УДК 539.143.43
1991

О КВАЗИТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ ПОДХОДЕ К ОПИСАНИЮ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СПИНОВОЙ ДИНАМИКИ В ТВЕРДОМ ПАРАМАГНЕТИКЕ

Л. Л. Буишвили, Н. П. Фокина*

Приведено обоснование квазитермодинамического подхода к описанию динамики спиновой системы твердого парамагнетика при низких температурах, примененного в ранних работах. Показано, что в определенной области температур этот подход является внутренне непротиворечивым распространением теории Провоторова на область низких температур.

Теория Провоторова [1], описывающая спиновую динамику в твердом парамагнетике с помощью двух температур β_z^{-1} и β_d^{-1}, соответствующих двум энергетическим резервуарам: зеемановскому с гамильтонианом $\mathcal{H}_z$ и дипольному с гамильтонианом $\mathcal{H}_d'$ (где $\mathcal{H}_d'$ — секулярная часть диполь-дипольного взаимодействия спинов), была построена в случае справедливости высокотемпературного приближения (ВТП) (когда $\omega_z \ll T_L$, где ω_z — зеемановская частота спинов, T_L — температура решетки; $\hbar=k_{\text{Б}}=1$). В случае же нарушения условия ВТП введение энергетических резервуаров, характеризующихся температурами, встречает ряд принципиальных трудностей [2]. А именно при низких температурах нельзя пренебрегать тем фактом, что гамильтонианы обеих подсистем $\mathcal{H}_z$ и $\mathcal{H}_d'$ содержат члены, пропорциональные коллективным переменным с волновым вектором $\mathbf{k}=0$; кроме того, в общем случае их средние энергии $\bar{\mathcal{H}}_z$ и $\bar{\mathcal{H}}_d$ являются функциями обоих параметров β_z^{-1} и β_d^{-1}, что лишает последние смысла температур.

Целью данной работы является обоснование возможности в определенной области низких температур обойти эти трудности. Предлагаемый подход строится в предположении, что $\omega_d\beta_d \ll 1$ (где ω_d — средний квант дипольного резервуара), что исключает из рассмотрения упорядоченные спин-системы. Далее ограничимся рассмотрением не слишком низких температур, когда спиновые флип-флопы не совсем заморожены и в состоянии, как и при высоких температурах, обеспечить столь малое время спин-спиновой релаксации T_2, что оно является наименьшим масштабом времени в системе. Тогда можно применить идеи Боголюбова об иерархии времен релаксации и ввести медленно меняющиеся макроскопические параметры, сопряженные квазиинтегралам движения, постоянным в течение T_2. Для выяснения вопроса о том, какое взаимодействие обусловливает время T_2, учтем, что при низких температурах имеет место сдвиг резонансных линий по сравнению с их положением при высоких температурах, равный первому моменту M_1 формы линии, вычисляемой с $\mathcal{H}_d'$, а также асимметрия линий, связанная с отличием от нуля нечетных моментов M_3, M_5 и т. д. Будем рассматривать сдвинутую, но симметричную резонансную линию, т. е. не будем учитывать нечетные моменты линии

* Институт физики АН ГССР.

порядка выше первого. Принимая во внимание тот факт, что за сдвиг резонансной линии ответственна часть гамильтониана $\mathscr{H}'_d$, соответствующая нулевому волновому вектору в его пространственном Фурье-представлении, вычтем эту часть из $\mathscr{H}'_d$ и добавим ее к зеемановскому гамильтониану. Таким образом, будем исходить из рассмотрения двух гамильтонианов

$$\mathscr{H}^*_z = \mathscr{H}_z + (\mathscr{H}'_d)_{\mathbf{k}=0}, \quad \mathscr{H}^*_d = \mathscr{H}'_d - (\mathscr{H}'_d)_{\mathbf{k}=0},$$

где $\mathscr{H}^*_d$ имеет следующий явный вид:

$$\mathscr{H}^*_d = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,\,j \\ (i \neq j)}} \left\{ (U^{zz}_{ij} - U^{zz}_0) S^z_i S^z_j + \frac{1}{2} (U^{+-}_{ij} - U^{+-}_0)(S^+_i S_j + S_i S^+_j) \right\},$$

$$U^{zz,\,+-}_0 = N^{-2} \sum_{\substack{i,\,j \\ (i \neq j)}} U^{zz,\,+-}_{ij},$$

где N — число спинов. $\mathscr{H}^*_d$ назовем динамической частью $\mathscr{H}'_d$. Поскольку $\mathscr{H}^*_d$ устанавливает квазиравновесие в спин-системе и коммутирует само с собой, оно является квазиинтегралом движения, и, следовательно, имеется соответствующий медленно меняющийся параметр, сопряженный ему. Условно назовем этот параметр температурой дипольного резервуара и обозначим β_d^{-1}. В процессах, обусловленных $\mathscr{H}^*_d$, полная энергия спин-системы сохраняется, при этом сохраняется и вторая часть спинового гамильтониана, состоящая из зеемановской энергии и остатка $\mathscr{H}'_d$. Ей тоже условно припишем температуру β_z^{-1}. (Отметим, что, хотя β_z^{-1} и β_d^{-1} являются медленно меняющимися параметрами, они могут не иметь смысла температур, если средние энергии подсистем выражаются через оба параметра).

Рассмотрим, как ведут себя введенные параметры при неравновесных процессах. С целью демонстрации предлагаемых представлений на простом примере выведем уравнения для эволюции этих параметров под действием переменного магнитного поля, пользуясь методом неравновесного статистического оператора (НСО) Зубарева [3]. Усреднение потоков энергий подсистем с помощью НСО дает

$$\bar{K}_z \equiv \frac{d\overline{\mathscr{H}^*_z}}{dt} = L_{zz}\beta_z + L_{zd}\beta_d,$$

$$\bar{K}_d \equiv \frac{d\overline{\mathscr{H}^*_d}}{dt} = L_{dz}\beta_z + L_{dd}\beta_d, \tag{1}$$

где

$$L_{mn} = \int\limits_{-\infty}^{0} dt \int\limits_{0}^{1} d\lambda \, \langle K^0_m(t,\ \lambda A)\, K_n \rangle,$$

$$K^0_m(t,\ \lambda A) = e^{\lambda A} K^0_m(t)\, e^{-\lambda A}, \quad A = \beta_z \mathscr{H}^*_z + \beta_d \mathscr{H}^*_d,$$

$$K^0_m(t) = e^{i(\mathscr{H}^*_z + \mathscr{H}^*_d)t} K_m e^{-i(\mathscr{H}^*_z + \mathscr{H}^*_d)t}. \tag{2}$$

Выражение (2), на первый взгляд, не зависит от выбора энергетических резервуаров, однако при конкретных вычислениях приходится столкнуться с тем фактом, что временна́я зависимость спиновых операторов содержит часть, дающую расщепление уровней, связанное с однородной прецессией, и часть, связанную с уширением уровней за счет динамической части диполь-дипольного взаимодействия, причем соответствующие кванты сильно различаются по величине. Согласно вышесказанному, примем, что расщепление уровней дается $\mathscr{H}^*_z$, а уширение — $\mathscr{H}^*_d$. Тогда, в частности,

$$(S^+)^0(t) \approx e^{i(\omega_z + M_1)t} \tilde{S}^+(t)\, e^{-i(\omega_z + M_1)t}, \tag{3}$$

где

$$\tilde{S}^{+}(t)=e^{i\mathscr{H}_d^* t}\frac{1}{i}[S^{+},\ \mathscr{H}_d^*]\,e^{-i\mathscr{H}_d^* t}.$$

При получении (3) использовалось следующее приближенное равенство:

$$e^{i\mathscr{H}_z^* t}S^{+}e^{-i\mathscr{H}_z^* t}\approx e^{i(\omega_z+M_1)t}S^{+}, \tag{4}$$

которое следует из уравнения

$$\left.\frac{dS^{+}}{dt}\right|_z=\frac{1}{i}\left\{-\omega_z S^{+}-\sum_{\substack{i,\,j\\(i\neq j)}}(U_0^{zz}-U_0^{+-})\,S_j^z S_i^{+}\right\},$$

где

$$\left.\frac{dS^{+}}{dt}\right|_z=\frac{1}{i}[S^{+},\ \mathscr{H}_z^*]$$

при его линеаризации путем замены S_j^z средним значением $\langle S_j^z\rangle=-p/2$ ($p=\mathrm{th}\,(\omega_z\beta_z/2)$; для простоты считаем $S=1/2$) [1] аналогично тому, как это делается при вычислении динамического сдвига частоты в магнетиках [5]. Тогда

$$\left.\frac{dS^{+}}{dt}\right|_z\approx i(\omega_z+M_1)\,S^{+},$$

где

$$M_1=-\frac{N}{2}(U_0^{zz}-U_0^{+-})\,p=-3\bar{a}p/2,$$

$$\bar{a}=\frac{1}{2N}\sum_{i,\,j}U_{ij}^{zz}.$$

Величина M_1 совпадает с первым моментом формы линии с взаимодействием $\mathscr{H}_d'$. (Заранее зная это, в работах [6, 7] мы добавляли к $\mathscr{H}_z$ сдвиг в виде M_1S^z). В [5] отмечалось, что указанная линеаризация оправдана, когда динамический сдвиг частоты больше ширины линии ЯМР. Аналогично этому вводимое переопределение подсистем при низких температурах имеет смысл в том случае, когда низкотемпературный сдвиг частоты (НТСЧ) больше ширины резонансной линии. Кроме того, в дальнейшем считается, что НТСЧ гораздо меньше зеемановской частоты, поэтому он учитывается лишь в расстройках резонансной частоты относительно частоты переменного поля Ω.

С учетом вышесказанного для кинетических коэффициентов L_{mn} получаем

$$L_{zd}=L_{dz}=-\frac{\Delta^*}{\omega_z}L_{zz},$$

$$L_{dd}=\frac{\Delta^{*2}}{\omega_z^2}L_{zz},\quad \Delta^*=\omega_z+M_1-\Omega, \tag{5}$$

где

$$L_{zz}=\frac{N}{2}\,\omega_z^2\,\frac{\mathrm{th}\left(\dfrac{\omega_z\beta_z-\Delta^*\beta_d}{2}\right)}{\dfrac{\omega_z\beta_z-\Delta^*\beta_d}{2}}\,\frac{\pi\omega_1^2}{2}\,f(\Delta^*),$$

$$f(\Delta^*)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\langle\tilde{S}^{+}(t)\,S^{-}\rangle+\langle S^{-}\tilde{S}^{+}(t)\rangle}{\langle S^{+}S^{-}\rangle+\langle S^{-}S^{+}\rangle}\,e^{i\Delta^* t}dt.$$

---

[1] Случай насыщения магниторезонансных переходов в неэквидистантном спектре спинов с $S=3/2$ при низких температурах изучен в [4].

Подстановка (5) в (1) дает уравнение для эволюции $\dot{\overline{\mathcal{H}_d^*}}$, в котором в качестве множителя стоит та же расстройка, что и в аргументе функции формы линии. Сама же функция определяется взаимодействием $\mathcal{H}_d^*$ и имеет равный нулю первый момент. Из получаемых для средних энергий уравнений следует, что выполняются неравенства

$$\frac{\dot{\overline{\mathcal{H}_z^*}}}{\overline{\mathcal{H}_z^*}} \ll T_2^{-1}, \quad \frac{\dot{\overline{\mathcal{H}_d^*}}}{\overline{\mathcal{H}_d^*}} \ll T_2^{-1}, \tag{6}$$

отражающие тот факт, что T_2 является наименьшим масштабом времени в системе.[2]

Следующим шагом является переход от уравнений для средних энергий к уравнениям для квазитермодинамических параметров с помощью очевидных равенств

$$\frac{d\beta_z}{dt} = (-C_{dd}\bar{K}_z + C_{zd}\bar{K}_d) D^{-1},$$

$$\frac{d\beta_d}{dt} = (-C_{zz}\bar{K}_d + C_{dz}\bar{K}_z) D^{-1}, \tag{8}$$

где

$$C_{mn} = -\partial\overline{\mathcal{H}_m^*}/\partial\beta_n, \quad D = C_{zz}C_{dd} - C_{zd}C_{dz},$$
$$\overline{\mathcal{H}_{z,\,d}^*} = \frac{\mathrm{Sp}\,\{\exp(-\beta_z\mathcal{H}_z - \beta_d\mathcal{H}_d^*)\,\mathcal{H}_{z,\,d}^*\}}{\mathrm{Sp}\,\{\exp(-\beta_z\mathcal{H}_z - \beta_d\mathcal{H}_d^*)\}}.$$

Подставляя в (8) выражения (1) и (5), получаем

$$\frac{d\beta_z}{dt} = -\frac{L_{zz}}{\omega_z^2}(\omega_z C_{dd} + \Delta^* C_{zd})(\omega_z\beta_z - \Delta^*\beta_d) D^{-1}, \tag{9а}$$

$$\frac{d\beta_d}{dt} = \frac{L_{zz}}{\omega_z^2}(\Delta^* C_{zz} + \omega_z C_{dz})(\omega_z\beta_z - \Delta^*\beta_d) D^{-1}. \tag{9б}$$

Учитывая, что $\omega_z\beta_z \gg \omega_d\beta_d$, выразим C_{mn} через средние по зеемановским больцмановским факторам, оставляя при этом лишь линейные по β_d члены

$$C_{zz} = \langle\mathcal{H}_z^2\rangle - \langle\mathcal{H}_z\rangle^2 - \beta_d[\langle\mathcal{H}_d^*\mathcal{H}_z^2\rangle - \langle\mathcal{H}_d^*\rangle\langle\mathcal{H}_z\rangle^2] +$$
$$+ 2\beta_d\langle\mathcal{H}_z\rangle[\langle\mathcal{H}_d^*\mathcal{H}_z\rangle - \langle\mathcal{H}_d^*\rangle\langle\mathcal{H}_z\rangle],$$
$$C_{dd} = \langle\mathcal{H}_d^{*2}\rangle - \langle\mathcal{H}_d^*\rangle^2 - \beta_d[\langle\mathcal{H}_d^{*3}\rangle - 3\langle\mathcal{H}_d^*\rangle\langle\mathcal{H}_d^{*2}\rangle + 2\langle\mathcal{H}_d^*\rangle^3],$$
$$C_{zd} = C_{dz} = \langle\mathcal{H}_d^*\mathcal{H}_z\rangle - \langle\mathcal{H}_z\rangle\langle\mathcal{H}_d^*\rangle - \beta_d[\langle\mathcal{H}_d^{*2}\mathcal{H}_z\rangle - \langle\mathcal{H}_d^{*2}\rangle\langle\mathcal{H}_z\rangle] +$$
$$+ 2\beta_d\langle\mathcal{H}_d^*\rangle[\langle\mathcal{H}_d^*\mathcal{H}_z\rangle - \langle\mathcal{H}_z\rangle\langle\mathcal{H}_d^*\rangle], \tag{10}$$

где

$$\langle\ldots\rangle = \frac{\mathrm{Sp}\,\{\exp(-\beta_z\mathcal{H}_z)\ldots\}}{\mathrm{Sp}\,\{\exp(-\beta_z\mathcal{H}_z)\}}.$$

Отметим, что (10) можно получить и по удобным формулам, выведенным в [11]. Проводя конкретные вычисления для некоторых величин, входящих в (10), имеем

$$\langle\mathcal{H}_d^*\rangle = p^2\bar{a}/4, \tag{11}$$

$$\langle\mathcal{H}_d^*\mathcal{H}_z\rangle - \langle\mathcal{H}_d^*\rangle\langle\mathcal{H}_z\rangle = -\omega_z\frac{\bar{a}p}{4}, \tag{12}$$

---

[2] Как отмечено в [6, 7], если следовать работам [8-10], то в уравнении для $\dot{\overline{\mathcal{H}_d^*}}$ в качестве множителя стоит другая расстройка, нежели в аргументе вероятности перехода W. При частоте, дающей максимум W, этот множитель был бы отличен от нуля и

$$\dot{\overline{\mathcal{H}_d^*}}/\overline{\mathcal{H}_d^*} \sim (M_1^2/\omega_d^2)\,W(0). \tag{7}$$

Так как множитель M_1^2/ω_d^2 может быть больше единицы, то из (7) следует, что на амплитуду переменного поля накладывается дополнительное ограничивающее условие.

$$\langle \mathscr{H}_d^{*} \mathscr{H}_z^{2} \rangle - \langle \mathscr{H}_d^{*} \rangle \langle \mathscr{H}_z^{2} \rangle = \frac{Np^2}{4} \omega_z^2 \bar{a} \left(1 + \frac{p^2}{4}\right), \tag{13}$$

$$\langle \mathscr{H}_d^{*2} \mathscr{H}_z \rangle - \langle \mathscr{H}_d^{*2} \rangle \langle \mathscr{H}_z \rangle = \frac{Np}{4} \omega_z \left(\bar{a}^2 f_1(p) + \overline{\Delta a^2} f_2(p) + \omega_d^2 f_3(p)\right), \tag{14}$$

где $f_{1,\,2,\,3}(p)$ — функции p, которые при значениях p от 0 до 1 имеют порядок единицы; ω_d — средний квант резервуара $\mathscr{H}_d^*$ при $p=1$,

$$\overline{\Delta a^2} = \overline{a_i^2} - (\bar{a})^2, \quad a_i = \frac{1}{2} \sum_j U_{ij}^{zz}.$$

Отметим, что для непереопределенных подсистем $\mathscr{H}_z$ и $\mathscr{H}'_d$ величины, стоящие в левой части (11)—(14), в N раз превышают величины, стоящие в правой части (11)—(14), откуда видно, что использованное переопределение подсистем привело к их квазинезависимости. Учтем далее, что, поскольку с самого начала предполагали, что спиновые флип-флопы не совсем заморожены, температуры не должны быть слишком низкими и $1-p^2 \neq 0$. Кроме того, величину $\bar{a}\beta_d$ считаем безусловно малым параметром. Поэтому, хотя $\omega_z\beta_z \gg 1$, будем считать, что

$$1 - p^2 \gg p\bar{a}\beta_d/\Delta^*. \tag{15}$$

Тогда для C_{mn} получаем

$$C_{zz} \approx \frac{N}{4} \omega_z^2 (1 - p^2), \quad C_{dd} \approx \frac{N}{4} \omega_d^{*2},$$

$$C_{zd} = C_{dz} \approx -\frac{Np}{4} \omega_z \beta_d \left(\bar{a}^2 f_1(p) + \overline{\Delta a^2} f_2(p) + \omega_d^2 f_3(p)\right), \tag{16}$$

где

$$\omega_d^{*2} = (1 - p^2) \left\{\left(1 - \frac{2}{3} p^2\right) \omega_d^2 + p^2 \overline{\Delta a^2}\right\}.$$

Заметим, что при выполнении (15) справедливы неравенства

$$C_{zz} C_{dd} \gg C_{zd} C_{dz},$$
$$\omega_z C_{dd} \gg \Delta^* C_{zd}, \quad \Delta^* C_{zz} \gg \omega_z C_{dz}. \tag{17}$$

Это означает, что переопределенные подсистемы в приближении (15) статистически независимы, т. е. параметры β_z и β_d в определенной области своих значений могут быть названы обратными температурами. С учетом (16) и (17) из (9) следуют уравнения, полученные в [6]

$$\frac{d\beta_z}{dt} = -\frac{N\omega_z}{C_{zz}} \operatorname{th}\left(\frac{\omega_z\beta_z - \Delta^*\beta_d}{2}\right) W(\Delta^*), \tag{18а}$$

$$\frac{\overline{d\mathscr{H}_d^*}}{dt} = -N\Delta^* \operatorname{th}\left(\frac{\omega_z\beta_z - \Delta^*\beta_d}{2}\right) W(\Delta^*). \tag{18б}$$

Здесь необходимо отметить, что среднее значение $\mathscr{H}_d^*$ зависит от β_z, что совершенно естественно в предлагаемом подходе, поскольку значение зеемановской температуры управляет тем, какая часть $\mathscr{H}'_d$ должна быть отнесена к зеемановской подсистеме и какую теплоемкость будет иметь оставшаяся часть. Однако уменьшение теплоемкости дипольной подсистемы с уменьшением зеемановской температуры носит статический характер в том смысле, что для эволюции $\overline{\mathscr{H}_d^*}$ во времени эта зависимость не играет роли. В связи с этим можно сказать, что в отмеченных выше условиях при неравновесных процессах в спиновой системе переопределенный дипольный резервуар приближенно характеризуется одной обратной температурой β_d. В общем случае, когда β_z и β_d не имеют смысла обратных температур подсистем, для описания низкотемпературной спиновой динамики применяются различные медленно меняющиеся параметры [9, 10, 12]; естественно, что и вид уравнений для этих параметров должен быть иной.

Заметим далее, что из уравнения (18б) следует, что, как и в теории Провоторова, при равенстве нулю эффективной расстройки дипольная подсистема не поглощает энергии. С другой стороны, при $\Delta^*=0$ нарушается условие (15). Тогда, казалось бы, нужно пользоваться общим уравнением (9б); при $\Delta^*=0$ оно дает не равное нулю поглощение, которое, как нам думается, обусловлено нечетными моментами линии порядка выше первого. Поскольку такими моментами мы с самого начала пренебрегали, то и здесь следует пренебречь этим поглощением. Таким образом, оказывается, что в нашем приближении мы не в состоянии рассмотреть случай точного равенства $\Delta^*=0$. Однако уже при очень малых $\Delta^* \ll \delta$ (где δ — ширина линии) неравенство (15) выполняется, так как величина $\bar{a}\beta_d$ считается нами безусловно малым параметром.

В заключение отметим, что принципиальным в предлагаемом подходе мы считаем выделение динамической части секулярного диполь-дипольного взаимодействия, ответственной за наименьший масштаб времени T_2, и приписывание ему квазитермодинамического параметра, а также использование других квазитермодинамических параметров, соответствующих эффективным частотам однородной прецессии с учетом НТСЧ (в ситуации работы [4] роль таковых играют разности заселенностей уровней), причем в каждом конкретном случае (разные спиновые системы и различные неравновесные процессы) необходимо определить условия, при которых введенные параметры описывают квазинезависимые подсистемы.

Суммируя, можно сказать, что в случае не слишком низких температур, когда правомерно использование идей Боголюбова об иерархии времен релаксации и в приближении пренебрежения нечетными моментами резонансной линии порядка выше первого, квазитермодинамический подход к описанию низкотемпературной спиновой динамики в твердом парамагнетике, разработанный в [6, 7] и в данной работе, является внутренне непротиворечивым распространением теории Провоторова в область низких температур.

Список литературы

[1] Провоторов Б. Н. // ЖЭТФ. 1961. Т. 41. № 5. С. 1582—1591.
[2] Philippot J. // Phys. Rev. 1964. V. 133A. N 2. P. 471—480.
[3] Зубарев Д. Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971. 415 с.
[4] Фокина Н. П., Челидзе Л. Т. // Изв. вузов, радиофизика. 1990. Т. 33. № 2.
[5] De Gennes P. G., Pincus P., Hartman-Boutron F., Winter J. M. // Phys. Rev. 1963. V. 129. P. 1105—1115.
[6] Буишвили Л. Л., Фокина Н. П. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 2. С. 381—386.
[7] Буишвили Л. Л., Фокина Н. П. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 6. С. 1761—1767.
[8] Кочелаев Б. И., Нигматуллин Р. Р. // ФТТ. 1972. Т. 14. № 11. С. 3413—3419.
[9] Кочелаев Б. И., Таюрский Д. А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 10. С. 3075—3083.
[10] Tayurskii D. A. // Phys. Stat. Sol. (b). 1989. V. 152. P. 645—655.
[11] Сабиров Р. Х. // УФЖ. 1988. Т. 33. № 6. С. 885—889.
[12] De Haas L. J., Wenckebach W. Th., Poulis N. J. // Physica. 1980. V. 103A. P. 295—315; 1981. V. 11B. P. 219—230.

Тбилисский государственный университет
им. И. Джавахишвили

Поступило в Редакцию
6 февраля 1991 г.