

Ядерная магнитная релаксация, наведенная релаксацией электронных спинов

М. А. Борич^{+*1)}, Ю. М. Буньков[×], М. И. Куркин⁺, А. П. Танкеев^{+*}

⁺Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

*Уральский федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

[×]Казанский федеральный университет, 420008 Казань, Россия

Поступила в редакцию 17 ноября 2016 г.

Предложен механизм, обеспечивающий релаксацию ядерных спинов, связанных сверхтонким взаимодействием с релаксирующими электронными спинами в веществах со спиновым упорядочением. Скорость этой наведенной ядерной магнитной релаксации пропорциональна динамическому сдвигу частоты ядерного магнитного резонанса (ЯМР), поэтому ее максимальное влияние на сигнал ЯМР следует ожидать в условиях существования ядерных спиновых волн. Приведены оценки, из которых следует, что наведенная релаксация может оказаться гораздо эффективнее релаксации, обусловленной механизмом Блоха. Кроме того, между наведенной релаксацией и релаксацией Блоха существует качественное различие. Динамика подрешеток ядерных спинов в условиях наведенной релаксации сводится к вращению векторов \mathbf{m}_1 и \mathbf{m}_2 без изменения их длины ($\mathbf{m}_1^2(t) = \mathbf{m}_2^2(t) = \mathbf{m}_0^2(t) = \text{const}$). Это означает, что возбуждение сигналов ЯМР резонансным магнитным полем не изменяет температуру ядерной спиновой системы T_n . Этим наведенная релаксация качественно отличается от релаксации Блоха, для которой повышение температуры T_n при насыщении сигналов ЯМР является определяющим эффектом.

DOI: 10.7868/S0370274X17010052

1. Введение. Актуальность темы связана с тем, что в системах с динамическим сдвигом частоты были найдены эффекты, которые можно описать образованием области с однородно прецессирующей намагниченностью. Первый раз такие сигналы были обнаружены в антиферромагнитном сверхтекучем ^3He в В-фазе [1, 2]. В дальнейшем было показано, что эти сигналы образуются за счет образования магннного бозе-эйнштейновского конденсата (БЭК) [3, 4], что подтвердилось наблюдением эффекта Джозефсона [5]. Обзор свойств магннного БЭК в сверхтекучем ^3He в В-фазе можно найти, например в [6, 7]. В другом сверхтекучем легкоплоскостном антиферромагнетике ^3He в А-фазе магннный БЭК обнаружить не удавалось из-за притяжения между магнонами [8]. Однако при помещении ^3He в А-фазе в аэрогель, сжатый вдоль магнитного поля [9, 10], взаимодействие между магнонами поменяло знак, что привело к стабилизации однородной прецессии [11]. При этом наблюдалось отсутствие нагрева магннной подсистемы, что объяснялось соответствующим членом в энергии диполь-дипольного взаимодействия. Обзор всех состояний БЭК в сверх-

текучих фазах ^3He можно найти в обзоре [12]. Позднее такие же сигналы были обнаружены в ЯМР в антиферромагнетиках MnCO_3 и CsMnF_3 [13]. При этом также не наблюдался эффект нагрева ядерной спиновой подсистемы. В настоящей статье мы объясняем этот феномен.

Особенности ЯМР в веществах со спиновым упорядочением связаны с аномально большой величиной сверхтонких магнитных полей на ядрах [14, 15]:

$$\mathbf{H}_n = A\mathbf{M}. \quad (1)$$

Поля \mathbf{H}_n обусловлены сверхтонким взаимодействием V_{hf} магнитных моментов ионов \mathbf{M} с магнитными моментами ядер \mathbf{m} :

$$V_{hf} = -A\mathbf{M}\mathbf{m} = -\mathbf{H}_n\mathbf{m}, \quad (2)$$

A – константа сверхтонкого взаимодействия. Для ядер ^{55}Mn в соединениях MnCO_3 и CsMnF_3 сверхтонкое поле достигает значений порядка 640 кЭ. Переменная компонента сверхтонкого поля

$$\Delta\mathbf{H}_n(t) = A\Delta\mathbf{M}(t) = A\chi\mathbf{h}(t) = \eta\mathbf{h}(t) \quad (3)$$

обеспечивает усиление переменного поля $h(t)$ на ядрах с коэффициентом усиления $\eta = A\chi \approx 10^3$ [14, 15].

¹⁾e-mail: borich@imp.uran.ru

Обратное влияние ядерной намагниченности \mathbf{m} на электронную \mathbf{M} проявляется в усилении регистрируемого сигнала ЯМР. Этот эффект заключается в том, что величина сигнала ЯМР, обусловленного возбуждаемой переменной компонентой ядерной намагниченности $\Delta m(t)$, определяется переменной компонентой электронной намагниченности $\Delta M(t)$. Компонента $\Delta M(t)$ связана с $\Delta m(t)$ соотношением

$$\Delta M(t) = \chi A \Delta m(t) = \eta \Delta m(t), \quad (4)$$

в котором величина η совпадает с коэффициентом усиления в формуле (3).

Соотношение (4) обеспечивает существование еще одной особенности ЯМР в магнитоупорядоченных веществах, получившей название динамического сдвига частоты (ДСЧ) [14, 15]. С ДСЧ связан целый ряд эффектов, обнаруженных экспериментально в легкоплоскостных антиферромагнетиках, содержащих ионы Mn (MnCO_3 , CsMnF_3 и др.) [16]. Большая величина ДСЧ в этих антиферромагнетиках обусловлен двумя причинами. Во-первых, природная концентрация магнитных ядер ^{55}Mn близка к 100%. Во-вторых, сверхтонкое поле $\Delta H_n = A \Delta M = A^2 \chi \Delta m$ испытывает усиление, аналогичное обменному усилению поля магнитной анизотропии H_A в формуле для частоты антиферромагнитного резонанса АФМР ($\omega_e = \gamma_e \sqrt{H_E H_A}$, H_E – обменное поле) [17, 18]. Анизотропия поля $\Delta H_n = A^2 \chi \Delta m$ обусловлена анизотропией восприимчивости χ , поэтому величина ΔH_n оказывается зависящей от взаимной ориентации векторов \mathbf{M} и \mathbf{m} . При $\mathbf{M} \parallel \mathbf{m}$ поле ΔH_n максимально, поскольку определяется перпендикулярной (по отношению к вектору антиферромагнетизма) восприимчивостью χ_{\perp} . При $\mathbf{M} \perp \mathbf{m}$ поле $H_n \approx 0$, поскольку определяется параллельной восприимчивостью $\chi_{\parallel} \ll \chi_{\perp}$ [17, 18]. Зависимость ДСЧ от ориентации \mathbf{m} делает частоту сигнала зависящей от амплитуды, как в случае нелинейного осциллятора. Нелинейные уравнения для компонент \mathbf{m} в условиях ДСЧ для легкоплоскостных антиферромагнетиков были получены в [18] без учета влияния ДСЧ на релаксацию \mathbf{m} . Иногда релаксация возбуждений рассматривается как неопределенность в их частоте. Математически такая неопределенность описывается мнимой частью частоты. Поскольку ДСЧ – это изменение реальной части частоты ЯМР, то при большом ДСЧ следует ожидать больших изменений и в ее мнимой части, т.е. в релаксации. Учет релаксации в нелинейных уравнениях для компонент \mathbf{m} в условиях ДСЧ составляет содержание этой статьи.

2. Нелинейные уравнения для ядерной намагниченности в условиях ДСЧ с учетом релаксации. Следуя [18], мы исходили из уравнений динамики для намагниченности двух электронных ($\mathbf{M}_1, \mathbf{M}_2$) и двух ядерных ($\mathbf{m}_1, \mathbf{m}_2$) подрешеток:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{M}}_1 &= -\gamma_e [\mathbf{M}_1, \mathbf{H}_{e1}] + \mathbf{R}_e; \\ \dot{\mathbf{M}}_2 &= -\gamma_e [\mathbf{M}_2, \mathbf{H}_{e2}] + \mathbf{R}_e; \\ \dot{\mathbf{m}}_1 &= \gamma_n [\mathbf{m}_1, \mathbf{H}_{n1}] + \mathbf{R}_n; \\ \dot{\mathbf{m}}_2 &= \gamma_n [\mathbf{m}_2, \mathbf{H}_{n2}] + \mathbf{R}_n. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь точка означает дифференцирование по времени. Аналитические выражения для полей $\mathbf{H}_{e1,2}$ и $\mathbf{H}_{n1,2}$ приведены в [18], $\mathbf{R}_e, \mathbf{R}_n$ – релаксационные слагаемые для $\mathbf{M}_{1,2}$ и $\mathbf{m}_{1,2}$. Уравнения (5) в области частот ЯМР $\omega \approx \omega_n$ были проанализированы в [18] при условиях

$$|\omega_e - \omega_n| \approx |\omega_e - \omega| \gg \delta \omega_e, \quad (6)$$

где $\delta \omega_e$ – ширина линии АФМР. Неравенство (6) означает, что частоты ω являются нерезонансными для собственных колебаний $\mathbf{M}_1, \mathbf{M}_2$. Это позволяет ограничиться линейным приближением по отклонениям \mathbf{M}_1 и \mathbf{M}_2 от их равновесных ориентаций $\mathbf{M}_{10}, \mathbf{M}_{20}$, и исключить их из (5). В результате получается система уравнений для компонент $\mathbf{m}_1, \mathbf{m}_2$.

Эта система уравнений имеет наиболее простой вид, если векторы $\mathbf{m}_1, \mathbf{m}_2$ записаны в системах координат с осями, ориентированными вдоль равновесных направлений магнитных подрешеток, $\mathbf{m}_{10} \parallel \mathbf{M}_{10}$ и $\mathbf{m}_{20} \parallel \mathbf{M}_{20}$. Тогда компоненты $\mathbf{m}_1, \mathbf{m}_2$ описываются одинаковыми функциями, что позволяет опустить у них нижний индекс. Следующее приближение, значительно упрощающее уравнения для компонент \mathbf{m} , связано с исключением кратных гармоник $2\omega, 3\omega, \dots$. Такие упрощенные уравнения более удобны для использования, поскольку в реальных экспериментах обычно выделяются сигналы на основной гармонике. Обсуждаемое упрощение достигается переходом во вращающуюся систему координат (X, Y, Z) , в которой компоненты m_X, m_Y, m_Z связаны с m_x, m_y, m_z соотношениями [18]:

$$\begin{aligned} m_x &= m_X \cos \omega t + m_Y \sin \omega t, \\ m_y &= -m_X \sin \omega t + m_Y \cos \omega t, \\ m_z &= m_Z. \end{aligned} \quad (7)$$

Сигналы на кратных гармониках в полученной системе уравнений описываются слагаемыми с коэффициентами, зависящими от времени t . Если эти коэффициенты (в единицах частоты) малы по сравнению с частотой основной гармоники ($\omega \approx \omega_n$), то их

влиянием в первом приближении можно пренебречь и получить систему уравнений с постоянными коэффициентами. Описанная процедура упрощения уравнений (5) при $\mathbf{R}_e = \mathbf{R}_n = 0$ была реализована в [18]. Учет релаксации $\mathbf{R}_{e,n} \neq 0$ незначительно усложняет вывод уравнений, поскольку приходится следить за тем, чтобы используемые приближения не приводили к релаксационным поправкам в стационарном пределе ($\dot{\mathbf{m}} = 0$). В итоге уравнения (5) удается свести к следующей системе нелинейных уравнений:

$$\begin{aligned} \dot{m}_X &= \left(\omega_n - \omega - \frac{\omega_p m_Z}{m_0} \right) m_Y - \frac{m_X}{\tau_2(m_Z)}, \\ \dot{m}_Y &= - \left(\omega_n - \omega - \frac{\omega_p m_Z}{m_0} \right) m_X - \omega_1 m_Z - \frac{m_Y}{\tau_2(m_Z)}, \\ \dot{m}_Z &= \omega_1 m_Y - \frac{m_Z - m_0}{\tau_1(m_Z)}. \end{aligned} \quad (8)$$

При записи (8) использовались следующие обозначения: $\omega_n = \gamma_n A M_0 = \gamma_n H_n$ – частота ЯМР без ДСЧ, ω – частота переменного поля

$$h(t) = 2H_1 \cos \omega t, \quad (9)$$

возбуждающего сигнала ЯМР,

$$\omega_1 = \gamma_n \eta H_1, \quad \eta = H_n / H, \quad (10)$$

H – постоянное магнитное поле. Частота АФМР в приведенных обозначениях равна

$$\omega_e = \gamma_e \sqrt{H(H + H_D)}, \quad (11)$$

где H_D – поле Дзалошинского. Параметр ДСЧ определяется формулой

$$\omega_p = \frac{\omega_n}{2} \frac{H_n H_E}{H(H + H_D)} \frac{m_0}{M_0}, \quad (12)$$

где H_E – обменное поле, определяющее температуру Нееля $T_N = \mu_B H_E / k_B$, μ_B – магнетон Бора, k_B – постоянная Больцмана, m_0 , M_0 – равновесные значения намагниченностей ядерной и электронной подрешеток соответственно. Скорости поперечной $\tau_2^{-1}(m_Z)$ и продольной $\tau_1^{-1}(m_Z)$ релаксации равны

$$\tau_2^{-1}(m_Z) = T_{\text{ind}}^{-1} + T_2^{-1}, \quad (13)$$

$$\tau_1^{-1}(m_Z) = \frac{m_Z + m_0}{m_Z} T_{\text{ind}}^{-1} + T_1^{-1}, \quad (14)$$

где T_1 , T_2 – времена ядерной магнитной релаксации, обусловленные механизмом Блоха,

$$T_{\text{ind}}^{-1} = \frac{m_Z}{m_0} \frac{2\omega\omega_p}{\omega_e^2} \tau_e^{-1} \quad (15)$$

– скорость релаксации ядерных спинов, наведенной релаксацией электронных спинов с временем τ_e .

3. Обсуждение результатов. Анализ соотношений (8)–(15) удобно начать с формулы (13) для скорости ядерной магнитной релаксации $\tau_2^{-1}(m_Z)$, которая состоит из двух слагаемых. Первое слагаемое T_{ind}^{-1} описывает скорость релаксации, наведенной электронной релаксацией с характерным временем τ_e . Оно исчезает в отсутствие ДСЧ ($\omega_p = 0$). Второе слагаемое T_2^{-1} обусловлено известным механизмом релаксации Блоха, связывающим T_2^{-1} с флуктуациями внутренних магнитных полей δH_n , действующих на ядерные спины [14, 15]:

$$T_2^{-1} = \gamma_n \delta H_n. \quad (16)$$

Для измерения времен поперечной релаксации обычно используется метод спинового эха [15, 16]. Однако для измерения τ_2 использование этого метода затруднено действием механизма частотной модуляции, который считается основным при $\omega_p \neq 0$ [15, 16]. Для определения T_2^{-1} необходимы измерения сигнала эха при повышенных температурах, когда $\omega_p = 0$. Мы воспользовались более грубой оценкой отношения T_2/τ_e с помощью соотношения

$$T_2/\tau_e = \gamma_e \delta H_e / \gamma_n \delta H_n \approx \gamma_e / \gamma_n \approx 10^3. \quad (17)$$

Условие $\delta H_e \approx \delta H_n$ предполагает, что поперечная релаксация электронных и ядерных спинов определяется одними и теми же внутренними флуктуирующими магнитными полями $\delta H \approx \delta H_e \approx \delta H_n$ (см. (16)). Соотношение (17) вместе с типичными значениями других величин в случае MnCO_3 ($\omega/2\pi \approx 600$ МГц, $\omega_p/2\pi \approx 200$ МГц, $\omega_e/2\pi \approx 4 \cdot 10^3$ МГц при $H = 3$ кЭ и $T \approx 1$ К) для отношения T_2/T_{ind} дает оценку:

$$T_2/T_{\text{ind}} \approx 10 \gg 1. \quad (18)$$

Хотя неравенство (18) нуждается в уточнении из-за предположения $\delta H_e \approx \delta H_n$, оно не позволяет считать T_{ind}^{-1} заведомо малой величиной по сравнению с T_2^{-1} . Это означает, что анализ свойств T_{ind}^{-1} заслуживает внимания, поскольку они могут оказаться полезными при объяснении наблюдаемых аномалий сигналов ЯМР в условиях ДСЧ. Основной особенностью наведенной релаксации в сравнении с релаксацией Блоха является зависимость T_{ind} от компоненты m_Z . Эта зависимость обеспечивает сохранение длины вектора \mathbf{m} :

$$\mathbf{m}^2 = m_X^2 + m_Y^2 + m_Z^2 = m_0^2 \quad (19)$$

при любых его отклонениях от равновесного значения \mathbf{m}_0 в отсутствие релаксации Блоха ($T_2^{-1} = T_1^{-1} = 0$). Условие (19) непосредственно следует из уравнений (5) при $\mathbf{R}_n = 0$:

$$\dot{\mathbf{m}}_1^2 = 0, \quad \dot{\mathbf{m}}_2^2 = 0. \quad (20)$$

Сохранение величины \mathbf{m}^2 означает, что в отсутствие релаксации Блоха ($T_2^{-1} = T_1^{-1} = 0$) решения уравнений (8) описывают только повороты вектора ядерной намагниченности \mathbf{m} . Иначе ведет себя вектор \mathbf{m} под действием поля $h(t)$ в условиях релаксации Блоха, которой соответствуют соотношения: $\tau_2 = T_2$, $\tau_1 = T_1$, $T_1 \gg T_2$. Стационарные ($\dot{m}_X = \dot{m}_Y = \dot{m}_Z = 0$) решения (8) имеют наиболее простой вид при точном резонансе

$$\omega_n - \omega_p m_Z / m_0 = \omega. \quad (21)$$

При этом условии из (8) получаем

$$m_X = 0, \quad m_Y = \omega_1 T_2 m_Z, \quad m_Z = m_0 / (1 + \omega_1^2 T_1 T_2). \quad (22)$$

В условиях насыщения стационарных сигналов ЯМР ($\omega_1^2 T_1 T_2 \gg 1$) для величины \mathbf{m}^2 / m_0^2 из формулы (22) следует неравенство:

$$\begin{aligned} \frac{\mathbf{m}^2}{m_0^2} &= \frac{(\omega_1 T_2)^2}{(1 + \omega_1^2 T_1 T_2)^2} + \frac{1}{(1 + \omega_1^2 T_1 T_2)^2} \approx \\ &\approx \frac{T_2}{T_1} \frac{1}{\omega_1^2 T_1 T_2} + \frac{1}{(\omega_1^2 T_1 T_2)^2} \ll 1. \end{aligned} \quad (23)$$

Неравенство (23) означает, что в условиях ДСЧ резонанс (21) при релаксации Блоха, в основном, достигается за счет уменьшения \mathbf{m}^2 , которое можно рассматривать как следствие повышения температуры ядерной спиновой системы T_n по отношению к температуре решетки T :

$$\mathbf{m}^2(T_n) \ll m_0^2 = \mathbf{m}^2(T). \quad (24)$$

Из (24) и закона Кюри $m(T) \sim T^{-1}$ для парамагнетиков следует, что $T_n \gg T$. К аналогичному выводу можно прийти, используя формулу (16). Для этого достаточно учесть, что флуктуирующее поле δH_n обеспечивает флуктуации частоты $\omega_n = \gamma_n(H_n + \delta H_n)$, которые нарушают когерентность прецессии разных спинов. В результате однородная прецессия \mathbf{m} превращается в неупорядоченное движение спинов, эквивалентное тепловому движению.

Неравенство (18) соответствует условию, при котором когерентное движение спинов, соответствующее однородной прецессии \mathbf{m} , передается атомам кристаллической решетки, не успев превратиться в неупорядоченное тепловое движение. Таким же свойством обладают механизм релаксации Ландау–Лифшица [19] и эквивалентный ему механизм Гильберта [20], которые описывают спиновую релаксацию

в ферромагнетиках. В этих веществах когерентность в движении спинов обеспечивается обменным взаимодействием, что исходно закладывается в математическую формулировку релаксационных слагаемых в уравнениях, описывающих однородную прецессию. Мы считаем математические формулировки для наведенной релаксации и релаксации Ландау–Лифшица эквивалентными. Нам лишь удалось записать в компонентах нелинейные уравнения для вектора \mathbf{m} , благодаря тому, что гамильтониан для ядерных спинов гораздо проще электронного спинового гамильтониана.

Сохранение длины вектора \mathbf{m} (19) качественно отличает наведенную релаксацию от релаксации Блоха, что может повлиять на вид решений уравнений (8). Однако анализ решений (8) удобнее проводить с привлечением экспериментальных данных для сигналов ЯМР в условиях ДСЧ.

Авторы благодарны Г.Е. Воловику и Д. Константинову за ценные замечания, которые мы постарались учесть в тексте нашей статьи. Работа выполнена по заданию ФАНО России (тема “Спин” # 01201463330) при финансовой поддержке УрО РАН (проекты # 15-8-2-10, 15-9-2-49) и РФФИ (проект # 15-02-02000). Исследования ЮМБ проведены в рамках проекта Российского Научного Фонда (грант РНФ 16-12-10359).

1. A. S. Borovik-Romanov, Yu. M. Bunkov, V. V. Dmitriev, and Yu. M. Mukharskiy, JETP Lett. **40**, 1033 (1984).
2. Yu. M. Bunkov, S. N. Fisher, A. M. Guenault, and G. R. Pickett, Phys. Rev. Lett. **69**, 3092 (1992).
3. Yu. M. Bunkov and G. E. Volovik, Phys. Rev. Lett. **98**, 265302 (2007).
4. S. Autti, Yu. M. Bunkov, V. B. Eltsov, P. J. Heikkinen, J. J. Hosio, P. Hunger, M. Krusius, and G. E. Volovik, Phys. Rev. Lett. **108**, 145303 (2012).
5. A. S. Borovik-Romanov, Yu. M. Bun'kov, A. de Vaard, V. V. Dmitriev, V. Makrotsieva, Yu. M. Mukharskii, and D. A. Sergatskov, JETP Lett. **47**, 478 (1988).
6. G. E. Volovik, J. Low Temp. Phys. **153**, 266 (2008).
7. Y. M. Bunkov and G. Volovik, J. Phys.: Condens. Matter **22** 164210 (2010).
8. A. S. Borovik-Romanov, Yu. M. Bunkov, V. V. Dmitriev, and Yu. M. Mukharskiy, JETP Letters **39**, 469 (1984).
9. T. Sato, T. Kunitatsu, K. Izumina, A. Matsubara, M. Kubota, T. Mizusaki, and Yu. M. Bunkov, Phys. Rev. Lett. **101**, 055301 (2008).
10. P. Hunger, Yu. M. Bunkov, E. Collin, and H. Godfrin, J. Low Temp. Phys. **158**, 129 (2010).
11. Ю. М. Буньков, Г. Е. Воловик, Письма в ЖЭТФ **89**, 356 (2009).

12. Yu. M. Bunkov and G. E. Volovik, *Spin superfluidity and magnon BEC*, Chapter IV of the book *Novel Superfluids*, ed. by K. H. Bennemann and J. B. Ketterson, Oxford University press (2013).
13. Yu. M. Bunkov, E. M. Alakshin, R. R. Gazizulin, A. V. Klochkov, V. V. Kuzmin, V. S. L'vov, and M. S. Tagirov, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 177002 (2012).
14. Е. А. Туров, М. П. Петров, *Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках*, Наука, М. (1969), 260 с.
15. М. И. Куркин, Е. А. Туров, *Ядерный магнитный резонанс в магнитоупорядоченных веществах и его применение*, Наука, М. (1990), 248 с.
16. А. С. Боровик-Романов, Ю. М. Буньков, Б. С. Думеш, М. И. Куркин, М. П. Петров, В. П. Чекмарев, *УФН* **142**, 537 (1984).
17. А. С. Боровик-Романов, в кн. *Итоги науки, физ.-мат. науки* **4**, *Антиферромагнетизм и ферриты*, Изд-во АН СССР (1962), с. 7.
18. Е. А. Туров, М. И. Куркин, В. В. Николаев, *ЖЭТФ* **64**, 283 (1973).
19. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Phys. Zs. Sowjet* **8**, 153 (1935).
20. T. L. Gilbert, *Phys. Rev.* **100**, 1243 (1955).