



HAL
open science

Effet tunnel dans les systèmes magnétiques : de la description microscopique et déterministe à l'équation maîtresse

Jacques Villain, Aloïs Würger, Anna Fort, Angelo Rettori

► **To cite this version:**

Jacques Villain, Aloïs Würger, Anna Fort, Angelo Rettori. Effet tunnel dans les systèmes magnétiques : de la description microscopique et déterministe à l'équation maîtresse. *Journal de Physique I*, 1997, 7 (12), pp.1583-1594. 10.1051/jp1:1997156 . jpa-00247473

HAL Id: jpa-00247473

<https://hal.science/jpa-00247473>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Effet tunnel dans les systèmes magnétiques : de la description microscopique et déterministe à l'équation maîtresse

Jacques Villain ^{(1,2,*),} Aloïs Würger ^{(3),} Anna Fort ⁽⁴⁾ et Angelo Rettori ⁽⁴⁾

⁽¹⁾ Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée, Commissariat à l'Énergie Atomique, 17 avenue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France

⁽²⁾ Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, CNRS, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France

⁽³⁾ Institut Laue-Langevin, Avenue des Martyrs, BP 156, 38042 Grenoble Cedex 9, France

⁽⁴⁾ Dipartimento di Fisica dell'Università di Firenze and Istituto Nazionale di Fisica della Materia di Firenze, Largo E. Fermi 2, 50125 Firenze, Italy

(Reçu le 8 juillet 1997, reçu sous forme définitive et accepté le 15 septembre 1997)

PACS.75.50.Tt – Fine-particle systems

PACS.36.40.Cg – Electronic and magnetic properties of clusters

PACS.76.20.+q – General theory of resonances and relaxations

Résumé. — La relaxation d'un spin dans un solide dépend dans certains cas de l'effet tunnel entre deux états de champ cristallin excités $|a\rangle$ et $|b\rangle$. Le calcul de la fréquence tunnel ω_{ab} à la résonance est un problème classique en l'absence d'amortissement. En présence d'amortissement, on peut déduire le temps de relaxation d'une équation maîtresse où l'effet tunnel est modélisé par une probabilité de transition Γ_{ab} entre $|a\rangle$ et $|b\rangle$. Nous démontrons la formule $\Gamma_{ab} = 2\omega_{ab}^2\tau_{ab} / [1 + \tau_{ab}^2(E_a - E_b)^2/\hbar^2]$, où $E_a - E_b$ est une fonction linéaire du champ magnétique, $\tau_{ab} = \tau_a\tau_b/(\tau_a + \tau_b)$, enfin τ_a et τ_b sont les temps de vie de $|a\rangle$ et $|b\rangle$, qui dépendent de l'interaction spin-phonon et peuvent être calculés en l'absence d'effet tunnel. On propose une analogie mécanique qui donne une image intuitive du phénomène. Les équations maîtresses sont identiques à celles qui décrivent la décharge de condensateurs dans un réseau électrique.

Abstract. — Spin relaxation in a solid depends sometimes on tunneling between two excited crystal field states $|a\rangle$ and $|b\rangle$. The calculation of the tunneling frequency ω_{ab} at resonance in the absence of damping is a classical problem. In the presence of damping, one can deduce the relaxation time from master equations in which tunneling appears through the transition probability Γ_{ab} between $|a\rangle$ and $|b\rangle$. We derive the result $\Gamma_{ab} = 2\omega_{ab}^2\tau_{ab} / [1 + \tau_{ab}^2(E_a - E_b)^2/\hbar^2]$, where $E_a - E_b$ is a linear function of the magnetic field, $\tau_{ab} = \tau_a\tau_b/(\tau_a + \tau_b)$ and τ_a and τ_b are the respective lifetimes of $|a\rangle$ and $|b\rangle$ which depend on the spin-phonon interaction and can be calculated in the absence of tunneling. A mechanical analogy provides an intuitive picture of the phenomenon. The master equations are identical to the equations which describe the discharge of condensators through an electric network.

(*) Auteur auquel doit être adressée la correspondance (e-mail : villain@drfmc.ceng.cea.fr)

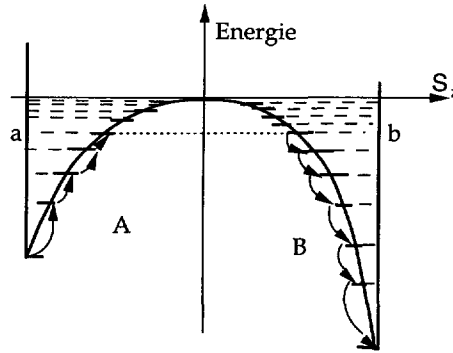


Fig. 1. — Schéma d'un spin 10 soumis au potentiel (1). Si le spin est initialement dans le puits A, le processus de relaxation le plus efficace à température modérée pourra être l'activation thermique à un état $|a\rangle$ par absorption successive de phonons, puis le passage par effet tunnel à l'état $|b\rangle$ suivi de la descente au fond du puits B. Le dessin représente le cas où les états $|a\rangle$ et $|b\rangle$ sont approximativement les vecteurs propres de S_z pour les valeurs propres $m = -6$ et $m' = 4$. Cette identification n'est qu'approximative car la perturbation non-diagonale qui produit l'effet tunnel a aussi pour effet de perturber les vecteurs propres de l'hamiltonien.

[Energy levels of a spin 10 subject to potential (1). If the spin is initially in the potential well A, the most effective relaxation process at low, but not too low temperature can be thermal activation to state $|a\rangle$ by phonon absorption, then tunneling to state $|b\rangle$ followed by desexcitation to well B. The drawing represents the case when $|a\rangle$ and $|b\rangle$ are approximate eigenvectors of S_z for the eigenvalues $m = -6$ et $m' = 4$. Strictly speaking the off-diagonal perturbation, e.g. (2), which is responsible for tunneling, also modifies the eigenvectors of the Hamiltonian.]

1. Introduction

Des expériences portant sur la relaxation [1-3] et sur la chaleur spécifique [4] d'un spin de module $s = 10$ soumis à un potentiel cristallin tétragonal et à un champ magnétique parallèle à l'axe tétragonal z ont mis en évidence un effet tunnel entre états excités de ce spin. En appelant H le champ magnétique (en unités appropriées), le potentiel cristallin \mathcal{H}_{sp} est principalement constitué par une partie qui commute avec S_z , soit

$$\mathcal{H}_0 = V(S_z) = -HS_z - DS_z^2 - BS_z^4 + .. \quad (1)$$

Nous supposons $D > 0$, et que l'anisotropie est dominée par le terme en D , notamment $Ds^2 > |B|s^4$.

À basse température, le potentiel (1) retient le spin au fond de deux puits de potentiel A et B qui, dans le cas $H = 0$, correspondent respectivement aux valeurs négatives et positives de la composante S_z du spin (Fig. 1). À haute température, le spin relaxe facilement par activation thermique [5] en sautant par dessus la barrière de potentiel. À température intermédiaire, pour certaines valeurs du champ magnétique H , le processus le plus efficace de relaxation d'un spin (initialement dans le puits A) peut être [1] le saut activé jusqu'à un état excité $|a\rangle$ du puits A, suivi du passage par effet tunnel à un état excité $|b\rangle$ du puits B et de la descente au fond du puits B avec émission d'énergie sous forme de phonons. Nous nous intéresserons ici à ces températures intermédiaires.

L'effet tunnel est dû à la partie de l'hamiltonien de spin \mathcal{H}_{sp} qui ne commute pas avec S_z , par exemple [6, 7]

$$\mathcal{H}_1 = C (S_+^4 + S_-^4). \quad (2)$$

On supposera $|C|s^4 \ll Ds^2$, de sorte que les valeurs propres E_m de l'hamiltonien de spin $\mathcal{H}_{sp} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$ sont proches des valeurs propres de \mathcal{H}_0 . Comme les vecteurs propres de \mathcal{H}_0 sont évidemment les vecteurs propres $|m\rangle$ de S_z , on a

$$E_m^0 = -Hm - Dm^2 - Bm^4 + \dots \quad (3)$$

m étant défini par $S_z |m\rangle = m |m\rangle$ et prenant les valeurs $m = -s, -(s-1), -(s-2) \dots, s$.

Pour H et m donnés, deux cas sont possibles.

a) E_m^0 est très éloigné des autres valeurs propres de \mathcal{H}_0 . Dans ce cas, il existe un vecteur propre $|m^*\rangle$ de \mathcal{H}_{sp} qui est un vecteur propre approché de S_z pour la valeur m .

b) Il existe une valeur propre unique E_m^0 , proche de E_m^0 . Cela se produit si

$$H \simeq -D(m + m') - B(m^3 + m^2m' + mm'^2 + m'^3) + \dots \quad (4)$$

Dans ce cas, la théorie des perturbations montre qu'il existe deux vecteurs propres $|\Psi^+\rangle$ et $|\Psi^-\rangle$ de \mathcal{H}_{sp} qui sont des combinaisons linéaires de deux vecteurs propres approchés $|m^*\rangle$ et $|m'^*\rangle$ de S_z pour les valeurs propres m et m' .

$$\begin{aligned} |\Psi^+\rangle &= |m^*\rangle \cos \varphi + |m'^*\rangle \sin \varphi, \\ |\Psi^-\rangle &= -|m^*\rangle \sin \varphi + |m'^*\rangle \cos \varphi. \end{aligned}$$

Pour des vecteurs propres $|\Psi^+\rangle$ et $|\Psi^-\rangle$ donnés, le choix de φ est un peu arbitraire. On peut par exemple lui imposer de minimiser $\langle m^* | S_z - m | m^* \rangle^2 + \langle m'^* | S_z - m' | m'^* \rangle^2$, mais nous n'aurons pas besoin d'une définition précise.

Nous dirons qu'il y a effet tunnel si ni $\cos \varphi$ ni $\sin \varphi$ ne sont proches de 0. L'effet tunnel n'a lieu qu'au voisinage de certaines valeurs du champ magnétique H , celles qui vérifient (4) pour certaines valeurs de m et m' , que nous supposons de signe opposé. Remarquons qu'il y a toujours effet tunnel, en principe, pour $H = 0$ et $m + m' = 0$. Cependant, si $|m|$ est trop grand, l'effet tunnel est détruit par le champ terrestre ou d'autres causes, et peut être ignoré [6, 7]. Remarquons aussi que, pour H et m donnés, il y a au plus une valeur m' donnée par (4).

Les états $|m^*\rangle$, s'ils ne sont plus tout-à-fait des vecteurs propres de S_z , restent pourtant bien localisés dans l'un des puits A et B si $|m|$ n'est pas trop petit.

Il est commode de prendre les vecteurs localisés $|m^*\rangle$ comme base des états du spin. Nous admettrons que la probabilité $p_m(t)$ que le spin soit dans l'état $|m^*\rangle$ à l'instant t obéit à l'équation maîtresse [5]

$$\frac{d}{dt} p_m(t) = \sum_{m'=-s}^s \tilde{\gamma}_{m'}^m p_{m'}(t) - \sum_{m'=-s}^s \tilde{\gamma}_m^{m'} p_m(t). \quad (5)$$

En l'absence d'effet tunnel, les coefficients $\tilde{\gamma}_{m'}^{m'}$ peuvent être calculés à l'ordre 2 de la théorie des perturbations (règle d'or) si on connaît l'interaction spin-phonons. Dans cette approximation, ils ne sont non nuls [5, 7] que si $|m - m'| = 1$ ou 2. Ces coefficients ne varient que lentement avec le champ H . On peut tenir compte de l'effet tunnel en introduisant [8] des coefficients supplémentaires $\Gamma_m^{m'}$ qui couplent les états qui subissent l'effet tunnel, par exemple Γ_m^{-m} en champ faible. Ces coefficients varient beaucoup avec H . Comme l'effet tunnel ne se produit que pour $E_{m'}^0 \simeq E_m^0$, le principe du bilan détaillé exige que $\Gamma_m^{m'} = \Gamma_{m'}^m$, au moins avec une bonne approximation. Nous réserverons la notation $\tilde{\gamma}_m^{m'}$ aux coefficients qui varient peu avec le champ H et vérifient $|m - m'| = 1$ ou 2.

Le but du présent article est de calculer les coefficients $\Gamma_m^{m'}$. Chacun de ces coefficients peut être calculé séparément, et nous concentrerons notre attention sur deux vecteurs $|m_a^*\rangle$ et $|m_b^*\rangle$ particuliers que, pour alléger les notations, nous appellerons $|a\rangle$ et $|b\rangle$. Dans les 3 paragraphes suivants, nous ignorerons tous les autres états et nous pourrions raisonner comme si nous avions affaire à un spin 1/2.

Nous verrons que Γ_a^b dépend de deux sortes de données :

i) les quantités

$$E_a = \langle a | \mathcal{H}_{\text{sp}} | a \rangle, \quad E_b = \langle b | \mathcal{H}_{\text{sp}} | b \rangle, \quad \hbar\omega_{ab} = \langle a | \mathcal{H}_{\text{sp}} | b \rangle,$$

qui ne dépendent que de \mathcal{H}_{sp} , et

ii) les temps de vie τ_a et τ_b des états $|a\rangle$ et $|b\rangle$, qui dépendent de l'interaction spin-phonon et peuvent s'exprimer à partir des coefficients $\gamma_m^{m'}$, comme nous le verrons au paragraphe 5. Ces temps jouent le rôle du temps de relaxation spin-réseau en résonance nucléaire, mais ne sont pas forcément égaux.

Nous omettrons désormais les indices a et b de ω_{ab} et Γ_a^b quand ils ne sont pas nécessaires. Pour calculer Γ , nous supposerons que le spin est placé dans l'état $|a\rangle$ au temps $t = 0$. Il a alors une probabilité α de descendre dans le puits B et une probabilité $(1 - \alpha)$ de redescendre dans le puits A . Nous calculerons α de deux façons :

i) en fonction de E_a , E_b , ω , τ_a et τ_b (paragraphe 4) ;

ii) en fonction de Γ , τ_a et τ_b (paragraphe 5).

La comparaison entre les résultats donnera Γ . Le même calcul peut être fait pour tous les couples d'états $|m^*\rangle$ et $|m'^*\rangle$ qui subissent l'effet tunnel. On obtient ainsi tous les coefficients des équations maîtresses, ce qui permet de calculer le temps de relaxation τ de l'aimantation, autrement dit le taux d'échappement $1/\tau$ du spin, supposé placé initialement dans le puits A sous l'effet d'un champ négatif fort. Le calcul de τ ne sera pas fait explicitement mais c'est cette grandeur physique que nous avons en vue dans cet article.

Alors que le présent travail était à l'état de brouillon, nous avons reçu un article de Garanin et Chudnovsky [10] dans lequel le même problème est étudié. Les résultats de Garanin et Chudnovsky sont très semblables aux nôtres, mais la présentation est assez différente et nous croyons que le présent travail peut être utile, car il met l'accent sur certaines difficultés, sur l'aspect didactique, et raccourcit certaines démonstrations, quitte à utiliser à l'occasion un résultat de Garanin et Chudnovsky. Par exemple, ces auteurs ne font pas référence à des équations maîtresses de la forme (5), mais seulement à des solutions approchées de celles-ci.

2. L'effet tunnel d'un spin isolé

Conformément à notre programme, nous considérons un spin placé dans l'état $|a\rangle$ au temps $t = 0$. Sa fonction d'onde à l'instant t doit alors être de la forme

$$\Psi(t) = X_a(t)|a\rangle + X_b(t)|b\rangle \quad (6)$$

où $X_a(t)$ et $X_b(t)$ sont déterminés par l'équation de Schrödinger $(\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1)\Psi(t) = i\hbar d\Psi(t)/dt$, soit

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} X_a(t) = \frac{-iE_a}{\hbar} X_a(t) - i\omega X_b(t) \\ \frac{d}{dt} X_b(t) = -i\omega X_a(t) - \frac{iE_b}{\hbar} X_b(t), \end{cases} \quad (7)$$

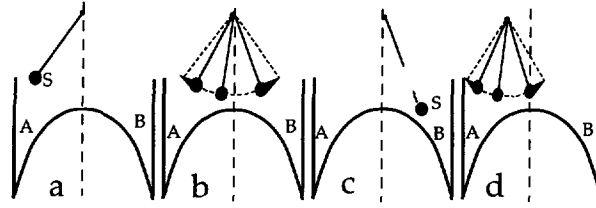


Fig. 2. — Analogie mécanique d'une transition tunnel : une masse S accrochée à une ficelle est lâchée à $t = 0$ au dessus du puits A (a), puis oscille d'un puits à l'autre (b) avant que la ficelle ne casse (c), se qui advient au bout d'un temps moyen τ_0 . Quand on s'écarte de la résonance (d) la probabilité de tomber dans le puits B est réduite.

[Mechanical analogue of a tunnel transition: a mass S fixed to a string is released at time $t = 0$ (a) and oscillates from one well to the other (b) until the string breaks (c), as it occurs after an average time τ_0 . Away from resonance (d) the probability to fall into well B is reduced.]

et par les conditions initiales

$$\begin{cases} X_a(0) = 1 \\ X_b(0) = 0. \end{cases} \quad (8)$$

La résolution de (7) est facile et ne mérite pas qu'on s'y attarde. La probabilité de présence du spin dans le puits B est une fonction oscillante du temps dont l'amplitude est maximale quand $E_a = E_b$. Sa fréquence est alors minimale et égale à 2ω , et nous dirons qu'il y a résonance.

Nous terminons ce paragraphe par une parenthèse sur le calcul des paramètres E_a , E_b et ω à partir de l'hamiltonien de spin $\mathcal{H}_{sp} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$. Le terme \mathcal{H}_1 peut être traité comme une perturbation. Pour étudier la largeur de la résonance, E_a et E_b peuvent être remplacées par leurs approximations d'ordre 0, soit $E_{m_a}^0$ et $E_{m_b}^0$ données par (3).

Le calcul de $\hbar\omega = \langle m_a^* | \mathcal{H}_{sp} | m_b^* \rangle$ nécessite un ordre de perturbation plus élevé. Il a été fait par Garanin [9] dans un cas particulier et généralisé par Hartmann-Boutron [11]. Par exemple, dans le cas de la perturbation 2, il ne peut y avoir effet tunnel que si $|m_b - m_a| = 4k$, où k est un nombre entier. Le calcul perturbatif doit être poussé à l'ordre k , on obtient (H étant tel que $E_a = E_b$)

$$\hbar\omega = \frac{\langle m_a | \mathcal{H}_1^k | m_b \rangle}{(E_{m_a+4}^0 - E_a)(E_{m_a+8}^0 - E_a)(E_{m_a+12}^0 - E_a) \dots (E_{m_b-4}^0 - E_a)}.$$

Nous allons maintenant tenir compte des temps de vie finis τ_a et τ_b des états $|a\rangle$ et $|b\rangle$.

3. Une analogie mécanique

Nous allons d'abord donner une idée intuitive du rôle du temps de vie τ_0 , que nous supposons dans ce paragraphe identique pour les deux états $|a\rangle$ et $|b\rangle$.

Nous aurons recours à une analogie mécanique (Fig. 2). Nous nous placerons d'abord à la résonance ($E_a = E_b$). Les équations (7) décrivent alors un mouvement oscillatoire du spin entre les puits A et B , que nous symboliserons au moyen d'un pendule constitué par une masse S accrochée à une ficelle. Au temps $t = 0$ (Fig. 2a), S est lâchée au dessus du puits A , puis survole alternativement les puits A et B (Fig. 2b). La durée de vie τ_0 sera introduite en supposant que la ficelle peut se casser (Fig. 2c), avec une probabilité de rupture $1/\tau_0$ par unité de temps.

La quantité α à évaluer, analogue à celle définie au paragraphe 1 dans le cas magnétique, serait la probabilité que la ficelle se casse au dessus du puits B . Si $\omega\tau_0 \gg 1$, il est évident que $\alpha = 1/2$. Par contre, si $\omega\tau_0 \ll 1$, la masse S n'a pas le temps d'atteindre le puits B avant de se casser, et $\alpha \ll 1/2$. On voit que si le processus tunnel est plus rapide que la désexcitation ($\omega\tau_0 \gg 1$) alors α est indépendant de ω . On prévoit (et on vérifiera) qu'il en est de même pour le spin : son temps de relaxation τ est déterminé par celui des deux processus (effet tunnel ou désexcitation) qui est *le plus lent*.

La situation symétrique des figures 2a, b, c correspond à la délocalisation maximale, qui se produit quand $E_a = E_b$. Quand $|E_a - E_b|$ devient grand par rapport à $2\hbar\omega$, les fonctions propres sont moins délocalisées, comme on peut le voir par le calcul du paragraphe suivant. Dans l'analogie mécanique, cela se traduit par le fait que le pendule est excentré (Fig. 2d). Il est clair que α devient alors beaucoup plus petit que $1/2$. En outre, d'après (7), la fréquence des oscillations du spin augmente quand on s'écarte de la résonance.

Quantitativement, α est la probabilité que la ficelle casse au moment où la masse S survole le puits B . Elle est donc égale à l'intégrale sur le temps t de la probabilité $1/\tau_0$ par unité de temps pour que la ficelle se casse, multipliée par la probabilité $p_b(t)$ que la masse S survole le puits B à l'instant t :

$$\alpha = \frac{1}{\tau_0} \int_0^{\infty} dt p_b(t). \quad (9)$$

La probabilité $p_b(t)$ prend alternativement les valeurs 0 (quand le pendule survole le puits A) et $\exp(-t/\tau_0)$ (c'est-à-dire la probabilité que la ficelle ne se soit pas encore cassée) quand il survole le puits B . Ces discontinuités montrent que la parabole de la ficelle cassante n'est pas tout-à-fait satisfaisante car elle ne présente pas l'incertitude quantique. Nous n'en prolongerons donc pas l'étude et nous allons revenir à notre spin.

4. Effet tunnel amorti

L'effet tunnel implique qu'il faut tenir compte de la cohérence de la fonction d'onde et par suite utiliser la matrice densité. Nous n'aurons besoin ici que de considérer ses éléments $p_{aa}(t)$, $p_{ab}(t)$, $p_{ba}(t)$ et $p_{bb}(t)$. La relation (9) doit être remplacée par

$$\alpha = \frac{1}{\tau_b} \int_0^{\infty} dt p_{bb}(t). \quad (10)$$

Pour calculer $p_{bb}(t)$, nous devons décrire son évolution. En l'absence de dissipation (donc de couplage spin-phonon) on déduit de (7) la formule $dp_{bb}(t)/dt = -i\omega[p_{ab}(t) - p_{ba}(t)]$. D'autre part, en l'absence d'effet tunnel, et à des temps assez longs pour que la réversibilité par renversement du temps soit sans effet, la dissipation peut être décrite par l'équation phénoménologique $dp_{bb}(t)/dt = -[p_{bb}(t) - p_{bb}(\infty)]/\tau_b$. La température sera supposée assez basse pour qu'on néglige la valeur d'équilibre $p_{bb}(\infty)$. Le coefficient $1/\tau_b$ peut être calculé par la théorie des perturbations à l'ordre 2 (règle d'or). Un calcul similaire (un peu long mais sans mystère) montre que $dp_{bb}(t)/dt$ ne contient pas de termes d'amortissement "non-diagonaux" proportionnels à $p_{ab}(t)$ ou à d'autres éléments de la matrice densité. Ce résultat est en accord avec le caractère incohérent que l'évolution doit présenter. Nous ne présenterons pas de calcul détaillé, car un calcul équivalent a été fait par Garanin et Chudnovsky [10]. L'absence de termes non-diagonaux est liée au fait que $|b\rangle$ est, en l'absence d'effet tunnel, un état propre de \mathcal{H}_{sp} .

En présence de dissipation et d'effet tunnel, l'idée la plus simple est de combiner les deux relations précédentes, ce qui donne

$$\frac{d}{dt} p_{bb}(t) = -\frac{1}{\tau_b} p_{bb}(t) - i\omega[p_{ab}(t) - p_{ba}(t)]. \quad (11)$$

Cependant, comme $|b\rangle$ n'est un état propre de \mathcal{H}_{sp} , cette relation n'est en principe acceptable que pour de faibles valeurs de ω , quand $|b\rangle$ est encore un état propre approché. Nous verrons plus loin ce qu'il en est dans le cas opposé. Pour l'instant, nous voulons écrire les autres équations d'évolution dans le cas d'un faible effet tunnel. On peut évidemment écrire l'équation suivante analogue à (11)

$$\frac{d}{dt}p_{aa}(t) = -\frac{1}{\tau_a}p_{aa}(t) + i\omega[p_{ab}(t) - p_{ba}(t)]. \quad (12)$$

Passons maintenant à l'équation d'évolution pour $p_{ab}(t)$. En l'absence de dissipation, on déduit aisément de (7) la formule $dp_{ab}(t)/dt = -i(E_a - E_b)p_{ab}(t)/\hbar + i\omega[p_{aa}(t) - p_{bb}(t)]$. Pour décrire la dissipation, nous introduirons encore un terme phénoménologique. La théorie des perturbations au second ordre montre que, pour un effet tunnel faible, ce terme est proportionnel à $p_{ab}(t)$, c'est-à-dire encore "diagonal". Il vient donc

$$\frac{d}{dt}p_{ab}(t) = -\frac{1}{\tau_{ab}}p_{ab}(t) - \frac{i}{\hbar}(E_a - E_b)p_{ab}(t) + i\omega[p_{aa}(t) - p_{bb}(t)] \quad (13)$$

et de même

$$\frac{d}{dt}p_{ba}(t) = -\frac{1}{\tau_{ba}}p_{ba}(t) + \frac{i}{\hbar}(E_a - E_b)p_{ba}(t) - i\omega[p_{aa}(t) - p_{bb}(t)]. \quad (14)$$

Les équations (11) à (14) sont des cas particuliers des équations maîtresses pour la matrice densité, utilisées par exemple par Abragam [12]. De plus, la théorie des perturbations montre que

$$\frac{1}{\tau_{ab}} = \frac{1}{\tau_{ba}} = \frac{1}{2\tau_a} + \frac{1}{2\tau_b} \quad (15)$$

Cette relation est démontrée explicitement par Garanin et Chudnovsky [10]. Elle montre que τ_{ab} est de l'ordre du temps τ_a ou τ_b le plus court et que, si $\tau_a = \tau_b$, alors $\tau_{ab} = \tau_{ba} = \tau_a = \tau_b$. Ces propriétés sont bien ce qu'on attend intuitivement.

Les équations (11) à (14) ne sont en principe valables, comme nous l'avons vu, que si l'effet tunnel est faible. Plus précisément, elles sont valables si la fréquence tunnel est faible par rapport à l'interaction spin-phonon (donc si $\omega\tau_a < 1$ et/ou $\omega\tau_b < 1$) car alors on peut ignorer l'effet tunnel quand on calcule l'effet de l'interaction spin-phonon, ce qui mène bien aux équations (11) à (14). Mais ces équations sont également valables si $\omega < |E_a - E_b|/\hbar$ car l'effet tunnel est alors sans effet. La validité des équations (11) à (14) ne pose donc problème que si ω est grand à la fois par rapport à $|E_a - E_b|/\hbar$, à $1/\tau_a < 1$ et à $1/\tau_b$. Mais dans ce cas l'effet tunnel est un processus rapide qui n'a pas d'effet sur le temps de relaxation τ , ainsi qu'on l'a remarqué au paragraphe 3. Toute valeur de Γ qui vérifie la condition

$$\Gamma\tau_b \gg 1 \quad (16)$$

est donc alors satisfaisante. On pourra donc encore utiliser les équations (11) à (14) pour calculer Γ , à condition que le résultat vérifie bien (16).

En conclusion, les équations (11) à (14) sont applicables dans tous les cas si l'on a pour but le calcul du temps de relaxation magnétique τ . Les conditions initiales équivalentes à (8) sont

$$\begin{cases} p_{aa}(0) = 1 \\ p_{ab}(0) = p_{ba}(0) = p_{bb}(0) = 0. \end{cases} \quad (17)$$

En intégrant les équations (11) à (14) de 0 à ∞ , on obtient

$$-\begin{bmatrix} p_{aa}(0) \\ p_{ab}(0) \\ p_{ba}(0) \\ p_{bb}(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{\tau_a} & i\omega & -i\omega & 0 \\ i\omega & -\frac{1}{\tau_{ab}} - \frac{i}{\hbar}(E_a - E_b) & 0 & -i\omega \\ -i\omega & 0 & -\frac{1}{\tau_{ab}} + \frac{i}{\hbar}(E_a - E_b) & i\omega \\ 0 & -i\omega & i\omega & -\frac{1}{\tau_b} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \int_0^\infty p_{aa}(t) dt \\ \int_0^\infty p_{ab}(t) dt \\ \int_0^\infty p_{ba}(t) dt \\ \int_0^\infty p_{bb}(t) dt \end{bmatrix}. \quad (18)$$

Le premier membre est donné par (17). Au second membre figure l'intégrale (10), qui est donc obtenue par inversion de la matrice carrée, d'où

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{2\tau_b}{\tau_{ab}} \left\{ 1 + \frac{1}{4\omega^2\tau_a\tau_b} [1 + \tau_{ab}^2(\epsilon_a - \epsilon_b)^2/\hbar^2] \right\}. \quad (19)$$

Les propriétés qualitatives énoncées au paragraphe 3 pour $\tau_a = \tau_b = \tau_0$ sont bien vérifiées par (19) : si $\omega\tau_0 \gg 1$ et si $|E_a - E_b|$ est petit (plus précisément si $|E_a - E_b| \ll 2\hbar\omega$), on a $\alpha = 1/2$, tandis que si $\omega\tau_0 \ll 1$ ou $|E_a - E_b| \gg 2\hbar\omega$, alors $\alpha \ll 1/2$. D'autre part, (19) prévoit les valeurs correctes $\alpha = 1$ pour $\tau_a = \infty$, $\alpha = 0$ pour $\tau_b = \infty$, $\alpha = \tau_{ab}/\tau_b$ à la résonance pour $\omega\tau_{ab} \gg 1$. Ces remarques confirment que les équations (11) à (14) sont applicables dans tous les cas au calcul du temps de relaxation. Cependant, ces équations ne s'appliquent que pour les conditions initiales (8). Ces dernières sont irréalisables et leur seul mérite était de permettre la démonstration de (19). Nous allons maintenant écrire des équations d'évolution valables pour n'importe quelles conditions initiales.

5. Équations maîtresses

Les pages qui précèdent étaient un nécessaire préambule à l'étude d'un phénomène expérimentalement observable [1-3] : la relaxation d'un spin. Ce spin est initialement placé dans le puits A grâce à un champ magnétique négatif fort, puis à l'instant $t = 0$ on donne au champ une valeur H nulle ou légèrement positive, et on mesure le temps τ nécessaire pour que l'aimantation atteigne sa valeur d'équilibre. Dans ces conditions, il est impossible d'appliquer les équations (11) à (14), valables seulement si $p_{aa}(0)$ est grand par rapport à sa valeur d'équilibre. Il faut considérer les $(2s+1)$ états de spin, ce qu'on peut faire en écrivant les équations maîtresses (5).

En principe, les équations maîtresses devraient être écrites pour la matrice densité, mais la théorie des perturbations montre que, quel que soit l'état initial, cette matrice devient rapidement diagonale si on prend comme base les états propres de l'hamiltonien de spin \mathcal{H}_{sp} . En posant $p_{mm}(t) = p_m(t)$, il est donc raisonnable d'écrire les équations (5), au moins pour $|m|$ assez grand pour que les états localisés $|m^*\rangle$ soient avec une bonne approximation des états propres de \mathcal{H}_{sp} .

En particulier, si un état $|m_a^*\rangle = |a\rangle$ est lié par effet tunnel à un état $|m_b^*\rangle = |b\rangle$, l'équation d'évolution pour p_a s'écrit avec les notations définies au paragraphe 1,

$$\frac{d}{dt}p_a(t) = \sum_{m=-s}^s \gamma_m^a p_m(t) - \sum_{m=-s}^s \gamma_a^m p_a(t) + \Gamma_{ab}[p_b(t) - p_a(t)] \quad (20)$$

où γ_m^a et γ_a^m sont nuls sauf si $|m - m_a|$ est égal à 1 ou 2. Pour obtenir la valeur de Γ_{ab} (dont les indices seront omis par la suite) nous allons prendre le même état initial (8) que précédemment (soit $p_a(0) = 1$ et $p_b(0) = 0$) et calculer en fonction de Γ la probabilité α que le spin tombe dans le puits B . Si le temps est assez court, toutes les probabilités $p_m(t)$ sont petites, sauf

$p_a(t)$, de sorte que le premier terme du second membre de (20) est négligeable. L'équation (20) s'écrit alors

$$\frac{d}{dt}p_a(t) = -\frac{1}{\tau_a}p_a(t) + \Gamma[p_b(t) - p_a(t)] \quad (21)$$

où

$$1/\tau_a = \sum_{m=-s}^s \gamma_a^m = \gamma_{m_a}^{m_a-2} + \gamma_{m_a}^{m_a-1} + \gamma_{m_a}^{m_a+1} + \gamma_{m_a}^{m_a+2} \quad (22)$$

La formule (21) est différente de (12) mais le temps de désexcitation τ_a qui y figure doit être le même. La formule (22) permet de calculer τ_a par la règle d'or de Fermi (Villain *et al.*, 1994) et τ_b peut être obtenu de la même façon.

L'équation (21) doit être couplée avec l'équation analogue

$$\frac{d}{dt}p_b(t) = -\frac{1}{\tau_b}p_b(t) - \Gamma[p_b(t) - p_a(t)]. \quad (23)$$

En intégrant (21) et (23) de 0 à ∞ , on obtient

$$-\begin{bmatrix} p_a(0) \\ p_b(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{\tau_a} - \Gamma & \Gamma \\ \Gamma & -\frac{1}{\tau_b} - \Gamma \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \int_0^\infty p_a(t) dt \\ \int_0^\infty p_b(t) dt \end{bmatrix}. \quad (24)$$

Au second membre figure l'intégrale $\int_0^\infty p_b(t) dt = \alpha\tau_b$, qui est donc obtenue par inversion de la matrice carrée, d'où avec les conditions initiales $p_a(0) = 1$, $p_b(0) = 0$

$$\frac{1}{\alpha} = \tau_b / \int_0^\infty p_b(t) dt = \frac{1}{\Gamma\tau_a} + \frac{2\tau_b}{\tau_{ab}}. \quad (25)$$

L'identification de (25) avec (19) donne en rétablissant les indices :

$$\Gamma_{ab} = \Gamma_{ba} = \frac{2\omega^2\tau_{ab}}{[1 + \tau_{ab}^2(E_a - E_b)^2/\hbar^2]}. \quad (26)$$

Le résultat (26) a déjà été obtenu par Garanin et Chudnovsky [10] ainsi que par Abragam [13] dans un problème assez différent, et un résultat analogue a été obtenu par Garg [14] quand le niveau $|a\rangle$ est l'état le plus bas du puits A . Pourtant, l'interprétation de (26) présente, comme nous le verrons, quelques difficultés.

6. La résonance et sa largeur

Comme on l'a vu au paragraphe 2, les états $|a\rangle$ et $|b\rangle$ sont des vecteurs propres approchés de S_z pour des valeurs propres m_a et m_b . On a donc

$$E_a - E_b = D(m_b^2 - m_a^2) + H(m_b - m_a) \simeq (H - H_0)(m_b - m_a) \quad (27)$$

où H_0 est la valeur du champ à la résonance.

Quand le champ H varie, Γ atteint sa valeur maximale à la résonance ($E_a = E_b$) et conserve une valeur de cet ordre dans un intervalle de champ magnétique de l'ordre de

$$\Delta H = \hbar\tau_{ab}^{-1}/(m_b - m_a). \quad (28)$$

Pour les applications pratiques, il convient de remplacer H par $g\mu_B\tilde{H}$, où g est le rapport gyromagnétique (que nous supposerons égal à 2) et μ_B le magnéton de Bohr. En unités légales,

(28) s'écrit donc $\Delta\tilde{H} = \hbar\tau_{ab}^{-1}/[g\mu_B(m_b - m_a)]$. La valeur (28) donne-t-elle la largeur de la résonance ? Quelquefois, mais pas toujours. Cette largeur doit en effet être définie comme l'intervalle de champ magnétique sur lequel le temps de relaxation τ , évoqué au début du paragraphe 5, est de l'ordre de sa valeur à la résonance (par exemple pas plus de deux fois plus grand). Or, τ ne dépend appréciablement de Γ que si l'effet tunnel est lent par rapport à la désexcitation de l'état $|b\rangle$, donc si $\Gamma\tau_b < 1$. S'il en est ainsi à la résonance, la largeur de la résonance est donnée par (28). Mais si $\Gamma\tau_b > 1$ à la résonance, τ dépend peu de Γ et la largeur de la résonance est l'intervalle de champ sur lequel la relation $\Gamma\tau_b > 1$ reste valable, ce qui d'après (26) impose $1 + \tau_{ab}^2(E_a - E_b)^2/\hbar^2 < 4\omega^2\tau_b\tau_{ab}$. En supposant pour simplifier que τ_a n'est pas beaucoup plus court que τ_b , on en déduit la largeur

$$\Delta H = g\mu_B\Delta\tilde{H} \approx \hbar\omega/(m_b - m_a). \quad (29)$$

Bien entendu, les considérations précédentes ne sont valables que si Γ est grand par rapport à la probabilité par unité de temps $1/\tau'_a$ d'excitation de l'état $|a\rangle$ à un état supérieur ($|m_a + 1\rangle$ ou $|m_a + 2\rangle$). L'effet tunnel n'est important que si $\Gamma\tau'_a > 1$, condition toujours vérifiée à température assez basse. Une application de (28) et (29) à un matériau particulier sera donnée au paragraphe suivant. La formule (26) s'écrit à la résonance

$$\Gamma = 2\omega^2\tau_{ab} \quad (E_a = E_b). \quad (30)$$

On peut être surpris que cette relation prévoie, pour $\omega\tau_{ab} \gg 1$, une valeur $\Gamma \gg \omega$. Cela implique que la transition de $|a\rangle$ à $|b\rangle$, qui est due à l'effet tunnel, est plus rapide que l'effet tunnel ! Ce résultat est en principe absurde, mais sans conséquence si on ne s'intéresse qu'au temps de relaxation τ . En effet, le cas considéré est celui où le processus tunnel est plus rapide que la désexcitation, donc sans effet sur le temps de relaxation de spin τ comme on l'a vu au paragraphe 3. Toute valeur de Γ qui vérifie (16) est acceptable, et en particulier (30). Le paradoxe $\Gamma \gg \omega$ est lié au choix de la borne supérieure infinie dans (10). Il serait préférable de choisir une borne finie grande par rapport à τ_{ab} , mais cela compliquerait beaucoup l'algèbre.

7. Conclusion

Le calcul de la largeur de la résonance du temps de relaxation magnétique τ dû à l'interaction spin-phonon peut se décomposer en deux étapes : i) calcul des niveaux d'énergie et des fréquences tunnel pour un spin isolé, ii) calcul, par la règle d'or, des coefficients $\gamma_m^{m'}$ qui interviennent dans les équations maîtresses en l'absence d'effet tunnel, iii) calcul des coefficients $\Gamma_m^{m'}$ introduits par l'effet tunnel dans les équations maîtresses, iv) résolution des équations maîtresses.

Le présent travail concerne uniquement la partie (iii). La partie (i) ne présente pas de difficulté majeure pour des spins modérément grands [7, 9, 11] quand les paramètres microscopiques sont connus, comme c'est le cas [15] pour l'acétate de $Mn_{12}O_{12}$, qui est le composé le plus étudié expérimentalement [1-3]. La partie (ii) est brièvement décrite par Villain *et al* [5] et en plus grand détail par Garanin et Chudnovsky [10]. Ces derniers établissent des équations maîtresses pour la matrice densité, ce qui est nécessaire pour démontrer l'indispensable formule (15). Remarquons que l'interaction spin-phonon, qui intervient dans les coefficients $\gamma_m^{m'}$, dépend de paramètres [7] qui ne peuvent guère être qu'ajustés sur des expériences. Quant à la partie (iv), elle se ramène à un problème de réseau électrique (Fig. 3). En effet, si on désigne par $p_m^0 = \text{Const} \times \exp(-\beta E_m)$ la valeur de p_m à l'équilibre thermique, et si on pose $V_m(t) = p_m(t)/p_m^0$ et $R_{mm'} = p_m^0 \gamma_m^{m'}$, le principe du bilan détaillé impose $R_{mm'} = R_{m'm}$. Les relations (5) décrivent alors la décharge de $(2s + 1)$ condensateurs de charge p_m et de capacité

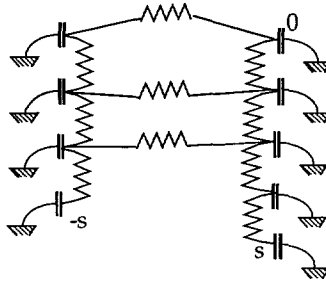


Fig. 3. — Batterie de condensateurs dont la décharge est donnée par (5). On a supposé $s = 4$ et un effet tunnel entre $|-2^*\rangle$ et $|1^*\rangle$ ainsi qu'entre $|-3^*\rangle$ et $|2^*\rangle$, provoqué par un champ magnétique parallèle à x par exemple. Les “résistances” $R_{mm'} = p_m^0 \gamma_m^{m'}$ correspondant à $|m - m'| = 2$ n'ont pas été représentées ici pour simplifier le dessin.

[A system of condensators, whose discharge is described by (5). The value $s = 4$ has been chosen, and tunneling is assumed to take place between $|-2^*\rangle$ and $|1^*\rangle$ as well as between $|-3^*\rangle$ and $|2^*\rangle$ under the effect of a magnetic field directed along x for instance. In order to simplify the picture, “resistances” $R_{mm'} = p_m^0 \gamma_m^{m'}$ corresponding to $|m - m'| = 2$ have not been represented.]

p_m^0 , portés au potentiel V_m et réunis par des résistances $R_{mm'}$. Le second membre de (5) est en effet la somme des intensités $I_{mm'}$ dans les résistances issues de m puisque la loi d'Ohm impose $I_{mm'} = R_{mm'}(V_{m'} - V_m)$. Cette analogie électrique a été remarquée par Garanin et Chudnovsky dans le cas des basses températures. Les “charges” sont alors concentrées dans les condensateurs $-s$ et s qui seuls ont des capacités appréciables, et il suffit de calculer la résistance du réseau électrique qui les relie.

En l'absence d'informations très précises sur l'interaction spin-phonon, il est raisonnable de penser que τ_{ab} est de l'ordre du préfacteur de la loi d'Arrhenius mesuré à la résonance, soit environ 10^{-7} s. Pour le matériau le plus étudié qui est le composé acétate de $Mn_{12}O_{12}$, (28) prévoit alors une largeur de quelques oersteds, 10 à 100 fois plus faible que la valeur expérimentale. D'autre part, (29) donne un résultat qui dépend beaucoup de la fréquence tunnel ω . La largeur devrait donc être différente pour $H \approx 0$, pour $H \approx D$, pour $H \approx 2D$. Cette propriété ne semble pas être observée expérimentalement. Il est vraisemblable que la largeur expérimentale est due aux interactions entre spins, aussi bien ceux des noyaux (interactions hyperfines) que des autres molécules (interactions dipolaires). L'ordre de grandeur obtenu à partir de cette hypothèse pour $Mn_{12}O_{12}$ est en effet correct. Un cas intéressant [16] est celui du complexe Fe_8 où, les noyaux de fer n'ayant pas de spin, le champ hyperfin doit être très faible. Si on l'étudiait à l'état dilué dans un cristal, les interactions dipolaires entre molécules seraient également très faibles et on pourrait espérer atteindre les faibles largeurs indiquées au paragraphe 6.

Remerciements

Nous remercions Françoise Hartmann-Boutron, Daniel Gempel, Alfred Hüller et Carley Paulsen pour d'utiles discussions.

Bibliographie

- [1] Friedman J.R., Sarachik M., Tejada J. et Ziolo R., *Phys. Rev. Lett.* **76** (1995) 3830.
- [2] Thomas L., Lioni F., Ballou R., Gatteschi D., Sessoli R. et Barbara B., *Nature* **383** (1996) 145.
- [3] Hernández J.M., Zhang X.X., Luis F., Bartolomé J., Tejada J. et Ziolo R., *Europhys. Lett.* **35** (1996) 301.
- [4] Fominaya F., Villain J., Gandit P., Chaussy J. et Caneschi A., *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 1126.
- [5] Villain J., Hartmann-Boutron F., Sessoli R. et Rettori A., *Europhys. Lett.* **27** (1994) 301.
- [6] Politi P., Rettori A., Hartmann-Boutron F. et Villain J., *Phys. Rev. Lett.* **75** (1994) 537.
- [7] Hartmann-Boutron F., Politi P. et Villain J., *Int. J. Mod. Phys.* **10** (1996) 2577.
- [8] Fort A., Rettori A., Villain J., Sessoli R. et Gatteschi D. (1997) à paraître.
- [9] Garanin D.A., *J. Phys. A* **24** (1991) L61.
- [10] Garanin D.A. et Chudnovsky E.M., soumis à *Phys. Rev. B* (1997).
- [11] Hartmann-Boutron F., *J. Phys. I France* **5** (1996) 1281.
- [12] Abragam A., *The principles of nuclear magnetism* (Clarendon Press, Oxford, 1961) chapitres 8 et 12.
- [13] Abragam A., *ibid.* (1961) chapitre 2, formules 37 à 39.
- [14] Garg A. *Phys. Rev. B* **51** (1995) 15161.
- [15] Barra A.L., Gatteschi D. et Sessoli R., *Phys. Rev. B* (octobre 1997).
- [16] Sangregorio C., Ohm T., Paulsen C., Sessoli R. et Gatteschi D., *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 4645.