица плотности.

Причем в случае достаточно низких температур и не очень малых концентраций парамагнитной примеси переориентации электронных спинов обусловливаются в основном электронными секулярными диполь-дипольными взаимодействиями $\mathcal{H}'_{SS}$, так что

$$S_n^z(t) = e^{i\mathcal{H}'_{SS}t} S_n^z e^{-i\mathcal{H}'_{SS}t}.$$

(Напомним, что z-составляющая отдельного электронного спина S_n^z не коммутирует с $\mathcal{H}'_{SS}$ и, следовательно, не является «хорошей» термодинамической величиной). При неоднородном уширении линии ЭПР, как показано в работе [4], под $\mathcal{H}'_{SS}$ нужно понимать секулярную по отношению к зеемановской энергии отдельного пакета часть электронного диполь-дипольного взаимодействия. Оценка коррелятора $G(t)$ в работах [2–4] производилась путем вычисления второго и четвертого моментов функции формы. При достаточно сильном разбавлении парамагнитной примеси было получено, что отношение $\mu = M_4/M_2^2$ много больше единицы, и делался вывод об обрезанной лоренцевой форме линии, причем параметр обрезания определяется как $\alpha = 3\delta\mu/\pi$, где δ —

ширина лоренцевой линии. Если ядерная зеемановская частота $\omega_I < \alpha$, но больше ширины линии δ, то ядерная спин-система связана с электронным диполь-дипольным резервуаром (ЭДДР). Если же $\omega_I > \alpha$, то лоренцевое приближение дает точно нулевую скорость релаксации, что не должно соответствовать действительности.

Как отмечается в монографии [5], вывод о лоренцевой форме линии, основанный лишь на двух моментах функции формы, является не очень убедительным. В связи с этим там же предложен метод функции памяти. Суть метода заключается в том, что аналитическое задание функции памяти $K(t)$, связанной интегральным уравнением с коррелятором $G(t)$, дает, как правило, более широкие возможности, чем задание непосредственно функции $G(t)$. Ниже, основываясь на методе функции памяти, мы попытаемся провести более глубокий анализ ядерной релаксации, вызванной прямым тепловым контактом между ядерной зеемановской подсистемой и ЭДДР.

Рассмотрим образец, состоящий из ядерных спинов, разбавленный парамагнитными ионами. Так как вклад каждого из центров в релаксацию выбранного ядерного спина быстро убывает с расстоянием r между ними ($\sim 1/r^6$), то примем во внимание только ближайший к ядру парамагнитный ион. Тогда с учетом неоднородности уширения линии ЭПР для скорости выбранного ядерного спина к ЭДДР имеем

$$\frac{1}{T_{ISS}} = \frac{4\pi}{3} S(S+1) \left|F^+\right|^2 g(\omega_I). \tag{1}$$

Здесь S — величина электронного спина, ω_I — ларморовская частота ядерного спина, F^+ —константа электронно-ядерного взаимодействия, $g(\omega_I)$ — Фурье-образ корреляционной функции $G(t)$,

$$g(\omega_I) = \frac{1}{2\pi} \int \frac{\mathrm{Sp}\left\{e^{i\mathcal{H}'_{SS}t} S^z_{n_i} e^{-i\mathcal{H}'_{SS}t} S^z_{n_i}\right\}}{\mathrm{Sp}\left(S^{z^2}_{n_i}\right)} e^{i\omega_I t} dt,$$

$$\mathcal{H}'_{SS} = \sum_{m_i \neq n_j} A_{m_i n_j} \left(\delta_{mn} S^+_{m_i} S^-_{n_j} - 2 S^z_{m_i} S^z_{n_j}\right),$$

$S^\pm \equiv S^x \pm i S^y$; m, n — номера спинового пакета (для простоты воспользуемся высокотемпературным приближением).

Следуя [5], введем функцию памяти $K(t)$, которая связана с коррелятором $G(t)$ следующим образом:

$$\frac{dG}{dt} = -\int_0^t K(t-t') G(t') dt'. \tag{2}$$

Непосредственно из (2) следует, что второй и четвертый моменты Фурье-образа $K(t)$ определяются вторым, четвертым и шестым моментами $g(\omega_I)$

$$N_2 = M_2(\mu - 1), \qquad N_4 = M_2^2(\nu - 2\mu + 1),$$

где

$$\nu = M_6/M_2^3.$$

Считая теперь, что однородная ширина линии спинового пакета Δ много меньше неоднородной ширины линии Δ^*, после громоздких вычислений в первом порядке по Δ/Δ^* можно получить следующие выражения для M_2, M_4, M_6:

$$M_2 = \frac{8}{3} af \frac{\Delta}{\Delta^*} \sum_{i \neq n} A_{in}^2, \tag{3}$$

$$M_4 = \frac{32}{15} a(16a-7) f \frac{\Delta}{\Delta^*} \sum_{i \neq n} A_{in}^4 + \frac{128}{9} a^2 f^2 \frac{\Delta}{\Delta^*} \sum_{i \neq n} \sum_{j \neq n,i} A_{in}^2 \left(A_{ji} - A_{jn}\right)^2, \tag{4}$$

$$M_6 = \frac{256}{525} a\left(1248a^2 - 1402a + 437\right) f \frac{\Delta}{\Delta^*} \sum_{i \neq n} A_{in}^6 + \frac{1024}{45} a^2 (32a-19) f^2 \frac{\Delta}{\Delta^*} \times$$

$$\times \sum_{i \neq n} \sum_{j \neq n,i} A_{in}^4 \left(A_{ji} - A_{jn}\right)^2 + \frac{2048}{45} a^2 (3a-1) f^2 \frac{\Delta}{\Delta^*} \sum_{i \neq n} \sum_{j \neq i,n} A_{in}^2 \left(A_{ji} - A_{jn}\right)^4 +$$

$$+ \frac{2048}{9} a^3 f^3 \frac{\Delta}{\Delta^*} \sum_{i \neq n} \sum_{j \neq n} \sum_{k \neq i,j,n} A_{in}^2 \left(A_{ji} - A_{jn}\right)^2 \left(A_{ki} - A_{kn}\right)^2, \tag{5}$$

где $a \equiv S(S+1)$, f — доля узлов, занятых парамагнитными ионами.

Из выражений (3)–(4) видно, что M_4/M_2^2 пропорционально $(f(\Delta/\Delta^*))^{-1}$ и много больше единицы. В то же время из (3)–(4) следует, что N_4/N_2^2 порядка единицы. Это позволяет выбрать $K(t)$ в виде гауссовой функции

$$K(t) = M_2 \exp\left(-\frac{N_2 t^2}{2}\right). \tag{6}$$

Учитывая (2), легко получить, что этому выражению $K(t)$ соответствует следующее выражение функции формы [5]:

$$g(\omega_I) = \frac{1}{\pi} \frac{\mathcal{K}'(\omega_I)}{\mathcal{K}'^2(\omega)_I + [\omega_I - \mathcal{K}''(\omega_I)]^2}, \tag{7}$$

где

$$\mathcal{K}'(\omega_I) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{M_2}{\sqrt{N_2}} \exp\left(-\frac{\omega_I^2}{2N_2}\right), \tag{8}$$

$$\mathcal{K}''(\omega_I) = \frac{\omega_I M_2}{N_2} \exp\left(-\frac{\omega_I^2}{2N_2}\right) F\left(\frac{1}{2}; \frac{3}{2}; \frac{\omega_I^2}{2N_2}\right), \tag{9}$$

$F(1/2; 3/2; x^2)$ — вырожденная гипергеометрическая функция. Разлагая $F(1/2; 3/2; \omega_I^2/2N_2)$ по степеням $\omega_I^2/2N_2$, легко видеть, что

$$\exp\left(-\omega_I^2/2N_2\right) F\left(\frac{1}{2}; \frac{3}{2}; \frac{\omega_I^2}{2N_2}\right) < 1.$$

Поэтому, так как $N_2 \gg M_2$, в (7) можно пренебречь членом $K''(\omega_I)$ по отношению ω_I. Тогда, подставляя (7) в (1) и учитывая (8) для двух предельных случаев, имеем

$$T_{ISS} = \begin{cases} \frac{4}{3}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\, S(S+1)\frac{|F^+|^2}{\omega_I^2}\sqrt{\frac{M_2}{\mu}}\, e^{-\frac{\omega_I^2}{2M_2\mu}}, & \omega_I^2 \gg \frac{M_2}{\mu}, \\ \frac{4}{3}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\, S(S+1)|F^+|^2\sqrt{\frac{\mu}{M_2}}, & \omega_I^2 \ll \frac{M_2}{\mu}. \end{cases} \tag{10}$$

При сравнительно невысоких частотах $\omega_I \ll (M_2\mu)^{1/2}$ выражение (10) согласуется с результатом, полученным в работе [4] с помощью лоренцевого приближения для формы линии. В области высоких частот $\omega_I \geqslant (M_2\mu)^{1/2}$, как видно из (10), мы имеем экспоненциальное поведение формы линии. Легко видеть, что $(M_2\mu)^{1/2}$ одного порядка с параметром обрезания α. Таким образом, применение метода функции памяти позволяет избежать обращения в нуль скорости релаксации на частотах выше параметра обрезания в приближении лоренцевой формы линии.

Список литературы

[1] Хуцишвили Г.Р. // Сообщения АН ГССР. 1956. Т. 16. С. 3.
[2] Меликия М.Г. // ФТТ. 1970. Т. 10. № 3. С. 858.
[3] Goldman M., Cox S.F.J., Bouffard V. // J. Phys. 1974. V. 7C. P. 2940.
[4] Буишвили Л.Л., Метревели И.М., Фокина Н.П. // ЖЭТФ. 1981. Т. 80. № 2. С. 678.
[5] Абрагам А., Гольдман М. Ядерный магнетизм: порядок и беспорядок. Т. 1. М.: Мир, 1984. С. 302.

Тбилисский государственный университет

Поступило в Редакцию 28 марта 1994 г.