

# Relajación paramagnética.

Ramón Hernández P.\*

*RESUMEN: Se presenta una formulación unificada de la relajación longitudinal y transversal, del sistema spin-fonon, basada en la misma técnica usada previamente por R. Hernández y M. B. Walker<sup>5</sup> para analizar la relajación longitudinal. La formulación tiene como objetivo presentar los resultados mediante una ecuación deducida por Redfield usando el método de la matriz densidad. Sin embargo, el presente trabajo es una deducción microscópica de la ecuación de Redfield, es decir, se determina explícitamente la matriz de relajación de la ecuación de Redfield como función de los parámetros del sistema considerado.*

*SUMMARY: The purpose of this work is to present a unified formulation for the longitudinal and transverse relaxation of a spin-phonon system. This study is based on the same technique used previously by R. Hernández and M.B. Walker<sup>5</sup> for the case of longitudinal relaxation only. On the other hand, the aim of this formulation is to present the results by means of an equation deduced by Redfield<sup>6</sup> who used the density matrix method. However, in the present work his equation is derived from the microscopic point of view. In other words, the relaxation matrix of the Redfield equation is obtained explicitly, as a function of the parameters of the system under observation.*

\* Escuela de Ingenieros Industriales - Depto. de Física.

## 1. INTRODUCCION

Desde la formulación de la teoría de la respuesta lineal de Kubo<sup>1</sup> el desarrollo y avance de los estudios de resonancia han tenido un gran impulso. Esta teoría ha permitido que las cantidades a ser estudiadas sean expresadas por medio de funciones de correlación, de aquí su extensión a una descripción en funciones de Green.

El uso de las funciones de Green Termodinámica y su expansión en diagramas ha tenido gran éxito en muchas áreas de la Física del Estado Sólido (ver por ejemplo: Abrikosov, Gorbon y Dzyaloshinski<sup>2</sup>).

Nuestro interés se concentra en cristales aislantes conteniendo pequeña concentración de impurezas paramagnéticas. Un ejemplo típico es el cristal de MgO con una pequeña fracción de iones  $Mg^{2+}$  reemplazados por iones de  $Mn^{2+}$ . Sistemas de este tipo lo denominaremos sistema spin-fonon. De los varios fenómenos a ser analizados en estos sistemas: relajación spin-fonon, relajación cruzada, "cuello de botella" de fonones y el efecto de Jahn Teller, algunos han sido parcialmente entendidos e invitan a una mayor discusión. Una visión de la situación actual es presentada en el excelente libro de Abragam y Bleaney<sup>3</sup>. Muchos de los artículos originales están en la colección de *repints*, editada por Manenkov y Orbach<sup>4</sup>.

El principal propósito de este trabajo es presentar un análisis unificado de la relajación longitudinal y transversal por medio del cálculo de las funciones de Green que aparecen en el sistema de spin-fonon. Recientemente R. Hernández y M.B. Walker<sup>5</sup> han desarrollado una técnica para calcular funciones de Green en el problema de la relajación longitudinal (en el presente trabajo este artículo será designado por I).

Siguiendo esta misma técnica mostramos que es posible obtener la ecuación de Redfield<sup>6</sup> que describe tanto la relajación transversal como longitudinal, pero dando la expresión de la matriz de relajación explícitamente en función de los parámetros del sistema. En otras palabras hacemos una derivación microscópica de la ecuación de Redfield (cap. 3).

La relajación longitudinal ha sido ampliamente analizada en I. Allí hemos derivado las llamadas ecuaciones de las razones o ecuaciones de Pauli, que son un caso especial de la ecuación de Redfield. Por esta razón lo importante de este trabajo reside en su unificación bajo un mismo análisis de la relajación transversal y longitudinal. Sin embargo, la similitud de I y este trabajo permite llevar un paralelismo casi completo entre ellos; así, no repetiremos muchos resultados ya obtenidos en I. Nos permitimos, por lo tanto, sugerir que se haga un cuidadoso estudio de I previo a la lectura de este trabajo.

No podríamos dejar de mencionar en esta introducción los recientes resultados obtenidos por Stedman<sup>7</sup>, referente a las diferentes contribuciones a la relajación transversal. Stedman ha hecho uso también de las funciones de Green Termodinámicas en el estudio del ancho de banda de los niveles de spin debido a la interacción con fonones. Sin embargo, nuestro análisis a través de la ecuación de Redfield nos lleva a resultados más generales, donde pueden identificarse las diferentes contribuciones dadas por Stedman.

## 2. EL HAMILTONIANO Y LA ECUACION DE REDFIELD

**2.1. El Hamiltoniano.** Nuestro sistema consiste de una red diamagnética, donde un número relativamente pequeño de impurezas paramagnéticas ha sustituido a igual número de iones diamagnéticos. Para nuestros propósitos el sistema spin-fonon es bien descrito considerando que el Hamiltoniano consista de una parte que describe las vibraciones de la red,  $H_f$ ; otra parte que describe solamente los spines de las impurezas,  $H_s$ ; otra parte que describe todos los efectos de interacción: entre las vibraciones con los spines,  $V_{sf}$ , interacciones entre vibraciones,  $V_{an}$ , interacciones entre los spines,  $V_{ss}$ , y el Hamiltoniano que considera las modificaciones introducidas en  $H_f$  y  $V_{an}$ , debido a la diferencia entre los iones diamagnéticos y paramagnéticos,  $V_{imp}$ . Es decir el Hamiltoniano del sistema es:

$$H = H_0 + V \quad (1)$$

donde

$$H_0 = H_f + H_s \quad (2)$$

$$V = V_{sf} + V_{an} + V_{ss} + V_{imp} \quad (3)$$

$H_f$  puede ser escrito en función de los operadores  $a_p^\dagger$  y  $a_p$  que crean y aniquilan fonones en el modo  $p$ , donde  $p$  incluye tanto el cuasi-momentum y la polarización del fonon,  $H_f = \sum_p (a_p^\dagger a_p + 1/2) E_p$ .  $E_p$  la energía del fonon de modo  $p$ .  $H_s$  es la suma de los Hamiltonianos de cada spin considerados independientemente, es decir

$$H_s = \sum_l H_s^l \quad (4)$$

aquí  $l$  es el índice que numera los spines. Sea  $|lm\rangle$  el autoestado de  $H_s^l$ , luego

$$H_s^l |lm\rangle = E_m |lm\rangle \quad (5)$$

donde  $E_m$  es la energía correspondiente al autoestado  $|lm\rangle$  y es independiente de  $l$  si se supone que todas las impurezas son equivalentes. La interacción de los spines con la red es

$$V_{sf} = \sum_i \sum_l V_i^l \quad (6)$$

donde

$$V_i^l = \sum_{\{p\}} \hat{f}_{p_1 \dots p_i}^l e^{j(\bar{k}_1 + \dots + \bar{k}_i) \cdot \bar{R}_l} A_{p_1} \dots A_{p_i} \quad (7)$$

Las cantidades  $\hat{f}$  son operadores en el espacio de spin de la impureza  $l$ , con el elemento de matriz

$$f_{mm'}^l(p_1 \dots p_i) = \langle lm | \hat{f}_{p_1 \dots p_i}^l | lm' \rangle \quad (8)$$

Notemos para el futuro que un acento circunflejo siempre significará un operador en el espacio de spin.

También

$$A_p = a_p^\dagger + a_p \quad (9)$$

donde  $\bar{p}$  significa el modo  $p$  con cuasimomento  $-\bar{k}$ .

La interacción anarmónica entre fonones  $V_{an}$  es considerada la apropiada para describir la red diamagnética en ausencia de las impurezas y se escribe

$$V_{an} = \frac{1}{3} \sum_{\{p\}} V(p_1 p_2 p_3) A_{p_1} A_{p_2} A_{p_3} \quad (10)$$

Términos de cuarto y órdenes superiores en los  $A$ 's pueden ser incluidos en  $V_{an}$  si se desea. La interacción entre los spines de las impurezas puede ser escrita.

$$\hat{V}_{ss} = \frac{1}{2} \sum_{I_1} \sum_{I_2} \hat{V}_{I_1 I_2} \quad (11)$$

donde  $\hat{V}_{I_1 I_2}$  es un operador en el espacio producto de los spines asociados a las impurezas  $I_1$  y  $I_2$  y teniendo elementos de matriz

$$V \begin{pmatrix} I_1 m_1 m_3 \\ I_2 m_2 m_4 \end{pmatrix} = \langle I_1 m_1; I_2 m_2 | \hat{V}_{I_1 I_2} | I_1 m_3; I_2 m_4 \rangle \quad (12)$$

Ahora digamos algo sobre  $V_{imp}$ , ya que no escribiremos una expresión explícita para él. Cuando las impurezas paramagnéticas entran por sustitución la red diamagnética (fonones) puede ser alterada, por ejemplo debido a las diferentes masas, como también a las diferentes fuerzas de interacción entre los iones vecinos; así los cambios que esto introduce en  $H_f$  y  $V_{an}$  están incluidas en  $V_{imp}$ .

**2.2. Ecuación de Redfield<sup>6</sup>.** Cuando se discute la relajación paramagnética es costumbre suponer que la red permanece en equilibrio térmico mientras el sistema de spin relaja. En otras palabras, se supone que el tiempo de relajación de la red es mucho menor que el tiempo de relajación de los spines. Esto es cierto excepto a muy bajas temperaturas donde aparece el llamado "cuello de botella" de los fonones. Esta suposición junto a considerar muy bajas concentraciones de impurezas que permiten despreciar las interacciones entre ellas, determinarán una tremenda simplificación que consiste en considerar los spines relajando independientemente.

Así nosotros ponemos nuestra atención a un solo spin, digamos el  $l$ -ésimo, y no necesitamos mantener el índice  $l$ , es decir  $|lm\rangle$  lo escribimos simplemente  $|m\rangle$ .

El formalismo de la matriz densidad ha sido usado para describir los procesos de relajación en mecánica cuántica. La teoría convencional de la transición de probabilidad supone que los elementos no diagonales de la matriz densidad son cero, y da solamente la razón de variación de los elementos diagonales. Para una descripción completa del sistema uno debería también considerar la razón del cambio de los elementos fuera de la diagonal de la matriz densidad.

Para hacer contacto con la teoría de la respuesta lineal de Kubo<sup>1</sup> sometemos el sistema spin-fonon a un campo magnético efectivo externo que varía lentamente en el tiempo. Asociado a este campo externo aparece otro término en el Hamiltoniano debido a la interacción Zeeman que es de la forma.

$$V_{ext}(t) = \sum_m \sum_{m'} \hat{n}_{mm'} \delta E_{mm'}(t) \quad (13)$$

donde  $\hat{n}_{mm'} = |m\rangle \langle m'|$  y  $\delta E_{mm}(t) = -\mu_B g \langle m | \bar{S} \cdot \bar{H}(t) | m \rangle$ ;

$\mu_B$  siendo el magnetón de Bohr,  $g$  la razón giromagnética,  $\bar{S}$  el operador de spin de la impureza y  $\bar{H}(t)$  el campo aplicado externo dependiente del tiempo. La parte longitudinal del campo  $\bar{H}(t)$ , es decir, la componente en la dirección de cuantización del spin no provoca transiciones entre los diferentes niveles de energía, pero sí es responsable por la variación en el tiempo de los diferentes niveles de energía. La energía total del  $m$ -ésimo nivel en el tiempo  $t$  será

$$\bar{E}_{mm} = E_{mm} + E_{mm}(t) \quad (14)$$

Transiciones entre los diferentes niveles de energía son causadas por la absorción o emisión de un fonon, **scattering** de fonones o por la parte transversal del campo  $\bar{H}(t)$ , es decir, aquella parte perpendicular al eje de cuantización. Si el tiempo que demora un fonon al pasar, ser observado o ser **scattered**, por el spin es mucho menor que el tiempo en el cual el campo externo cambia significativamente, entonces los valores instantáneos de la energía  $E_{mm}$  son los que deben ser considerados cuando se hace uso de la conservación de energía en una colisión del spin con un fonon. Groseramente el tiempo que un fonon demora en pasar sobre el spin es el inverso de la frecuencia de Debye. Por lo tanto lo anterior es válido si la frecuencia del campo externo es mucho menor que la frecuencia de Debye; y será el caso en este trabajo.

La ecuación fundamental que determina la variación temporal del valor medio termal de operador  $\hat{n}_{mm'}$ , designado por  $n_{mm'}$ , es

$$\frac{d}{dt} n_{mm'} = j(E_{m'} - E_m) n_{mm'} + \sum_{m_1} \sum_{m_2} R_{mm'm_1m_2} n_{m_1m_2} \quad (15)$$

ecuación dada por Redfield<sup>6</sup>.

R es la llamada matriz de relajación y hemos escrito por simplicidad de notación  $E_{mm} = E_m$ . Como en el caso de la respuesta longitudinal, discutida en I, uno debería introducir la relajación a los valores de equilibrio instantáneos, es decir:

$$\frac{d}{dt} \delta n_{mm'} = j(E_{m'} - E_m) \delta \bar{n}_{mm'} + \sum_{m_1} \sum_{m_2} R_{mm'm_1m_2} \delta \bar{n}_{m_1m_2} \quad (16)$$

donde

$$\delta \bar{n}_{mm'} = n_{mm'} - n_{mm'}^o \quad (17)$$

es la diferencia entre el valor de  $n_{mm'}$  y su valor de equilibrio  $n_{mm'}^o$ , y

$$\delta \bar{n}_{mm'} = n_{mm'} - \bar{n}_{mm'} \quad (18)$$

es la diferencia con el valor de equilibrio instantáneo  $\bar{n}_{mm'}$ .

Observamos que la ecuación de Redfield en el caso de la relajación longitudinal, es decir relajación de los elementos diagonales de la matriz densidad, debe reducirse a las conocidas ecuaciones de Pauli, es decir

$$\frac{d}{dt} \delta n_{mm} = \sum_{m_1} \left( W_{m_1m} \delta \bar{n}_{m_1m_1} - W_{mm_1} \delta \bar{n}_{mm} \right) \quad (19)$$

Así tendríamos que

$$R_{mmmm_1m_1} = W_{m_1m} - \sum_{m_2} W_{mm_2} \delta_{mm_1} \quad (20)$$

Donde  $W_{m_1m}$  es la transición de probabilidad por unidad de tiempo para que el spin haga una transición desde el nivel  $m$  al nivel  $m_1$ .

Así la cantidad que determina la matriz de relajación es la transición de probabilidad

$$\Gamma(m m' m_1 m_1') = 2\pi \sum_{r, r'} P_r \langle m r' | T_{ma} | m_1 r \rangle [\langle m' r' | T_{ma} | m_1' r \rangle]^* \times \delta(E_r + E_m - E_{r'} - E_{m_1}) \quad (21)$$

donde  $E_m - E_{m_1} = E_{m'} - E_{m_1}$ ;  $T_{ma}$  es la matriz  $T$ ,  $|r\rangle$  es un autoestado de  $H_f + V_{an}$  con energía  $E_r$ , y

$$P_r = \frac{\exp(-\beta E_r)}{\exp(-\beta E_{r'})} \quad (22)$$

es la probabilidad que la red esté en equilibrio termal en el estado  $|r\rangle$ . Hemos usado y seguiremos usando cantidades tales que la constante de Plank dividida por  $2\pi$  es igual a la unidad ( $\hbar = 1$ ).

En la definición de la transición de probabilidad está la condición  $E_m - E_{m_1} = E_{m'} - E_{m_1}$ , esto tiene sentido si la energía de los niveles de spin fuese bien definida. Sin embargo, el nivel  $m$  tiene un ancho de energía  $\Gamma_m$  que es del orden de  $\Gamma(m m m m)$  debido a su tiempo de vida media finito. Por lo tanto la condición debe ser escrita  $|(E_m - E_{m_1}) - (E_{m'} - E_{m_1})| \sim \Gamma_m$ . Así la incerteza es presente en el argumento de la función  $\delta$  de Dirac, sin embargo no tiene ninguna importancia debido a que la función  $\delta$  es multiplicada por una función suavemente variable en la energía  $E_r$ . Puesto que  $P_r$  varía significativamente cuando  $E_r$  varía en una cantidad del orden de la energía termal  $kT$  ó de la energía de Debye  $E_D$ , el error esperado debido al ensanchamiento del nivel es el orden  $\Gamma_m/k_B T$  ó  $\Gamma_m/E_D$ . Lo mismo puede ser argumentado para la incerteza de la expresión de  $\delta E(t)$ .

Todos los procesos de relajación importantes, por lo menos en la relajación longitudinal, son obtenidos si la matriz  $T_{ma}$  es aproximada hasta el segundo orden en la interacción spin-fonon; concretamente

$$T_{ma} = V + V \frac{P}{E_r + E_m - H_f - H_s} V \quad (23)$$

donde  $V = V_1 + V_2$  y  $P$  significa que debe tomarse el valor principal cuando el denominador se anula.

Notando que  $\Gamma(m m m_1 m_1')$  es igual a  $W_{m m_1}$  confirman la aseveración que las cantidades importantes en la determinación de la matriz de relajación sean los  $\Gamma(m m' m_1 m_1')$ . Sin embargo, no conocemos la relación funcional entre ambas cantidades, no obstante tal relación será encontrada en este trabajo.

**2.3. Transiciones de probabilidad.** En esta sección haremos una revisión de los procesos de relajación conocidos en la relajación longitudinal, dando para ellos las transiciones de probabilidad.

Para comenzar notamos que en primer orden de perturbación en la interacción  $V_{an}$ , los autoestados  $|r\rangle$  de  $H_f + V_{an}$  pueden ser calculados en función de los autoestados  $|r\rangle^0$  de  $H_f$  por la expresión

$$|r\rangle = |r\rangle^0 + \frac{P}{E_r - H_f} V_{an} |r\rangle^0 \quad (24)$$

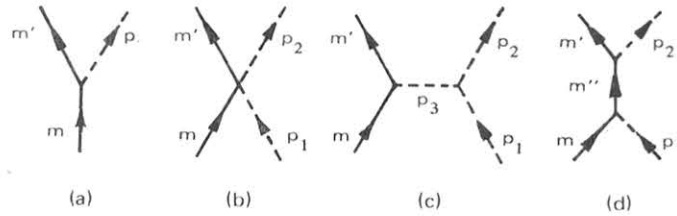
$P$  significa que debe considerarse el valor principal cuando la energía del denominador se hace cero.  $E_r^0$  son las autoenergías de  $H_f$ , es decir  $H_f |r\rangle^0 = E_r^0 |r\rangle^0$ . Los elementos de la matriz  $T_{ma}$  son por lo tanto dados por la expresión

$$\begin{aligned} \langle m'r' | T_{ma} | mr \rangle = & \langle m'r' | V_1 + V_2 + V_1 \frac{P}{E_r - H_f} V_{an} + \\ & V_{an} \frac{P}{E_r - H_f} V_1 + V_1 \frac{P}{E_r + E_m - H_f - H_s} V_1 | mr \rangle^o \end{aligned} \quad (25)$$

donde, solamente, hemos dejado los términos que nos interesan.

Para el caso de la relajación longitudinal el término lineal en  $V_1$  en la ecuación anterior (25) da lugar a procesos donde las transiciones de spin desde los estados  $m$  a  $m'$  es acompañada por la emisión o absorción de un fonon. Este proceso es representado por el diagrama de Feynman de la Fig. 1a. y la transición de probabilidad es dada por

$$\begin{aligned} W_{mm'} = & 2\pi \sum_p n_p |f_{m'm}(p)|^2 \delta(E_p + E_m - E_{m'}) \\ & + 2\pi \sum_p (n_p + 1) |f_{m'm}(p)|^2 \delta(E_m - E_{m'} - E_p) \end{aligned} \quad (26)$$



**Fig. 1.** Diagramas de Feynman asociados con  
a) Proceso directo,  
b) proceso Raman-fonon de primer orden  
c) Proceso Raman anarmónico y  
d) proceso Raman-fonon de segundo orden.  
Las líneas sólidas representan estados de spines y la línea de segmentos representan estados de fonones.

Esta transición de probabilidad es responsable del proceso directo; como también es responsable del proceso Orbach como fue cuidadosamente discutido en I.

En la relajación transversal el término lineal en  $V_1$  da

$$\begin{aligned} \Gamma(mm'm_1 m'_1) = & 2\pi \sum_p n_p f_{mm_1}(p) [f_{m'm'_1}(p)]^* \delta(E_p + E_m - E_{m_1}) \\ & + 2\pi \sum_p (n_p + 1) f_{mm_1}(p) [f_{m'm'_1}(p)]^* \delta(E_p - E_m + E_{m_1}) \end{aligned} \quad (27)$$

con la condición que  $E_m - E_{m'} \sim E_m - E_{m_1}$

Insistimos se observe el hecho que la expresión de  $W_{mm'}$  no es más que un caso particular de la expresión de  $\Gamma(mm'm_1 m'_1)$ .

Los otros términos en ecuación (25) todas dan lugar a procesos donde un fonon es **scattereado** por el spin de la impureza (Fig. 1b,c,d) y las correspondientes transiciones de probabilidad están contenidas en la expresión

$$\Gamma(mm'm_1m'_1) = 2\Pi \sum_{p,p'} n_p (n_p + 1) [f_{mm_1}(pp') + g_{mm_1}(pp')] + h_{mm_1}(pp') [f_{m'm'_1}(pp') + h_{m'm'_1}(pp') + g_{m'm'_1}(pp')]^* \times \delta(E_p - E_{p'} + E_m - E_{m_1}) \quad (28)$$

con la condición  $E_m - E_{m'} \sim E_{m_1} - E_{m'_1}$ .

El  $f$  proviene de  $V_2$  en la ecuación (25) y da lugar al conocido proceso Raman-fonon de primer orden. El término  $g$  que proviene de la combinación de  $V_1$  y  $V_{an}$  en ecuación (25) y su contribución es conocida como el proceso Raman anarmónico y es explícitamente dado por la expresión

$$g_{mm_1}(pp') = 2P \sum_{p''} \frac{E_{p''}}{E_{p''}^2 - (E_m - E_{m_1})^2} V(pp'p'') f_{mm_1}(p'') \quad (29)$$

Nuevamente aquí  $P$  significa considerar el valor principal de la expresión.

El  $h$  es consecuencia del término cuadrático en  $V_1$  en la ecuación (25) y es dado por

$$h_{mm_1}(pp') = \sum_{m_2} \left[ \frac{f_{mm_2}(p) f_{m_2m_1}(p)}{E_m - E_{m_2} + E_p} + \frac{f_{mm_2}(p') f_{m_2m_1}(p)}{E_m - E_{m_2} - E_{p'}} \right]$$

siendo la amplitud del proceso Raman-fonon de segundo orden.

### 3. DERIVACION MICROSCOPICA DE LA ECUACION DE REDFIELD

**3.1. Teoría de la respuesta lineal.** El sistema spin-fonon se considera estar en equilibrio con un baño térmico, a una temperatura dada, en el tiempo  $t = -\infty$ . Allí fue aplicado un campo magnético externo oscilante de la forma  $\bar{H}_1(t) = \bar{H}_1 \exp(-j\Omega t + \eta t)$  donde  $\Omega$  es la frecuencia de la oscilación y  $\eta$  es un infinitesimal positivo (también es costumbre escribirlo como  $0^+$  o simplemente 0). Por lo tanto, debido a la interacción de Zeemann el Hamiltoniano del sistema contiene ahora un término adicional de la forma

$$V_{ext}(t) = -\mu_B \bar{gS} \cdot \bar{H}_1 e^{-j\Omega t + \eta t} = \sum_{m,m'} \hat{n}_{mm'} \delta E_{mm'}^o e^{-j\Omega t + \eta t}, \quad (31)$$

donde

$$\delta E_{mm'}^o = -\mu_B g \langle m | \bar{S} \cdot \bar{H}_1 | m' \rangle \quad (32)$$

y las otras cantidades han sido definidas en la sección 2.

La desviación del operador  $\hat{n}_{mm'}$  de su valor de equilibrio,  $\delta n_{mm'}$ , es dada en primer orden en la perturbación externa por la fórmula de Kubo<sup>1</sup> de la respuesta lineal

$$\delta n_{mm'}(t) = \sum_{m_1, m_2} p_{m'mm_1m_2} (\Omega + j\eta) \delta E_{m_1m_2}^o e^{-j\Omega t} \quad (33)$$



donde

$$P_{m m' m_1 m_2}(\Omega + j\eta) = j \int_0^\infty dt e^{(\Omega + j\eta)t} \langle [\hat{n}_{m m'}(t), \hat{n}_{m_1 m_2}(0)] \rangle \quad (34)$$

Notemos que  $(t)$  es el operador en la representación de Heisenberg y  $[,]$  significa el conmutador.

Ahora definimos la función de Green Termodinámica

$$P_{m m' m_1 m_2}(x_\nu) = \int_0^\beta du e^{x_\nu u} \langle T_u \{ \hat{n}_{m m'}(u) \hat{n}_{m_1 m_2}(0) \} \rangle \quad (35)$$

donde usamos la notación  $\beta^{-1} = kT$ ;  $x_\nu = \frac{2\pi\nu}{\beta} j$ ,  $\nu = 0, \pm 1, \dots, \pm \infty$ , y  $T_u$  es el operador ordenador de tiempos. Los operadores de spin tales como  $\hat{n}_{m m'}$ , son considerados como operadores de Bose para los efectos del operador  $T_u$ . También enfatizamos que el operador  $\hat{n}(u)$  es un operador diferente al operador  $\hat{n}(t)$ , siendo definidos respectivamente, por (Ref. 1).

$$\hat{n}_{m m'}(u) = \exp(uH) \hat{n}_{m m'} \exp(-uH) \quad (36)$$

y

$$\hat{n}_{m m'}(t) = \exp(jtH) \hat{n}_{m m'} \exp(-jtH) \quad (37)$$

Como es sabido  $P_{m m' m_1 m_2}(\Omega + j\eta)$  es la continuación analítica de,  $P_{m m' m_1 m_2}(x_\nu)$  desde el semiplano superior al eje real.

**3.2. Expansión en diagramas.** La expansión en diagramas es aplicable a funciones de Green cuyos operadores corresponden a sistemas de Bose o Fermi. Sin embargo, los operadores de spin no son operadores de Bose o de Fermi, por lo tanto es necesario hacer algunas transformaciones de operadores tal que la técnica de diagramas sea aplicable. Abrikosov<sup>9</sup> ha desarrollado una técnica que permite expresar los operadores de spin en función de operadores de Fermi. Sin embargo, en su técnica introduce nuevos estados que no tienen equivalencia en la representación del espacio de estados de spin. Es así como Abrikosov analiza la manera de eliminar las contribuciones de estos pseudoestados de manera de obtener resultados equivalentes en las dos representaciones. No repetiremos aquí la discusión al respecto ya que lo hemos realizado en I (sec. 3.3).

La expansión en diagramas es completamente similar a la expansión dada en I, excepto en la introducción de doble índice de spin en los operadores  $\hat{n}$ 's en lugar de un simple índice. Así las modificaciones de las ecuaciones se observan sólo en las expresiones de la función de Green P y de la función del vértice  $\Lambda$ .

**3.3. La ecuación del vértice.** La función de Green satisface la ecuación matricial

$$P_{m m' m_1 m_2}(x_\nu) = \frac{e^{\beta\lambda}}{Z_s} \sum_z \langle m' | \hat{G}(z) \hat{\Lambda}_{m_1 m_2}(z, z') \hat{G}(z') | m \rangle \quad (38)$$

La notación usada es la misma de I. Esta ecuación tiene la representación diagramática mostrada en la Fig. 2.

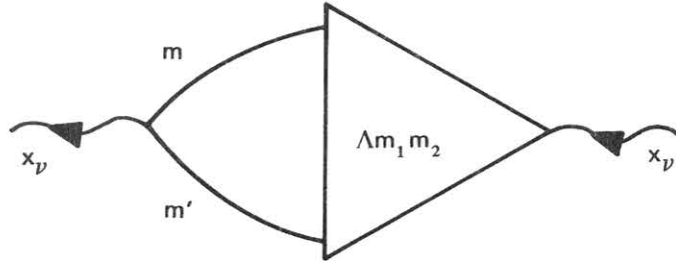


Fig. 2. Representación diagramática de la función de Green  $P_{mm'm_1m_2}(x_\nu)$

La función del vértice, por otra parte, satisface la ecuación :

$$\hat{\Lambda}_{m_1 m_2}(z, z') = \hat{\Lambda}_{m_1 m_2}^o + \sum_{\rho} \sum_{\{x\}} \sum_{\{p\}} \hat{T}_L^{\rho} \hat{G} \hat{\Lambda}_{m_1 m_2} \hat{G} \hat{T}_R^{\rho} \{d\} \quad (39)$$

donde

$$\left[ \hat{\Lambda}_{m_1 m_2}^o \right]_{mm'} = \langle m | \hat{\Lambda}_{m_1 m_2}^o | m' \rangle = \delta_{m_1 m} \delta_{m_2 m'} \quad (40)$$

Tal como en el caso de la relajación longitudinal, la ecuación del vértice puede ser resuelta aproximadamente. Sin embargo, para incluir en el análisis la relajación transversal debemos suponer que la frecuencia externa  $\Omega$  es muy pequeña con respecto a  $E_D$ , pero del mismo orden que  $|E_m - E_{m'}|$ . Notemos que si  $m = m'$  entonces se reduce al caso de la relajación longitudinal. Sin embargo, si  $m \neq m'$  entonces estamos considerando el caso de la relajación transversal. Por lo tanto, así hemos introducido ambas relajaciones simultáneamente.

La resolución aproximada de la ecuación del vértice nos conduce ahora a la expresión

$$\Lambda_{mm'}^{m_1 m_2} = \delta_{mm_1} \delta_{m'm_2} + j \sum_{m_3} \sum_{m_4} \frac{\Gamma(mm'm_3 m_4) \Lambda_{m_3 m_4}^{m_1 m_2}}{\Omega - E_{m_3} + E_{m_4} + j\Gamma_{m_3} + \Gamma_{m_4}} \quad (41)$$

donde

$$\Lambda_{mm'}^{m_1 m_2} = \left[ \hat{\Lambda}_{m_1 m_2}(\lambda_m + j\eta, \lambda_m - \Omega - j\eta) \right]_{mm'} ; \quad (42)$$

$$\begin{aligned} \Gamma(mm'm_3 m_4) &= \sum_p n_p \Gamma_{mm'p; m_3 m_4} \\ &+ \sum_p (n_p + 1) \Gamma_{mm'; m_3 m_4 p} + \sum_p \sum_{p'} n_p n_{p'} \Gamma_{mm' pp'; m_3 m_4} \\ &+ \sum_p \sum_{p'} n_p (n_{p'} + 1) \Gamma_{mm'p; m_3 m_4 p'} + \dots \end{aligned}$$

y

$$\Gamma_{m m' p_1 \dots p_r; m_3 m_4 p'_1 \dots p'_s} = 2 \Pi t_{m p_1 \dots p_r; m_3 p'_1 \dots p'_s} \times t_{m' p_1 \dots p_r; m_4 p'_1 \dots p'_s} \delta(E_m - E_{m_3} + E_{p_1} + \dots + E_{p_r} - E_{p'_1} \dots - E_{p'_s}) \quad (44)$$

Algunos de los diagramas correspondientes a las matrices  $t$ 's están dadas en la Fig. 3.

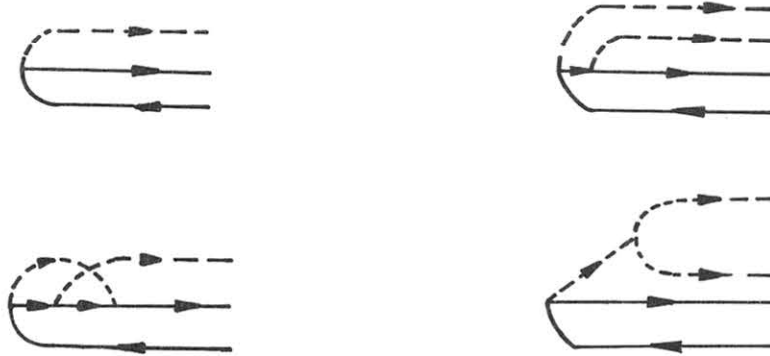


Fig. 3. Algunos de los diagramas correspondientes a la matriz  $t$ . Estos corresponden a los órdenes menores. El último es una de las contribuciones al proceso Raman anarmónico.

Una generalización de la relación del balance detallado es satisfecha y es dada por la expresión

$$\frac{\Gamma_{m m' m_3 m_4}}{\Gamma_{m_4 m_3 m' m}} = \exp \left\{ \beta (E_m - E_{m_3}) \right\} \quad (45)$$

**3.4. Ecuación de Redfield.** Para encontrar la ecuación que gobierna la variación temporal de la desviación  $\delta n_{m m'}$ , es necesario encontrar la función de Green  $P_{m m', m_1 m_2}(\Omega + j\eta)$  donde  $P_{m m', m_1 m_2}(x_\nu)$  es dada por la ecuación (38). Primeramente debemos desarrollar la suma sobre  $z$ , que hacemos por la forma standard de convertir la suma en una integral de contorno en el plano complejo. Cuando esto es hecho, introducimos la continuación analítica  $x_\nu = \Omega + j\eta$  y usamos la aproximación  $\beta\Omega \ll 1$ , entonces obtenemos

$$P_{m' m m_1 m_2}(\Omega + j\eta) = - \frac{\beta \exp(-\beta E_m)}{Z_s} \left\{ \frac{\Omega \Lambda_{m m'}^{m_1 m_2}}{\Omega - E_m + E_{m'} + j\Gamma_m + j\Gamma_{m'}} - \delta_{m m_1} \delta_{m' m_2} \right\} \quad (46)$$

Conocido  $P_{m' m m_1 m_2}(\Omega + j\eta)$ , la desviación  $\delta n_{m m'}$  es encontrada usando la ecuación (38) que puede ser escrita como

$$\delta n_{mm'} = \sum_{m_1} \sum_{m_2} P_{m'm m_1 m_2} (\Omega + j\eta) \delta E_{m_1 m_2} \quad (47)$$

donde se supone que ambos  $\delta n_{mm'}$  y  $\delta E_{m_1 m_2}$  tienen la dependencia en tiempo de la exponencial  $\exp(-j\Omega t)$ .

De la ecuación (46) puede despejarse  $\Lambda$  en función de  $P$  e introducir este valor en la ecuación (41), lo que nos da

$$\begin{aligned} -j\Omega \delta n_{mm'} &= \sum_{m_1} \sum_{m_2} \Gamma(m_2 m_1 m' m) \delta \bar{n}_{m_1 m_2} - (\Gamma_m + \Gamma_{m'}) \delta \bar{n}_{mm'} \\ &+ j(E_{m'} - E_m) \delta \bar{n}_{mm'} \end{aligned} \quad (48)$$

debido a la dependencia en el tiempo de  $\delta n_{mm'}$  se puede escribir

$$\frac{d}{dt} \delta n_{mm'} = j(E_{m'} - E_m) \delta \bar{n}_{mm'} + \sum_{m_1} \sum_{m_2} R_{mm' m_1 m_2} \delta \bar{n}_{m_1 m_2} \quad (49)$$

donde

$$R_{mm' m_1 m_2} = \Gamma(m_2 m_1 m' m) - (\Gamma_m + \Gamma_{m'}) \delta_{mm_1} \delta_{m'm_2} \quad (50)$$

y

$$\delta \bar{n}_{mm'} = \delta n_{mm'} + \frac{\beta \exp(-\beta E_m)}{Z_s} \delta E_{mm'} \quad (51)$$

La ecuación (49) es de la misma forma de la ecuación de Redfield, excepto que ahora conocemos la relación de la matriz  $R$  con los  $\Gamma$ 's. Recordemos que

$$\Gamma_m = \frac{1}{2} \sum_{m'} W_{mm'} = \frac{1}{2} \sum_{m'} \Gamma(m m m' m') \quad (52)$$

y, por lo tanto, es de verificación inmediata la expresión para la relajación longitudinal. Así hemos logrado obtener una derivación microscópica de la ecuación de Redfield.

#### 4. CONCLUSIONES

La derivación microscópica de la ecuación de Redfield ha sido posible a través de una serie de aproximaciones. Esto nos indica, en primer lugar, las sutilezas y complicaciones de la matriz de relajación  $R$ . En seguida, nos limita su aplicabilidad con las condiciones que deben satisfacerse cuando uno desea comparar resultados experimentales. Afortunadamente las aproximaciones hechas son de valores corrientes en los resultados experimentales. Quizás la limitante más fuerte es aquella que dice relación con la comparación entre la frecuencia aplicada y la energía termal. Sin embargo, un valor típico de  $\Omega$  es del orden  $0.3 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde a un desdoblamiento de niveles debido a un campo del orden de  $10^4$  Gauss (típico valor en experimentos de resonancia)<sup>4</sup>. Por otro lado, con temperaturas menores de  $3^\circ \text{K}$  aparece el efecto del "cuello de botella"<sup>4</sup> que cambia radicalmente el problema, por lo tanto, con temperaturas  $\sim 3^\circ \text{K}$  se tiene que  $\Omega/k_B T$  es del orden de 0.1 que puede ser considerado como mucho menor que la unidad.

Nuestra derivación prueba una vez más lo poderoso de la técnica de las funciones de Green y su expansión en diagramas. Quizás no hemos agotado totalmente su aplicación al sistema spin-fonon. Interesante sería abordar el ya citado "cuello de botella" de los fonones, como asimismo abordar otros problemas como la conductividad térmica, por ejemplo.

A este respecto es interesante mencionar el esfuerzo de N. Gauthier y M.B. Walker<sup>10</sup> al estudiar la relajación de dos impurezas, como un paso más de nuestro análisis de la relajación de una simple impureza. Por nuestra parte deseamos estudiar la relajación cuando consideramos la interacción entre las impurezas, es decir, la relajación de muchas impurezas.

## 5. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al profesor M.B. Walker por haber sugerido este trabajo, como asimismo su permanente atención durante el desarrollo del mismo; principalmente al indicar que los resultados sean expresados mediante la ecuación de Redfield.

También estamos gratamente agradecidos al profesor R. Toro, quien fue un constante incentivo para que este trabajo se llevara a efecto.

El reconocimiento a los miembros del Departamento de Física de la Escuela de Ingenieros Industriales, quienes estuvieron llanos a aceptar carga adicional con el propósito de liberar al autor de su actividad docente durante el segundo semestre de 1971, período durante el cual se desarrolló casi la totalidad del estudio.

## BIBLIOGRAFIA

1. R. KUBO, *J. Phys. Soc. JAP.* **12** (1957) p. 570.
2. A.A. ABRIKOSOV, L.P. GORKOV, I.E. DZIALOSHINSKI, *Quantum Theoretical Methods in Statistical Physics*, 2a. Edition, Pergamon Press., Oxford (1965).
3. A. ABRAGAM and B. BLEANEY, *Electron Paramagnetic Resonance of transition ions*, Clarendon Press, Oxford (1970).
4. A.A. MANENKOV, R. ORBACH, *Spin-Lattice Relaxation in Ionic Solids*, Harper and Row Publisher Inc., New York (1966).
5. R. HERNANDEZ and M.B. WALKER, *Can. J. Phys.* **50** (1972) p. 440.
6. A.G. REDFIELD, *IBM Journal*. January (1957).
7. G.F. STEDMAN, *J. Phys. C, Solid St. Phys.* **4** (1971).
8. J. VAN KRANENDONK and M.B. WALKER, *Can J. Phys.* **46**. (1968) p. 2441.
9. A.A. ABRIKOSOV, *Physics* **2** (1965) p. 5.
10. N. GAUTHIER and M.B. WALKER, *Phys. Rev. B* **6**, (1972) p. 1061.