

# RELAJACION SPIN-RED EN CRISTALES MOLECULARES ANARMONICOS

R.C.Zamar, C.E. González y A.H. Brunetti

Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba,  
Laprida 854, 5000 Córdoba.

El tiempo de relajación de un sistema de spines nucleares  $I=3/2$  en contacto térmico con una red cristalina, puede calcularse en términos de las probabilidades de transición por unidad de tiempo  $W_1(\Delta m=1)$  y  $W_2(\Delta m=2)$ . En este trabajo nos interesa tener en cuenta explícitamente el carácter anarmónico de las vibraciones de la red cristalina. Para ello se expresan  $W_1$  y  $W_2$  en términos de las densidades espectrales fonónicas de una y dos partículas respectivamente. Estas últimas se calculan usando el formalismo de la función de Green de temperatura, incluyendo la corrección de primer orden e involucrando términos cúbicos y cuárticos del Hamiltoniano vibracional.

Se analiza la dependencia con la temperatura del tiempo de relajación spin-red y se compara con el comportamiento asociado a las fluctuaciones de las oscilaciones torsionales.

El enfoque tradicional semi-clásico para la relajación spin-red en Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Resonancia Cuadrupolar Nuclear (RCN) de cristales moleculares, describe al sistema de spines cuanticamente, pero la influencia de la red se representa por un Hamiltoniano de perturbaciones aleatorio. De tal manera, se renuncia a describir en detalle las fluctuaciones que gobiernan la relajación<sup>1</sup>. Para poder asociar el tiempo de relajación spin-red ( $T_i$ ) medido con los procesos cooperativos de la red, es necesaria una descripción cuántica tanto del sistema de spines como de la red. En este trabajo se incluirá explícitamente el carácter anarmónico de las vibraciones de la red.

El Hamiltoniano de interacción cuadrupolar es  $\mathcal{H}_Q = Q \nabla E$ . En un cristal molecular, para una distribución de cargas axialmente simétrica, los elementos del tensor gradiente de campo eléctrico (GCE) son:

$$\begin{aligned} V_0 &= eq (3 \cos^2\theta - 1) / 2 \\ V_{\pm 1} &= 3eq \sin\theta \cos\theta / 2 \\ V_{\pm 2} &= 3eq \sin^2\theta / 2 \end{aligned} \quad (1)$$

donde eq es el GCE en la dirección del eje de simetría del campo electrostático,  $\theta$  es el desplazamiento angular del eje principal de máximo GCE respecto de la posición de equilibrio. Para ángulos pequeños, su expresión en términos de los operadores de fonón  $A_{kj}$  es (para el vector de red recíproca  $k$  de la rama  $j$ )

$$\begin{aligned} \theta &= \left[ (\hbar/2 L) \right]^{1/2} \sum_{t\mu} \gamma_t^{m\mu} \\ &\cdot \sum_{kj} \frac{v(t\mu | kj)}{\omega_{kj}^{1/2}} A_{kj} e^{ik \cdot R_n} \end{aligned} \quad (2)$$

el coeficiente  $\gamma_t^{m\mu}$  es la sensibilidad de  $\theta$  respecto de la coordenada molecular  $t$  de la molécula  $m$ , de la celda  $\mu$ .  $L$  es el volumen del cristal y  $v(t\mu | kj)$  los autovectores de la matriz dinámica.

Suponemos que las probabilidades de ocupación de los niveles nucleares responden a una ecuación maestra

$$dP_n / dt = \sum_M P_m W_{mn} - P_n W_{nm} \quad (3)$$

con  $m = \pm 3/2$  y  $n = \pm 1/2$ . De aquí, el tiempo de decaimiento  $T_i$  de la magnetización longitudinal  $M_z$  (que es la diferencia de poblaciones de los niveles nucleares doblemente degenerados  $\pm 1/2, \pm 3/2$ ), es

$$T_i = 1/2 (W_1 + W_2) \quad (4)$$

con  $W_1$  y  $W_2$  proporcionales a la transformada de Fourier de la función de correlación  $\langle \theta(t) \theta \rangle$  y  $\langle \theta^2(t) \theta^{2*} \rangle$  respectivamente. Por lo tanto se deberán calcular las densidades espectrales:

$$\begin{aligned} F^{(1)} &= \mathcal{F} \{ \langle A_{kj}(t) A_{k'j'}^* \rangle \} \\ F^{(2)} &= \mathcal{F} \{ \langle A_{kj}(t) A_{k'j'}^* A_{k''j''}^* \rangle \} \end{aligned} \quad (5)$$

Estas cantidades están relacionadas a las funciones de Green de temperatura  $G(\omega)$ , por

$$F_{kjj'} = -2/(1 - \exp[-\beta\omega]) \operatorname{Im}(G_{kjj'}(\omega)) \quad (6)$$

con  $\beta = 1/(k_B T)$ .

Para tener en cuenta la anarmonicidad de la red cristalina se considera el Hamiltoniano vibracional como <sup>2</sup>.

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{vib}} &= \mathcal{H}_{\text{arm}} + \mathcal{H}_{\text{anarm}} \\ \mathcal{H}_{\text{vib}} &= \mathcal{H}_0 + \varepsilon \mathcal{H}_1 + \varepsilon^2 \mathcal{H}_2 \end{aligned} \quad (7)$$

con el parámetro perturbativo  $\varepsilon$  igual al cociente entre la amplitud cuadrática media de las oscilaciones y la distancia media a los primeros vecinos. Con este Hamiltoniano se calculan las funciones de correlación del desplazamiento angular  $\theta$ .

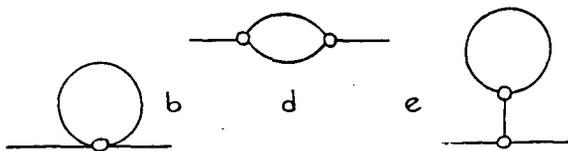
Calcularemos la función de Green en una aproximación de orden  $\varepsilon^2$  en el parámetro perturbativo, con lo que resulta

$$\begin{aligned} G_{kjj'}(\omega) &= \delta_{jj'} g_{kj}^0(\omega) + \\ &+ g_{kj}^0(\omega) S_{kjj'}(\omega) g_{kj'}^0(\omega) \end{aligned} \quad (8)$$

donde  $g_{kj}^0(\omega)$  es el propagador armónico y  $S_{kjj'}(\omega)$  es la matriz de autoenergía (*self-energy*), la cual, en este orden de aproximación, tiene las contribuciones

$$S = S_b + S_d + S_e \quad (9)$$

asociadas con los diagramas:



Con el propósito de obtener expresiones contrastables con el modelo semi-clásico de perturbaciones aleatorias, efectuaremos las siguientes hipótesis simplificativas:

a) De los términos cuando de la autoenergía sólo consideraremos los elementos diagonales  $j=j'$  (estos términos son evaluados en  $\omega = \omega_{kj}$  representan los corrimientos de energía y los tiempos de vida introducidos por la anarmonicidad). Esta aproximación, conocida como pseudo-armónica, es con-

sistente con una imagen de fonones *renormalizados* no interacturantes, con tiempos de vida finitos.

b) Se consideran sólo las fluctuaciones del Hamiltoniano de interacción asociadas con el propio grupo molecular al que pertenece el núcleo resonante. Esto se basa en la suposición que la intensidad de las fluctuaciones que provienen directamente de grupos vecinos, es despreciable frente a las del propio grupo.

La expresión que finalmente se obtiene para  $T_1$  es

$$T_1^{-1} = W_1 + W_2^{1R} + W_2^{INT} \quad (10)$$

El primer término, relacionado con las transiciones nucleares  $\Delta m = \pm 1$ , depende directamente de los términos cúbicos del Hamiltoniano vibracional,  $|B(kj, -k_1j_1, -k_2j_1)|$  y está asociado a la contribución  $S_b$ .

$$\begin{aligned} W_b &= (54 \pi \omega_Q^2 / \hbar L) \\ &\sum_{kj} \sum_l \sum_{k_{12} j_{12}} |v(t_0 | kj)|^2 \\ &\gamma_l / \omega_{kj} \cdot |B(kj, -k_1j_1, -k_2j_1)|^2 \\ &(n_{k_1j_1} - n_{k_2j_2}) [n(\omega_Q) + 1] \cdot \\ &\cdot \Delta(k_1 + k_2 - k) [\delta(\omega_{k_2} - \omega_{k_1} - \omega_Q) - \\ &- \delta(\omega_{k_1} - \omega_{k_2} - \omega_Q)] \end{aligned} \quad (11)$$

los factores que incluyen a los números de ocupación  $n_{kj}$  contienen la dependencia con la temperatura y el factor que involucra funciones delta constituye una densidad de estados doble, evaluada en

$$\pm(\omega_{k_2} - \omega_{k_1}) = \omega_Q$$

, la frecuencia de resonancia cuadrupolar.

En la expresión anterior puede verse que a la probabilidad de transición por unidad de tiempo  $W_1$  contribuyen, en orden  $\varepsilon^2$ , los procesos de interacción spin-red asociados con los procesos de tres fonones (Raman anarmónicos) y que su dependencia con la temperatura, a configuración constante y altas temperaturas, es cuadrática.

El segundo término,  $W_2^{1R}$ , acopla las transiciones nucleares de  $\Delta m = \pm 2$  con los procesos de la red relacionados con el propagador armónico de dos partículas. Debe notarse que esta contribución es independiente del carácter anarmónico de la red y es del mismo orden que  $W_1$ .

$$W_2^{1R} = (3 \pi \omega_Q^2 / 4 \hbar^2 L^2) \sum_t \sum_{kk'j} |v(t_0 | kj)|^2 |v(t_0 | k'j')|^2 \cdot [1 + n(\omega_Q)] \cdot (n_k - n_{k'}) \cdot [\delta(\omega_{k'j'} - \omega_{kj} - \omega_Q) - \delta(\omega_{kj} - \omega_{k'j'} - \omega_Q)] \quad (12)$$

El término  $W_2^{INT}$  es la contribución originada en la primera corrección debida a la anarmonicidad al propagador de dos partículas renormalizado hasta orden  $\epsilon^2$ . Tiene origen en la "interacción" del proceso Raman anarmónico y el proceso directo de dos partículas. Está compuesto por tres términos asociados a la matriz de autenergía de la ec. 8; los tres tienen similar estructura y dependencia con la temperatura a configuración constante. Por ejemplo, el término asociado con  $S^b$  resultó

$$W_{(b)}^{INT} = (9 \omega_Q^2 \pi \hbar / L^2) \sum_t \sum_{kk'j} \sum_{k_j j_j} |v(t_0 | kj)|^2 |v(t_0 | k'j')|^2 \cdot B(kj, -kj', k_j j_j, -k_j j_j) \coth \left( \frac{\hbar \omega_k}{2 K_B T} \right) [1 + n(\omega_Q)] (2n_{k_i} + 1) [\delta(\omega_{k'j'} - \omega_{kj} - \omega_Q) + (\omega_{kj} - \omega_{k'j'} - \omega_Q)] / \omega_k \quad (13)$$

Respecto de  $W_1$  y  $W_2^{1R}$ , este término es de orden  $\epsilon^2$ , pero la dependencia con la temperatura es de un grado mayor,  $T^3$ . Esta contribución entonces se vuelve importante en la región de altas temperaturas.

Hasta aquí se analizó la dependencia de las probabilidades de transición por unidad de tiempo con la temperatura a configuración constante. Las mediciones del tiempo de relajación spin-red se realizan en condiciones de presión constante, por lo tanto habrá que incluir en esta descripción los efectos de dilatación térmica. La dependencia con la configuración está incluida en las frecuencias fonónicas y en los coeficientes de los términos anarmónicos del Hamiltoniano vibracional. Debido a la influencia que la dilatación térmica tiene sobre estos parámetros, la dependencia con la temperatura a presión constante queda representada por una expresión de la forma

$$\ln T_1 = A - \lambda \ln T \quad (14)$$

donde  $\lambda > 2$ . Pero en caso de ser importante el proceso  $W_2^{INT}$ , es de esperar una dependencia del tipo

$$\ln T_1 = \ln (a T^\lambda + b T^{\lambda'}) \quad (15)$$

con  $\lambda' > \lambda$  y  $b \ll 1$

La dependencia con la temperatura obtenida mediante el modelo que incluye la existencia de la red en forma explícita, tiene la misma forma que la del modelo semi-clásico, a bajas temperaturas. Sin embargo, el cálculo detallado permite evidenciar, en la expresión a configuración constante, la existencia de ambos procesos vibracionales, pseudo-armónico y anarmónico, en forma separada, así como sus dependencias con la configuración cristalina. Debido a esta característica, en un experimento de calentamiento isobárico no es posible separar ambas contribuciones. Para ello es necesario utilizar alguna técnica experimental adecuada, como por ejemplo la aplicación de tensiones elásticas uni-axiales<sup>4</sup>, ó la medición de  $W_1$  y  $W_2$  en función de la temperatura, por separado.

## BIBLIOGRAFIA

1. D.E. Woessner and H.S. Guttowsky, J. Chem. Phys, 39, 4, 1963.
2. S. Califano, V. Schettino, N. Netto: *Lattice Dynamics of Molecular Crystals*. Lecture Notes in Chemistry, 26. Springer, Berlin, 1981.
3. A.A. Abrikosov, L.P. Gorkov, I.E. Dzyaloshinsky: *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics*, Dover, New York, 1975.
4. R.C. Zamar, A.H. Brunetti and D.J. Pusiol, J. Mol. Struc., 111, 1983.