Аминов Л. К., Малкин Б.З.

ДИНАМИКА И КИНЕТИКА электронных и спиновых возбуждений в парамагнитных кристаллах

Казань – 2008

Печатается по решению Научно-методической комиссии физического факультета Казанского государственного университета

Научный редактор – проф. Прошин Ю.Н.

Рецензенты – чл.-корр. РАН Салихов К.М., проф. Еремин М.В.

В монографии представлены методы анализа и расчета скоростей релаксации высокочастотных и низкочастотных возбуждений в парамагнитных кристаллах. Получены кинетические уравнения для матрицы плотности спиновой подсистемы, релаксационные параметры которых рассчитываются В спин-фононному взаимодействию. произвольном порядке Методы ПО теоретического изучения измеряемых характеристик кристаллов конкретных примерах. Книга предназначена для иллюстрируются на специалистов по физике магнитных явлений в твердых телах. Она может быть полезна студентам старших курсов и аспирантам, специализирующимся в этой области физики.

Содержание

Вреление	Δ				
Бведение					
глава 1. Бранмоденствие локализованных электронов с кристаллициеской решёткой					
1.1 Knuctannuleckoe none в ионных кристаннах	0				
1.1. Кристаллическое поле в ионных кристаллах	0				
1.2. Электрон-фононное взаимоденствие	13				
Глава 2. Уравнения движения спиновой системы	28				
2.1. Диаграммный метод вычислений матрицы плотности	30				
2.2. Вывод кинетических уравнений для матрицы плотности					
спиновой системы	43				
2.3. Кинетические уравнения для населенностей с учетом					
многофононных релаксационных процессов	52				
2.4. Расчет скоростей релаксационных процессов по теории возмущений	59				
2.5. Приложения диаграммного метода					
2.5.1. Форма линий парамагнитного резонанса, обусловленная					
спин-фононным взаимодействием	66				
2.5.2. Форма линий парамагнитного резонанса с учетом					
спин-спиновых взаимодействий	77				
2.5.3. Пример расчета двуквантовых процессов	84				
Глава 3. Спин-решеточная релаксация	87				
3.1. Общая формула для времени спин-решеточной релаксации	88				
3.2. Температурная заыисимость времён спин-решеточной релаксации	92				
3.3. Полевая зависимость времени спин-решеточной релаксации	100				
3.4. Спин-фононное взаимодействие и спин-решеточная релаксация					
в кристаллах LiYF ₄ , активированных редкоземельными ионами	102				
Глава 4. Кросс-релаксация и эффект узкого фононного горла					
в динамике намагниченности	122				
4.1. Теория динамической магнитной восприимчивости					
разбавленного парамагнетика	122				
4.2. Скорости спин-решеточной релаксации в системе					
с антипересекающимися уровнями энергии	127				
4.3. Динамическая восприимчивость кристаллов LiYF ₄ :Ho ³⁺	141				
Глава 5. Ядерная спин-решеточная релаксация в парамагнитных					
кристаллах	153				
5.1. Теория ядерной спин-решеточной релаксации в разбавленных					
парамагнитных кристаллах	153				
5.2. Спин-решеточная релаксация ядер 19 F в кристалле LiYF ₄ :Ho ³⁺ .					
Ядерная спиновая диффузия и электронно-ялерная					
кросс-релаксация	161				
Питература	174				
утптеритури	1/7				

Введение

Динамика И кинетика локализованных на парамагнитных ионах возбуждений представляют одну из наиболее интересных областей физики кристаллов. В данной книге представлены, в основном, разделы этой области, связанные с научными интересами авторов, а именно, методы анализа и расчета скоростей релаксации как высокочастотных, так И низкочастотных возбуждений. Рассмотрена фундаментальная проблема вывода кинетического уравнения для матрицы плотности электронной (или спиновой) подсистемы парамагнитного кристалла, причем, в отличие от большинства имеющихся в литературе подходов к этой проблеме, релаксационные параметры полученного уравнения рассчитываются в произвольном приближении по взаимодействию парамагнитных ионов с окружением (решеткой). Сформулирован удобный диаграммный метод такого расчета И проведен детальный анализ релаксационных процессов резонансной флюоресценции типа (двухступенчатых процессов). Рассмотрены детально некоторые специфические особенности температурных полевых зависимостей И электронной и ядерной спин-решеточной релаксации, в частности, в области пересечений и антипересечений уровней энергии парамагнитных ионов во внешнем магнитном поле. Представлена теория динамической магнитной восприимчивости парамагнитных кристаллов в параллельных постоянном и переменном магнитных полях с учетом конечного времени жизни резонансных фононов и процессов кросс-релаксации. Показано, ЧТО обнаруженные экспериментально максимумы скорости спиновой релаксации ядер фтора в точках пересечений электронно-ядерных подуровней основного электронного LiYF₄:Ho³⁺ обусловлены релаксацией дублета ионов гольмия в кристалле недиагональных компонент матрицы плотности парамагнитных ионов.

Уровень изложения материала предполагает знание читателем основ квантовой механики и статистической физики. Методы теоретического изучения измеряемых характеристик кристаллов иллюстрируются на конкретных примерах. Рассматриваемые проблемы (полевая зависимость

4

низкотемпературной динамической магнитной восприимчивости, ядерная релаксация через парамагнитные примеси) имеют давнюю историю, однако в основном обсуждались на качественном уровне. Мы показываем здесь, как можно получить количественное описание скоростей релаксации в рамках полуфеноменологической теории, использующей структурные данные и параметры, определяемые из спектральных исследований.

Глава 1. Взаимодействие локализованных электронов с кристаллической решёткой

1.1. Кристаллическое поле в ионных кристаллах

В физике твердого тела понятие кристаллическое поле используется при рассмотрении энергетического спектра парамагнитных ионов С незаполненными nd (ионы переходных металлов) и nf (ионы лантаноидов и актиноидов) электронными оболочками. В «нулевом» приближении под кристаллическим полем подразумевается электрическое поле, действующее на локализованные на парамагнитном ионе электроны, созданное всеми электронами и ядрами атомов (ионов), окружающих данный парамагнитный образующих кристаллическую решетку. Кристаллическое ион И поле расщепляет вырожденные мультиплеты (термы) свободного иона и формирует специфичную для каждого иона и кристаллической решетки структуру спектра. Впервые анализ этих расщеплений с использованием свойств симметрии кристаллической решетки был выполнен Г. Бете в 1929 г. (Ann. Phys. V.3, P.133). Энергии парамагнитного иона в кристалле сопоставляется оператор включающий наряду с энергией свободного иона энергию Гамильтона, взаимодействия *H*_{CF} локализованных на ионе электронов с кристаллическим полем. Задача построения спектра и определения волновых функций иона решается методами теории возмущений В одно-конфигурационном В приближении. качестве нулевого приближения рассматриваются одноэлектронные состояния в центрально-симметричном поле иона. Оператор H_{CF} усредняется по радиальной волновой функции электрона и представляется в виде разложения по сферическим тензорным операторам, действующим на волновые функции угловых переменных. Коэффициенты в этом разложении, имеющие размерность энергии, называют параметрами кристаллического поля. Число независимых параметров кристаллического поля определяется точечной симметрией узла решетки, в котором находится парамагнитный ион, а

6

 H_{CF} определяется выбором локальной системы структура оператора В теории кристаллического поля развиты координат. методы расчета параметров кристаллического поля на основе квантовомеханических вычислений энергий одноэлектронных В кластерах, содержащих парамагнитный ион и его ближайшее окружение (метод молекулярных орбиталей Милликена, метод смешанных конфигураций Гайтлера-Лондона). Основные вклады в энергию электронов на открытых оболочках обусловлены кулоновским полем решетки с учетом поправок, определяемых перекрыванием электронной плотности парамагнитного иона и его ближайших соседей (лигандов), обменным взаимодействием, неортогональностью электронных волновых функций парамагнитного иона и лигандов, ковалентностью, переносом заряда с лигандов на пустые оболочки иона металла. В зависимости соотношения энергий межэлектронного взаимодействия (*H*_{ee}), спин-ОТ орбитального взаимодействия (H_{so}) и взаимодействия с кристаллическим полем различают случаи сильного ($H_{CF} > H_{ee} > H_{so}$), промежуточного ($H_{ee} > H_{CF} > H_{so}$) и слабого ($H_{ee} > H_{so} > H_{CF}$) кристаллического поля. В случае ионов с открытой d-оболочкой кубическая составляющая кристаллического поля обычно является доминирующей даже в низкосимметричных решетках. Параметр 10Dq, равный разности энергий двух уровней d-электрона (дублета и триплета) в кубическом кристаллическом поле, служит мерой «силы» поля. Расщепления термов d- и fоболочек четной составляющей кристаллического поля находятся в области оптических (10^{14} - 10^{15} Гц) и инфракрасных (10^{12} - 10^{13} Гц) частот, соответственно. Вырождение уровней, остающееся после учета указанных выше взаимодействий, может быть снято внешним магнитным полем, соответствующие расщепления лежат В области частот электронного парамагнитного резонанса (10⁹-10¹⁰ Гц). Расщепления ядерных мультиплетов вследствие взаимодействия ядерного квадрупольного момента с кристаллическим полем и взаимодействия ядерных магнитных моментов с магнитным полем составляют 10⁶-10⁷ Гц (частоты ядерного магнитного резонанса).

7

С целью установления в явном виде взаимосвязи между составом и структурой кристаллической решетки и энергетическим спектром парамагнитных ионов в теорию кристаллического поля была введена полуфеноменологическая модель обменных зарядов (МОЗ) [1,2], обобщающая модель углового перекрывания К. Йоргенсена [3]. Использование МОЗ дало также возможность корректно вычислять параметры нечетной компоненты кристаллического поля, определяющей интенсивности оптических спектров парамагнитных кристаллов, отвечающих электрическим дипольным переходам между состояниями основной конфигурации.

Модуляция кристаллического поля колебаниями кристаллической решетки является наиболее эффективным механизмом электрон-фононного взаимодействия. При использовании МОЗ количественный анализ различных эффектов, обусловленных электрон-фононным взаимодействием, возможен без привлечения дополнительных феноменологических параметров, кроме тех, которые определяются из структуры спектра парамагнитного иона в кристаллическом поле.

Гамильтониан взаимодействия парамагнитного иона с кристаллическим полем определим в виде:

$$H_{CF} = \sum_{kq,i} B_q^k C_q^{(k)}(i), \qquad (B_{-q}^k = (-1)^{k-q} B_q^{k^*})$$
(1.1)

где суммирование по индексу *i* распространяется на все электроны на незаполненной оболочке; $B_q^{\ k}$ - параметры кристаллического поля, и $C_q^{\ (k)} = (4\pi/2k+1)^{1/2}Y_{kq}$ - компоненты тензорных операторов $C^{(k)}$, преобразующиеся подобно сферическим гармоникам Y_{kq} . Оператор (1.1) можно представить суммой $H_{CF} = H^{pm} + H^{ec}$, где первое слагаемое соответствует электростатическому взаимодействию локализованных на парамагнитном ионе электронов с точечными мультипольными моментами ионов решетки, второе слагаемое аппроксимирует все вклады в энергию электронов, обусловленные пространственным распределением электронной плотности, оба слагаемых имеют вид (1.1) с параметрами $B_q^{(pm)k}$ и $B_q^{(ec)k}$, соответственно. Матричные элементы эффективного оператора H^{ec} в базисе одноэлектронных волновых функций парамагнитного иона, взаимодействующего с лигандами (индекс лиганда *L*) имеют вид (волновые функции |*nlmm_s*> характеризуются главным, орбитальным, магнитным и спиновым квантовыми числами в системе координат *S*(*x*,*y*,*z*), связанной с парамагнитным ионом):

$$< nlmm_{s} / H^{ec} / n'l'm'm'_{s} >=$$

$$2e^{2}\sum_{L}\sum_{\alpha(L)} \frac{G_{\alpha(L)}^{nl,n'l'}}{R_{L}} < nlmm_{s} / \alpha(L) >< \alpha(L) / n'l'm'm'_{s} >,$$
(1.2)

где $G_{\alpha(L)}^{nl,n'l'}$ - безразмерные параметры модели, $\alpha(L)$ - спин-орбитали лиганда L в локальной системе координат S_L с началом на данном лиганде и осью квантования вдоль радиус-вектора лиганда \mathbf{R}_L . Введём сферические координаты R_L , θ_L , φ_L лиганда L в системе координат S. Для расчета интегралов перекрывания, представленных в (1.2), нужно повернуть систему координат S таким образом, чтобы оси преобразованной системы координат S'_L были параллельны соответствующим осям системы S_L . Волновые функции парамагнитного иона принимают вид

$$|nlm\rangle = \sum_{m''} D_{m'',m}^{(l)}(\alpha\beta\gamma) |nlm''(L)\rangle, \qquad (1.3)$$

где $D_{m,m'}^{(l)}(\alpha\beta\gamma)$ - матричные элементы неприводимого представления группы вращений, определяемые углами Эйлера $\gamma = \varphi_L$ (поворот вокруг оси *z*), $\beta = \theta_L$ (поворот вокруг новой оси у) и α (поворот вокруг оси *z*_L). Подставив (1.3) в (1.2), получаем

$$< nlmm_{s} \mid H^{ec} \mid n'l'm'm'_{s} >= 2e^{2} \sum_{L} \sum_{\alpha(L)} \frac{G_{\alpha(L)}^{nl,n'l'}}{R_{L}} \sum_{m''m'''} (-1)^{m-m''} D_{-m'',-m}^{(l)} \times D_{m'',m'}^{(l')} < nlm''(L)m_{s} \mid \alpha(L) >< \alpha(L) \mid n'l'm'''(L)m'_{s} >.$$
(1.4)

Используя разложение прямого произведения $D^{(l)} \times D^{(l)}$ в виде линейной комбинации представлений $D^{(L)}$ (L=/l-l'/,...,l+l'),

$$D_{-m",-m}^{(l)} D_{m",m'}^{(l')} = \sum_{k=|l-l'|}^{l+l'} (2k+1)(-1)^{m'-m+m''-m''} {l l' k \choose -m'm''-m''} {l l' k \choose -m'm''-m''} D_{m'''-m'',m'-m}^{(k)}$$

$$(1.5)$$

 $\binom{l \ l' \ l''}{k \ k' \ k''}$ - З*j*-символ Вигнера), можно выделить в (1.2) матричные элементы

сферических операторов

$$< nlm | C_q^{(k)} | nl'm' >= (-1)^{-m} [(2l+1)(2l'+1)]^{1/2} \binom{l k l'}{-mqm'} \binom{l k l'}{000}$$
(1.6)

(q=m-m') с коэффициентами

$$B_{q}^{(ec)k}(nl,n'l') = \sum_{L} \sum_{\alpha(L)} \frac{2e^{2}}{R_{L}} \frac{(2k+1)}{[(2l+1)(2l'+1)]^{1/2}} \sum_{m''m'''} \langle nlm''|\alpha(L) \rangle$$

$$\langle \alpha(L)|nl'm''' \rangle (-1)^{q-m'''} \binom{l \ l' \ k}{-m''m'''m''-m'''} \binom{l \ k \ l'}{000}^{-1} D_{m''-m'',-q}^{(k)}(\alpha\theta_{L}\varphi_{L}).$$
(1.7)

Выражения (1.7) определяют зависимости соответствующих вкладов в параметры кристаллического поля от координат лигандов и характеристик их спин-орбиталей. В частности, при рассмотрении лигандов, входящих в комплексы с ковалентными связями, можно выделить вклады в параметры кристаллического поля, соответствующие обменным мультиполям [2,4]. Формула (1.7) существенно упрощается в случае лигандов с заполненными электронными оболочками, имеющих атомные спин-орбитали $\alpha(L)=/n''l''m''m''_s>_L$. В сумме по m'''' в выражении (1.7) остаются лишь слагаемые с m''' = m'', и с учетом тождества $D_{0,-q}^{(k)}(\alpha\beta\gamma) = C_{-q}^{(k)}(\beta\gamma)$ получаем

$$B_{q}^{(ec)k}(nl,n'l') = \sum_{L} \frac{2(2k+1)}{\left[(2l+1)(2l'+1)\right]^{1/2}} \frac{e^{2}}{R_{L}} S_{k}^{(nl,n'l')}(R_{L})(-1)^{q} C_{-q}^{(k)}(\theta_{L},\varphi_{L}), (1.8)$$

где

$$S_{k}^{(nl,n'l')}(R_{L}) = \sum_{n''l''m \subset L} G_{n''l'm}^{nl,n'l'}(-1)^{m} < nlm \mid n''l'm > < n''l''m \mid n'l'm > {l l'k \choose -mm0} {l l'k \choose 000}^{-1}.$$
(1.9)

Обычно можно ограничиться учетом только внешних заполненных $n"s^2$ и $n"p^6$ электронных оболочек лигандов (в частности, ионов кислорода и галогенидов), в этом случае билинейные формы интегралов перекрывания (1.9) равны $S_k^{(nl,n'l')}(R_L) = G_s^{nl,n'l'} S_s^{nl} S_s^{n'l'} + G_{\sigma}^{nl,n'l'} S_{\sigma}^{nl} S_{\sigma}^{n'l'} + \gamma_k^{(ll')} G_{\pi}^{nl,n'l'} S_{\pi}^{nl} S_{\pi}^{n'l'}$, (1.10)

где

$$\gamma_{k}^{(ll')} = -2 \binom{l \ l'k}{-110} \binom{l \ l'k}{000}^{-1} = \frac{l(l+1) + l'(l'+1) - (k+1)}{\left[l(l+1)l'(l'+1)\right]^{1/2}},$$
(1.11)

И

$$S_s^{nl}(R_L) = \langle nl0|n''00\rangle, \quad S_{\sigma}^{nl}(R_L) = \langle nl0|n''10\rangle, \quad S_{\pi}^{nl}(R_L) = \langle nl1|n''11\rangle.$$
(1.12)

В определениях интегралов перекрывания (1.12) волновые функции парамагнитного иона и лигандов рассматриваются в системах отсчета S'_L и S_L с общей осью квантования. Значения постоянных $\gamma_k^{(ll')}$ приведены в таблице 1.

Параметры электростатического взаимодействия валентного электрона с пространственно распределенными зарядами ионов кристаллической решетки можно представить суммой слагаемых, отвечающих взаимодействию с электрическими полями точечных зарядов ($B_q^{(pc)k}$), точечных дипольных и квадрупольных моментов ($B_q^{(pd)k}$, $B_q^{(pQ)k}$). В частности, параметры электростатического поля точечных зарядов, усредненные по радиальным волновым функциям валентного электрона, равны

$$B_{q}^{(pc)k}(nl,n'l') = -\sum_{L} e^{2} q_{L}(1 - \sigma_{k}^{nl,n'l'}) < nl|r^{k}|n'l'| > \beta_{k}^{nl,n'l'}(R_{L})(-1)^{q} C_{-q}^{(k)}(\theta_{L},\varphi_{L})/R_{L}^{k+1},$$
(1.13)

где eq_L - заряд лиганда $L, \sigma_k^{nl,n'l'}$ - факторы экранирования [5], и

$$< nl | rk | n'l' >= \int_{0}^{\infty} R_{nl}(r) r^{k+2} R_{n'l'}(r) dr (R_{nl}(r) - одноэлектронные радиальные$$

волновые функции). Решеточные суммы можно вычислить с заданной точностью по методу Эвальда. В (1.13) введен дополнительный множитель $\beta_k^{nl,n'l'}$ с целью учета [2,6,7] пространственного распределения электронных зарядов парамагнитного иона и лигандов.

k	$\gamma_k^{(11)}$	$\gamma_k^{(12)}$	$\gamma_k^{(13)}$	$\gamma_k^{(22)}$	$\gamma_k^{(23)}$	$\gamma_k^{(33)}$
1	0	$\sqrt{3}$	0	0	$4\sqrt{2}/3$	0
2	-1	0	$2\sqrt{6}/3$	1	0	3/2
3	0	-2/\sqrt{3}	0	0	$\sqrt{2}/2$	0
4	0	0	$-\sqrt{6}/2$	-4/3	0	1/3
5	0	0	0	0	$-\sqrt{2}$	0
6	0	0	0	0	0	-3/2

Таблица 1. Множители $\gamma_k^{(ll')}$ в билинейных формах $S_k^{(nl,n'l')}$

Параметры МОЗ удовлетворяют неравенствам $G_{\sigma} > G_{\pi} > G_s$. Как следует из грубых оценок $G_{\alpha} \sim 2R(v_1/R_1 + v_2/R_2)$, где v_i – валентности парамагнитного иона и лиганда с ионными радиусами R_i и R – длина связи, величины безразмерных параметров G_{α} лежат в интервале от 2 до 20. Часто оказывается возможным удовлетворительно описать спектры парамагнитных ионов в диэлектрических кристаллах даже в рамках однопараметрической МОЗ с параметрами $G_s = G_{\sigma} = G_{\pi}$.

Спектральные характеристики кластеров парамагнитных ионов, в частности, парных центров, и кинетика возбуждений парамагнитного кристалла определяются как кристаллическим полем, так и взаимодействиями между парамагнитными ионами. Основные механизмы взаимодействий между ионами [8]:

магнитное диполь-дипольное

$$H_{dd}(1,2) = \sum_{i_1 i_2} [\boldsymbol{m}_{i_1} \boldsymbol{m}_{i_2} - 3(\boldsymbol{m}_{i_1} \boldsymbol{r}_{12})(\boldsymbol{m}_{i_2} \boldsymbol{r}_{12}) / r_{12}^2] / r_{12}^3, \qquad (1.14)$$

электрическое квадруполь-квадрупольное

$$H_{qq} = \frac{3(70)^{1/2}}{r_{12}^5} e^2 (1 - \sigma_2)^2 (\langle r^2 \rangle)^2 \sum_{qp} {\binom{22 \ 4}{q \ p - q - p}} C_q^{(2)}(i_1) C_p^{(2)}(i_2) C_{-q-p}^{(4)}(\mathbf{r}_{12}),$$
(1.15)

обменное [9]

$$H_{exch} = \sum_{i_1 i_2} \sum_{k_1 k_2 q_1 q_2} a_{q_1 q_2}^{k_1 k_2}(\mathbf{r}_{12}) C_{q_1}^{(k_1)}(i_1) C_{q_2}^{(k_2)}(i_2) \mathbf{s}_{i_1} \mathbf{s}_{i_2}$$
(1.16)

и взаимодействие через поле фононов

$$H_{pex} = \sum_{i_1 i_2} \sum_{k_1 k_2 q_1 q_2} b_{q_1 q_2}^{k_1 k_2}(\mathbf{r}_{12}) C_{q_1}^{(k_1)}(i_1) C_{q_2}^{(k_2)}(i_2).$$
(1.17)

В приведенных выше формулах r_{12} – радиус-вектор, соединяющий два парамагнитных иона, $m_i = -\mu_B(l_i + 2s_i)$ - магнитный момент *i*-го электрона с орбитальным моментом l_i и спиновым моментом s_i , μ_B – магнетон Бора, в общем случае расчет параметров операторов (1.16) и (1.17) представляет собой весьма сложную задачу.

1.2. Электрон-фононное взаимодействие

Рассмотрим уравнение Шредингера для твердого тела. Полная энергия кристалла (без учета слагаемых, содержащих собственные моменты количества движения – спины электронов и ядер) равна сумме кинетических энергий электронов (T_e) и ядер (T_N) и потенциальной энергии, отвечающей взаимодействиям между электронами, ядрами и электронов с ядрами, U(r, R). Символы r и R будут использоваться для обозначения соответственно электронных и ядерных координат. В рамках приближения Борна-

Оппенгеймера можно разложить собственные функции электронно-ядерной системы, удовлетворяющие уравнению

$$(T_e + U(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R}) + T_N)\Phi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R}) = E\Phi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R}) , \qquad (1.18)$$

по собственным функциям электронной подсистемы:

$$\Phi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) = \sum_{\Gamma} \chi_{\Gamma}(\boldsymbol{R}) \psi_{\Gamma,\boldsymbol{R}}(\boldsymbol{r}), \qquad (1.19)$$

где функции $\psi_{\Gamma, R}(r)$ удовлетворяют уравнению

$$(T_e + U(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R}))\psi_{\Gamma, \boldsymbol{R}}(\boldsymbol{r}) = \mathcal{E}_{\Gamma}(\boldsymbol{R})\psi_{\Gamma, \boldsymbol{R}}(\boldsymbol{r})$$
(1.20)

и условию нормировки

$$\int \psi^*_{\Gamma, \mathbf{R}} (\mathbf{r}) \psi_{\Gamma' \mathbf{R}} (\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{\Gamma \Gamma'}.$$
(1.21)

Представление (1.19) с условием (1.21) называется адиабатическим представлением, а величина $\varepsilon_{\Gamma}(\mathbf{R})$ – адиабатическим потенциалом для ядерной подсистемы. Подставив (1.19) и (1.20) в (1.18), получим систему связанных уравнений для ядерных волновых функций $\chi_{\Gamma}(\mathbf{R})$

$$(T_N + \varepsilon_{\Gamma}(\boldsymbol{R}))\chi_{\Gamma p}(\boldsymbol{R}) = E_{\Gamma p}\chi_{\Gamma p}(\boldsymbol{R}) + \widehat{L}(\boldsymbol{R})\chi_{\Gamma p}(\boldsymbol{R}), \qquad (1.22)$$

где $E_{\Gamma p}$ есть полная энергия кристалла, и

$$\hat{L}(\boldsymbol{R})\chi_{\Gamma p}(\boldsymbol{R}) = \sum_{Ls,\Gamma'p'} \frac{\hbar^2}{2m_s} \int d\boldsymbol{r} \psi_{\Gamma,\boldsymbol{R}}^*(\boldsymbol{r}) \Big[\Delta_{\boldsymbol{R}_{Ls}} \psi_{\Gamma',\boldsymbol{R}}(\boldsymbol{r}) + 2\nabla_{\boldsymbol{R}_{Ls}} \psi_{\Gamma',\boldsymbol{R}}(\boldsymbol{r}) \nabla_{\boldsymbol{R}_{Ls}} \Big] \chi_{\Gamma'p'}(\boldsymbol{R})$$
(1.23)

(индекс *L* соответствует трехмерному вектору, который определяет положение единичной ячейки в подрешетке Браве, индекс *s* подрешетки определяет положение иона с массой m_s внутри ячейки). Как функции $\psi_{\Gamma,R}(\mathbf{r})$ при фиксированных значениях координат ядер \mathbf{R} , так и функции $\chi_{\Gamma p}(\mathbf{R})$ образуют полные системы функций (индекс *p* определяет различные состояния ядер в фиксированном адиабатическом потенциале). Рассмотрим теперь возможные упрощения точных уравнений (1.20) и (1.22). Величина оператора $\hat{L}(\mathbf{R})$ зависит от соотношения между скоростями электронов и ядер. Вследствие существенного различия электронной (m_e) и ядерной (m_s) масс, а также скорости движения электронов и ядер, можно пренебречь оператором неадиабатичности (1.23) в уравнении (1.22) и рассматривать параметрически зависящую от ядерных координат **R** волновую функцию $\psi_{\Gamma,\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ стационарного электронного состояния с энергией $\varepsilon_{\Gamma}(\mathbf{R})$. В свою очередь, ядерные волновые функции зависят не от координат электронов, а только от электронной энергии, которая играет роль эффективного потенциала в уравнении (1.22). В этом случае полная волновая функция представляется произведением электронной и ядерной функций:

$$\Phi_{\Gamma p}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) = \psi_{\Gamma,\boldsymbol{R}}(\boldsymbol{r})\chi_{\Gamma p}(\boldsymbol{R}), \qquad (1.24)$$

движение ядер не индуцирует переходов между различными состояниями электронной подсистемы, электроны адиабатически следуют за ядрами.

Рассмотренное выше нулевое адиабатическое приближение нельзя использовать при рассмотрении вырожденных (или квазивырожденных) электронных состояний. Если частоты электронных переходов $\omega_{\Gamma\Gamma'} = (\epsilon_{\Gamma} - \epsilon_{\Gamma'})/\hbar$ сравнимы с частотами колебаний ядер, в качестве волновых функций электронно-ядерной системы следует рассматривать линейные комбинации (1.19). Рассматривая слагаемые (1.23) как возмущение, можно включить диагональные матричные элементы $L_{\Gamma\Gamma}$ в эффективный адиабатический потенциал $\varepsilon_{\Gamma}(\mathbf{R})$ ядерной подсистемы. Недиагональные матричные элементы $L_{\Gamma\Gamma'}$ ($\Gamma \neq \Gamma'$), которые называют оператором неадиабатичности, описывают взаимодействие электронными состояниями, между различными ОНИ обусловливают смешивание электронных волновых функций ψ_{Γ} и $\psi_{\Gamma'}$.

Допустим, что адиабатический потенциал ε_{Γ} имеет минимум при координатах ядер $R_{0\Gamma}$, которые определяют равновесные положения ядер в электронном состоянии Γ , и разложим адиабатическую электронную энергию $\varepsilon_{\Gamma}(R_{0\Gamma}+u)$ в ряд Тейлора по динамическим смещениям ядер u:

$$\varepsilon_{\Gamma}(\boldsymbol{R}) = \varepsilon_{\Gamma}(\boldsymbol{R}_{0\Gamma}) + \frac{1}{2}\boldsymbol{u}\nabla_{\boldsymbol{R}}\nabla_{\boldsymbol{R}}\varepsilon_{\Gamma}(\boldsymbol{R})/_{\boldsymbol{R}=\boldsymbol{R}_{0\Gamma}}\boldsymbol{u} + \dots \qquad (1.25)$$

В гармоническом приближении, сохраняя в (1.25) слагаемые второго порядка по ядерным смещениям, можно преобразовать уравнение (1.22), определяющее движение ядер, в систему уравнений для гармонических осцилляторов, соответствующих нормальным координатам решетки q_f . Частоты колебаний нормальных координат решетки $\omega^{(\Gamma)}_f$ определяются вторыми производными $\partial^2 \varepsilon_{\Gamma} / \partial q_f^2$, а разности равновесных нормальных координат $q_{\Gamma f} - q_{\Gamma f}$ в различных электронных состояниях определяются производными

$$\frac{\partial \varepsilon_{\Gamma'}(\boldsymbol{R})}{\partial q_f}\Big|_{\boldsymbol{R}=\boldsymbol{R}_{0\Gamma}} = \left\langle \psi_{\Gamma',\boldsymbol{R}_{0\Gamma}}(\boldsymbol{r}) / \partial U(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) / \partial q_f \Big|_{\boldsymbol{R}=\boldsymbol{R}_{0\Gamma}} / \psi_{\Gamma',\boldsymbol{R}_{0\Gamma}}(\boldsymbol{r}) \right\rangle. \quad (1.26)$$

Таким образом, мы можем разложить потенциал U в электронном уравнении (1.20) в степенной ряд по ядерным смещениям относительно равновесных положений $R_{0\Gamma}$

$$U(\mathbf{r},\mathbf{R}) = U(\mathbf{r},\mathbf{R}_{0\Gamma}) + (\mathbf{R} - \mathbf{R}_{0\Gamma})\nabla_{\mathbf{R}}U(\mathbf{r},\mathbf{R})/_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_{\mathbf{0}\Gamma}} + \dots \quad (1.27)$$

Среднее значение линейного слагаемого в (1.27) в электронном состоянии $\psi_{\Gamma' R_{0\Gamma}}(\mathbf{r})$ определяет равновесные положения решеточных осцилляторов $\mathbf{R}_{0\Gamma'}$. Слагаемые второго порядка определяют влияние электронного состояния на частоты решеточных осцилляторов.

Рассмотрим невырожденные электронные состояния. Это не препятствует использованию полученных ниже результатов и в случае вырожденных электронных состояний, если электрон-фононное взаимодействие мало по сравнению с энергиями возбуждений решетки, так что ян-теллеровская энергия (сдвиг электронной энергии за счет электрон-фононного взаимодействия) существенно меньше, чем максимальная энергия решеточных осцилляторов. Дальнейшее упрощение возможно, если пренебречь зависимостью электронных волновых функций $\psi_{\Gamma,R}(r)$ от движения ядер. Рассматривая разность U(r,R)- $U(r,R_0)$ как возмущение в электронном уравнении (1.20) и используя

собственные функции гамильтониана $H_{el} = T_e + U(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)$, получаем приведенные ниже мультипликативные волновые функции кристалла с единичным примесным центром:

$$\Phi_{\Gamma,n_f}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) = \psi_{\Gamma,\boldsymbol{R}_0}(\boldsymbol{r}) \prod_f \chi_{\Gamma,n_f}(q_f - q_{f\Gamma}) , \qquad (1.28)$$

где $\Psi_{\Gamma,R_0}(\mathbf{r})$ - волновые функции локализованных электронов, n_f - числа заполнения решеточных осцилляторов, и χ_{Γ,n_f} - волновые функции осцилляторов. Допустим, что векторы \mathbf{R}_0 соответствуют равновесным положениям ядер в регулярной решетке, и определенный ниже гамильтониан решетки будем рассматривать в гармоническом приближении. Выражение (1.28) для волновой функции электронно-ядерной системы соответствует грубому адиабатическому приближению. Волновые функции ядер зависят от электронного состояния вследствие поправки первого порядка к электронной энергии в уравнении (1.22)

$$\varepsilon_{\Gamma}(\boldsymbol{R}) = \varepsilon_{\Gamma}(\boldsymbol{R}_{0}) + \int \psi_{\Gamma,\boldsymbol{R}_{0}}(\boldsymbol{r})^{*} [U(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) - U(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}_{0})] \psi_{\Gamma,\boldsymbol{R}_{0}}(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} . \quad (1.29)$$

С учетом (1.29) гамильтониан решетки нулевого приближения имеет вид

$$H_{ph} = \sum_{\Gamma} / \Gamma > H_{ph}^{\Gamma} < \Gamma /,$$

где

$$H_{ph}^{\Gamma} = \langle \Gamma | T_N + U(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R}) - U(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R}_{\boldsymbol{\theta}}) | \Gamma \rangle = \langle \Gamma | U(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R}_{0\Gamma}) - U(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R}_{\boldsymbol{\theta}}) | \Gamma \rangle + \sum_f \hbar \omega_f^{(\Gamma)}(n_f + \frac{1}{2}), \qquad (1.30)$$

n_f – операторы чисел заполнения нормальных мод решетки. Динамика электронных возбуждений определяется неадиабатическими колебаниями, которые перемешивают адиабатические состояния (1.28).

Нормальные координаты (моды колебаний) регулярной решетки в гармоническом приближении характеризуются волновым вектором q и номером j ветви колебательного спектра решетки, $\{f\} \equiv \{qv\}$. Разложим

динамические смещения ионов по безразмерным нормальным модам решетки

$$q_f - q_{f\Gamma} = (a_{q\nu} + a_{-q\nu}^+)/\sqrt{2}$$
:

$$u_{\alpha}(Ls) = \frac{1}{\sqrt{Nm_{s}}} \sum_{q_{\nu}} \left(\frac{\hbar}{2\omega_{q_{\nu}}}\right)^{1/2} e_{\alpha}(q_{\nu} | s) \exp(iqR_{Ls})(a_{q_{\nu}} + a_{-q_{\nu}}^{+}). \quad (1.31)$$

Здесь N – число ячеек в кристаллической решетке, e(qv|s) – вектор поляризации, ω_{qv} – частота фонона (мы не учитываем возможной зависимости векторов поляризации и частот колебаний от электронного состояния Г), a_{qv} и a^+_{qv} – операторы уничтожения и рождения фононов. Вектор \mathbf{R}_{Ls} с компонентами $X_{Ls\alpha}$ определяет равновесное положение иона в решетке (L - номер ячейки, s - номер иона в ячейке). Векторы поляризации получаем из решений уравнений динамики решетки, которые дают 3r ветвей в спектре частот колебаний (r – число ионов в единичной ячейке, v, s = 1, ... r).

Корреляционные функции динамических смещений ионов равны

$$\left\langle u_{\alpha}(Ls,t)u_{\beta}(L's',0)\right\rangle = \frac{\hbar}{\pi} \int_{0}^{\infty} \operatorname{Im} G_{\alpha\beta}^{0}(Ls,L's'|\omega) [e^{-i\omega t}(n(\omega)+1) + e^{i\omega t}n(\omega)]d\omega,$$
(1.32)

где $n(\omega) = (e^{\hbar\omega/k_BT} - 1)^{-1}$ - равновесные числа заполнения фононов при температуре $T(k_B$ – постоянная Больцмана.), и

$$G^{0}_{\alpha\beta}(Ls,L's'|\omega) = \frac{1}{N\sqrt{m_{s}m_{s'}}} \sum_{qv} \frac{\boldsymbol{e}_{\alpha}(\boldsymbol{q}v|s)\boldsymbol{e}_{\beta}(\boldsymbol{q}v|s')^{*}}{\omega^{2} - \omega_{qv}^{2} - i\varepsilon} \exp[i\boldsymbol{q}(\boldsymbol{R}_{Ls} - \boldsymbol{R}_{L's'})]$$
(1.33)

есть опережающая функция Грина с полюсами в верхней полуплоскости (ε→0⁺) комплексной переменной ω. Мнимая часть функции Грина

$$\operatorname{Im} G_{\alpha\beta}^{0} \left(Ls, L's' \middle| \omega \right) = \frac{\pi}{N \sqrt{m_{s} m_{s'}}} \sum_{q_{\mathcal{V}}} e_{\alpha} \left(q_{\mathcal{V}} \middle| s \right) e_{\beta} \left(q_{\mathcal{V}} \middle| s' \right)^{*} \exp[iq \left(\mathbf{R}_{Ls} - \mathbf{R}_{L's'} \right)] \delta \left(\omega^{2} - \omega_{q_{\mathcal{V}}}^{2} \right)$$

$$(1.34)$$

представляет спектральную плотность смещений ионов, она удовлетворяет условию нормировки

$$\frac{\sqrt{m_s m_{s'}}}{\pi} \int \mathrm{Im} G^0_{\alpha\beta} (Ls, L's' | \omega) d\omega^2 = \delta_{\alpha\beta} \delta_{ss'} \delta_{LL'}.$$
(1.35)

Гамильтониан электрон-фононного взаимодействия можно записать в виде ряда по степеням динамических смещений ионов из их равновесных положений в решетке (u(Ls,0)=u(Ls)-u(00), парамагнитный ион с номером s=0 в ячейке L=0 помещаем в начало координат):

$$H_{el-ph} = \sum_{\alpha,Ls} V_{\alpha}(Ls)u_{\alpha}(Ls,0) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta,Ls} V_{\alpha\beta}(Ls)u_{\alpha}(Ls,0)u_{\beta}(Ls,0) + \dots$$

$$+ \frac{1}{n!} \sum_{\alpha_{1}\dots\alpha_{n},Ls} V_{\alpha_{1}\dots\alpha_{n}}(Ls)u_{\alpha_{1}}(Ls,0)\dots u_{\alpha_{n}}(Ls,0) + \dots$$
(1.36)

где

$$V_{\alpha}(Ls) = \sum_{pk} B_{q,\alpha}^{k}(Ls) C_{q}^{(k)}, \quad V_{\alpha\beta}(Ls) = \sum_{pk} B_{q,\alpha\beta}^{k}(Ls) C_{q}^{(k)}, \dots \quad (1.37)$$

- электронные операторы, и $B_{q,\alpha}^k(Ls)$, $B_{q,\alpha\beta}^k(Ls)$... - константы связи (греческими буквами обозначаются декартовы компоненты векторов). В соответствии с определением гамильтониана фононов (1.30), в (1.36) следует учитывать только неадиабатические слагаемые (недиагональные по отношению к электронным состояниям), которые смешивают различные электронные состояния.

Явные выражения для всех постоянных связи $B_{q,\alpha_1...\alpha_n}^k(Ls)$ произвольного порядка n для конкретного лиганда (Ls) можно записать, используя заданную функциональную (обычно экспоненциальную)

зависимость интегралов перекрывания от межионного расстояния *R* и рекуррентные соотношения для сферических функций. В частности,

$$\frac{\partial}{\partial X_{\alpha}} \left(\frac{C_q^{(k)}}{R^{k+1}} \right) = -\frac{W_{q,\alpha}^k}{R^{k+2}}, \qquad (1.38)$$

где однородные сферические полиномы $W_{q,\alpha}^k$ порядка (k+1) являются линейными комбинациями сферических тензоров $C_{q'}^{(k+1)}$

$$W_{q,x}^{k} = \frac{1}{2} [(k+1-q)^{1/2} (k+2-q)^{1/2} C_{q-1}^{(k+1)} - (k+1+q)^{1/2} (k+2+q)^{1/2} C_{q+1}^{(k+1)}]$$
(1.39)

$$W_{q,y}^{k} = \frac{i}{2} [(k+1-q)^{1/2} (k+2-q)^{1/2} C_{q-1}^{(k+1)} + (k+1+q)^{1/2} (k+2+q)^{1/2} C_{q+1}^{(k+1)}]$$
(1.40)

$$W_{q,z}^{k} = [(k+1)^{2} - q^{2}]^{1/2} C_{q}^{(k+1)}.$$
(1.41)

В качестве примера запишем линейные константы связи, которые непосредственно выражаются через соответствующие параметры кристаллического поля (1.8) и (1.13):

$$B_{q,\alpha}^{k}(Ls) = B_{q,\alpha}^{(pc)k}(Ls) + B_{q,\alpha}^{(ec)k}(Ls).$$
(1.42)

Изменения параметров четных составляющих полей точечных и обменных зарядов, обусловленные колебаниями решетки, равны соответственно

$$B_{q,\alpha}^{(pc)k}(Ls) = e^2 q_s (1 - \sigma_k) < nl \mid r^k \mid nl > (-1)^q \frac{W_{-q,\alpha}^k(\theta_{Ls}, \varphi_{Ls})}{R_{Ls}^{k+2}}, \qquad (1.43)$$

$$B_{q,\alpha}^{(ec)k}(Ls) = -\frac{2(2k+1)}{(2l+1)}(-1)^{q}e^{2}R_{Ls}^{-2}\left\{W_{-q,\alpha}^{k}(\theta_{Ls},\varphi_{Ls})S_{k}(R_{Ls}) -X_{Ls\alpha}C_{-q}^{(k)}(\theta_{Ls},\varphi_{Ls})\left[k\frac{S_{k}(R_{Ls})}{R_{Ls}} + \frac{d}{dR_{Ls}}S_{k}(R_{Ls})\right]\right\}.$$
(1.44)

Постоянные связи более высокого порядка можно получить в явном виде как функции координат лигандов, последовательно дифференцируя выражения (1.43), (1.44) и используя соотношения (1.39-1.41).

Число независимых постоянных связи $B_{q,\alpha\beta...\gamma}^k(Ls)$ для каждого иона решетки *Ls*, отличающихся совокупностью индексов *n* координат, равно $Z_n = (n+1)(n+2)/2$. В частности, имеются 3 линейных константы связи $B_{q,\alpha}^k(Ls)$ ($\alpha = x, y, z$), 6 независимых постоянных связи второго порядка, соответствующих комбинациям индексов xx, yy, zz, xy, xz, yz, 10 независимых постоянных третьего порядка и 15 независимых постоянных четвертого порядка.

Смещения ионов из равновесных положений вследствие статических и динамических деформаций решетки можно записать в виде

$$\Delta X_{Ls\alpha} = u_{\alpha\beta} X_{Ls\beta} + w_{\alpha}(s) + u_{\alpha}(Ls), \qquad (1.45)$$

где $u_{\alpha\beta} = \partial \Delta x_{\alpha} / \partial x_{\beta}$ - компоненты тензора смещений, рассматриваемого в теории упругости непрерывных сред, w(s) – вектор смещения подрешетки *s* (здесь и далее по повторяющимся греческим индексам подразумевается суммирование).

Изменение расстояния между двумя точками в упругом континууме определяется тензором конечных деформаций *E*:

$$E_{\alpha\beta} = e_{\alpha\beta} + (1/2)u_{\gamma\alpha} u_{\gamma\beta}, \quad e_{\alpha\beta} = (1/2)(u_{\alpha\beta} + u_{\beta\alpha}), \quad (1.46)$$

где $e_{\alpha\beta}$ - компоненты тензора бесконечно малой деформации. Введя тензор конечных вращений [10]

$$\mathbf{\Omega} = (1 + \mathbf{u})(1 + 2\mathbf{E})^{-1/2}$$
(1.47)

с компонентами

$$\Omega_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + \omega_{\alpha\beta} - (1/2)\omega_{\gamma\alpha}\omega_{\gamma\beta} + (1/4)(u_{\gamma\alpha}u_{\beta\gamma} - u_{\alpha\gamma}u_{\gamma\beta})$$
(1.48)

с точностью до второго порядка по $u_{\alpha\beta}$, можно записать приращение длины вектора R_{Ls} в лабораторной системе координат в виде

$$\Delta \mathbf{R}_{Ls} - \mathbf{w}(s) = [\mathbf{\Omega}(1 + 2\mathbf{E})^{1/2} - 1]\mathbf{R}_{Ls}.$$
(1.49)

Антисимметричный тензор $\omega_{\alpha\delta} = (1/2)(u_{\alpha\delta} - u_{\delta\alpha})$ определяет вектор поворота $\boldsymbol{\theta}$ с компонентами $\theta_{\alpha} = (-1/2) \sum_{\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \omega_{\beta\gamma}$ где $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ -единичный антисимметричный

тензор третьего ранга.

В соответствии с (1.49) изменение энергии парамагнитного иона в кристаллическом поле деформированной решетки принимает вид

$$\Delta H_{CF} = \sum_{i,kq} \{ B_q^k (\boldsymbol{\Omega}[(1+2\boldsymbol{E})^{1/2}\boldsymbol{R} + \boldsymbol{\Omega}^{-1}\boldsymbol{w}]) - B_q^k(\boldsymbol{R}) \} C_q^{(k)}(i) .$$
(1.50)

Заменим поворот решетки противоположным вращением радиус- вектора электрона *r* в сферических операторах. Соответствующие изменения сферических операторов при поворотах вокруг координатных осей равны

$$C_{q}^{(k)}(\boldsymbol{\Omega}^{-1}\boldsymbol{r}) - C_{q}^{(k)}(\boldsymbol{r}) = e^{-i\theta l}C_{q}^{(k)}e^{i\theta l} - C_{q}^{(k)} = i[C_{q}^{(k)}, \theta l] - \frac{1}{2}[[C_{q}^{(k)}, \theta l], \theta l] + \dots$$
(1.51)

Линейные члены разложения энергии парамагнитного иона в кристаллическом поле в ряд по степеням компонент тензора смещений можно теперь записать в следующем виде:

$$\Delta H_{CF} = \sum_{pk,i} [B_{q,\alpha\beta}^{k} e_{\alpha\beta} + \sum_{s} B_{q,\alpha}^{k}(s) w_{\alpha}(s)] C_{q}^{(k)}(i) + i[H_{CF}, L\theta], \quad (1.52)$$

где *L* – оператор орбитального момента иона. Первое слагаемое в (1.52) отвечает электрон-деформационному, а второе – электрон-вращательному взаимодействию.

Энергия единицы объёма деформированной решетки в гармоническом приближении имеет вид

$$H_{lat} = \frac{1}{2} C'_{\alpha\beta\gamma\delta} e_{\alpha\beta} e_{\gamma\delta} + \sum_{s} b_{\alpha,\beta\gamma} w_{\alpha}(s) e_{\beta\gamma} + \frac{1}{2} \sum_{ss'} a_{\alpha\beta}(ss') w_{\alpha}(s) w_{\beta}(s') -\sigma_{\alpha\beta} e_{\alpha\beta}, \qquad (1.53)$$

где $\sigma_{\alpha\beta}$ - тензор внешних напряжений.

Введём потенциальную энергию решетки ϕ и силовые постоянные

$$\phi_{\alpha\beta}(Ls,L's') = \frac{\partial^2 \phi}{\partial X_{Ls\alpha} \partial X_{L's'\beta}}$$
, коэффициенты в (1.53) можно записать в виде

 $(v - oбъём ячейки, X_{\alpha}(Ls,L's')=X_{\alpha}(L,s)-X_{\alpha}(L's'))$ [11]:

$$C'_{\alpha\beta\gamma\delta} = [\alpha\gamma,\beta\delta] + [\alpha\delta,\beta\gamma] - [\alpha\beta,\gamma\delta], \qquad (1.54)$$

$$[\alpha\beta,\gamma\delta] = (-1/2\nu) \sum_{Lss'} \phi_{\alpha\beta}(0s, Ls') X_{\gamma}(0s, Ls') X_{\delta}(0s, Ls'), \qquad (1.55)$$

$$b_{\alpha,\beta\gamma}(s) = (1/\nu) \sum_{Ls'} \phi_{\alpha\gamma}(0s, Ls') X_{\beta}(0s, Ls'), \qquad (1.56)$$

$$a_{\alpha\beta}(ss') = (1/v) \sum_{L} \phi_{\alpha\beta}(0s, Ls') \quad (s \neq s'), \quad a_{\alpha\beta}(ss) = -\sum_{s'} a_{\alpha\beta}(ss'). \quad (1.57)$$

Из условий минимума энергии решетки в отсутствие внутренних напряжений

 $\left(\frac{\partial H_{lat}}{\partial w_{\alpha}(s)}=0\right)$ мы получаем линейное соотношение между характеристиками

макро- и микроскопических деформаций:

$$w(s) = -\sum_{s'} a^{-1}(ss')b(s')e. \qquad (1.58)$$

С учётом (1.58) тензор упругих постоянных решетки принимает вид:

$$C = C' - \sum_{ss'} b(s)a^{-1}(ss')b(s')s', \qquad (1.59)$$

и оператор (1.52) можно записать в виде

$$\Delta H_{CF} = \sum_{pk,i} B^k_{q,\alpha\beta} e_{\alpha\beta} C^{(k)}_q(i) + i[H_{CF}, \boldsymbol{L}\boldsymbol{\theta}], \qquad (1.60)$$

где перенормированные постоянные связи с макроскопической деформацией равны

$$B_{q,\alpha\beta}^{k} = B_{q,\alpha\beta}^{k} - \sum_{ss'} b_{\gamma,\alpha\beta}(s)(a^{-1})_{\gamma\delta}(ss')B_{q,\delta}^{k}(s').$$
(1.61)

Структура операторов электрон-фононного взаимодействия (1.36) и электрон-деформационного взаимодействия существенно упрощается при использовании свойств симметрии кристаллической решетки. В частности, введем линейные комбинации из компонент тензора деформации $e_{\lambda}(\Gamma_i^l)$, преобразующиеся по неприводимым представлениям точечной группы симметрии парамагнитного иона (индексы *i*, *l*, λ определяют тип, номер и строку представления). Оператор (1.60) принимает вид

$$\Delta H_{CF} = \sum_{pk,i,jl\lambda} B_{q,\lambda}^k(\Gamma_j^l) e_{\lambda}(\Gamma_j^l) C_q^{(k)}(i) + i[H_{CF}, \boldsymbol{L}\boldsymbol{\theta}], \qquad (1.62)$$

где $B^k_{q,\lambda}(\Gamma^l_j)$ - соответствующие комбинации параметров $B^k_{q,\alpha\beta}$.

При возбуждении длинноволновых акустических колебаний пространственная конфигурация решетки может быть описана тензором динамических смещений $u_{\alpha\beta}(q v_a)$ и динамическими смещениями подрешеток $w(s, q v_a)$ (v_a – индекс акустической ветви колебательного спектра), линейными

по нормальным координатам решетки
$$Q(q_V) = \left(\frac{\hbar}{2\omega_{q_V}}\right)^{1/2} (a_{q_V} + a_{-q_V}^+)$$
:

$$u_{\alpha\beta}(\boldsymbol{q}\,\boldsymbol{v}_{a}) = \frac{i}{\sqrt{Nm}} e_{\alpha}(\boldsymbol{v}_{a}\boldsymbol{q}_{0})q_{\beta}Q(\boldsymbol{q}\,\boldsymbol{v}_{a}), \qquad (1.63)$$

$$w_{\alpha}(s, \boldsymbol{q} \, \boldsymbol{v}_{a}) = \frac{i}{\sqrt{Nm_{s}}} \lim_{q \to 0} \left[\frac{1}{q_{\beta}} \operatorname{Im} e_{\alpha}(\boldsymbol{q} \, \boldsymbol{v}_{a}|s) \right] q_{\beta} Q(\boldsymbol{q} \, \boldsymbol{v}_{a}), \tag{1.64}$$

здесь *m* – масса ячейки и $q_0 = q/q$. Единичный вектор поляризации акустической волны $e(v_a q_0)$ в уравнении (1.63) определен ниже:

$$\frac{e_{\alpha}(v_a \boldsymbol{q}_0)}{\sqrt{m}} = \lim_{q \to 0} \frac{e_{\alpha}(\boldsymbol{q}v_a \mid \boldsymbol{s})}{\sqrt{m_s}}.$$
(1.65)

Таким образом, при рассмотрении взаимодействия парамагнитного иона с длинноволновыми акустическими колебаниями можно использовать оператор (1.60) с постоянными связи $B_{q,\alpha\beta}^k$, определяющими изменения энергии иона, индуцированные внешними напряжениями. Линейный по нормальным координатам решетки оператор электрон-фононного взаимодействия в этом случае можно записать в виде

$$H_{el-ph} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{q}\boldsymbol{v}_a} V(\boldsymbol{q}\boldsymbol{v}_a) Q(\boldsymbol{q}\boldsymbol{v}_a), \qquad (1.66)$$

где

$$V(\boldsymbol{q}_{a}) = \frac{iq}{\sqrt{m}} \sum_{i,kp} \{ \sum_{\alpha\beta} B_{p,\alpha\beta}^{k} [e_{\alpha\beta}] C_{p}^{(k)}(i) + \sum_{\gamma} i B_{p}^{k} [C_{p}^{(k)}(i), L_{\gamma}] [\theta_{\gamma}] \}, \quad (1.67)$$

И

$$[e_{\alpha\beta}] = [e_{\alpha}(\nu_a \boldsymbol{q}_0)q_{\beta} + e_{\beta}(\nu_a \boldsymbol{q}_0)q_{\alpha}]/2q, \qquad (1.68)$$

$$[\theta_{\gamma}] = -\sum_{\alpha\beta} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} [e_{\alpha}(v_a \boldsymbol{q}_0) q_{\beta} - e_{\beta}(v_a \boldsymbol{q}_0) q_{\alpha}] / 4q. \qquad (1.69)$$

С одной стороны, параметры связи можно найти из пьезоспектроскопических исследований, с другой стороны, их можно вычислить, в частности, в рамках модели обменных зарядов, используя характеристики упругой энергии решетки и приведенные выше выражения (1.42-1.44) для параметров $B_{q,\alpha}^k(Ls)$:

$$B_{q,\alpha\beta}^{'k} = \frac{1}{2} \sum_{Ls} [X_{\alpha}(Ls,0)B_{q,\beta}^{k}(Ls) + X_{\beta}(Ls,0)B_{q,\alpha}^{k}(Ls)], \qquad (1.70)$$

$$B_{q,\alpha}^k(s) = \sum_L B_{q,\alpha}^k(Ls)$$
 при $s \neq 0$, $B_{q,\alpha}^k(0) = -\sum_{s\neq 0} B_{q,\alpha}^k(s)$ при $s = 0.$ (1.71)

Отметим, что в случае p = 2 условно сходящиеся решеточные суммы в (1.70), как и в (1.13), можно вычислить по методу Эвальда. В частности, вклады поля точечных зарядов ионов в параметры $B'_{q,\alpha\beta}^2$ для парамагнитного иона, находящегося в узле подрешетки s = 0, равны

$$B_{q,\alpha\beta}^{(2(pc))} = -e^2(1-\sigma_2) < r^2 > \sum_s q(s)Q_{q,\alpha\beta}(0,s),$$

где q(s) – заряд иона в подрешетке s, $Q_{0,\alpha\beta} = \frac{1}{2}Q_{zz,\alpha\beta}$, $Q_{1,\alpha\beta} = -\frac{1}{\sqrt{6}}(Q_{xz,\alpha\beta} - iQ_{yz,\alpha\beta}), \quad Q_{2,\alpha\beta} = \frac{1}{2\sqrt{6}}(Q_{xx,\alpha\beta} - Q_{yy,\alpha\beta} - 2iQ_{xy,\alpha\beta})$ и

 $Q_{\alpha\beta,\gamma\delta}$ - быстро сходящиеся суммы по узлам прямой (*L*) и обратной (*h*) решеток Браве:

$$\begin{aligned} Q_{\alpha\beta,\gamma\delta}(ss') &= \frac{C^3}{\sqrt{\pi}} \sum_{L} x^{-2} \{ (2\delta_{\alpha\beta}x_{\gamma}x_{\delta} + \delta_{\beta\delta}x_{\alpha}x_{\gamma} + \delta_{\beta\gamma}x_{\alpha}x_{\delta} + \delta_{\alpha\gamma}x_{\beta}x_{\delta} + \delta_{\alpha\delta}x_{\beta}x_{\gamma}) [2e^{-x^2} + \frac{3}{x^2}\Phi(x)] + 2[4e^{-x^2} + \frac{10}{x^2}e^{-x^2} + \frac{15}{x^4}\Phi(x)]x_{\alpha}x_{\beta}x_{\gamma}x_{\delta}\} + \\ \frac{2\pi}{v} \sum_{h\neq 0} \{ 2\delta_{\gamma\delta}y_{\alpha}y_{\beta} + \delta_{\alpha\gamma}y_{\beta}y_{\delta} + \delta_{\alpha\delta}y_{\gamma}y_{\beta} + \delta_{\beta\delta}y_{\alpha}y_{\gamma} + \delta_{\beta\gamma}y_{\alpha}y_{\delta} - \\ 4y_{\alpha}y_{\beta}y_{\gamma}y_{\delta} \left(\frac{1}{y^2} + \frac{\pi^2}{C^2}\right) G(h) \cos[2\pi y(h) \cdot \mathbf{R}(0s, 0s')] \}. \end{aligned}$$

Здесь v – объём ячейки, C – произвольная постоянная (для быстрой сходимости обоих сумм удобно использовать $C = \pi^{1/2} v^{-1/3}$), y(h) – векторы обратной решетки, $\mathbf{x} = C \mathbf{R}(0s, Ls')$, $\Phi(x) = e^{-x^2} + \frac{1}{x} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-t^2} dt$,

 $G(h) = y(h)^{-2} \exp\{-[\pi y(h)/C]^2\}$. В первой сумме слагаемое с *L*=0 следует исключить при *s*=*s*'.

Величины $B_{q,\alpha\beta}^{'k}$, $B_{q,\alpha}^{k}(s)$ образуют полную систему независимых параметров оператора электрон-фононного взаимодействия, линейного по переменным решетки в длинноволновом приближении.

Допустим, что основное состояние парамагнитного иона (или группа нижних подуровней иона) в кристаллическом поле отделены от верхних состояний энергетическим интервалом Δ . Если зеемановская энергия иона во внешнем магнитном поле **B** мала по сравнению с Δ , для описания свойств системы при низких температурах ($T \ll \Delta/k_B$) можно использовать эффективный спиновый гамильтониан H_s , построенный из матриц компонент псевдоспина S = (n-1)/2, где n – число рассматриваемых подуровней. В явном виде гамильтониан H_s можно получить, проектируя оператор полной энергии иона (включающий зеемановскую энергию) на волновые функции нижних состояний. Если основное состояние иона - крамерсов или некрамерсов дублет (или квазидублет в случае двух синглетов с малым интервалом между ними δ), эффективный гамильтониан можно записать в виде линейной комбинации операторов S_X , S_y , S_z (S = 1/2). Для крамерсовых редкоземельных ионов, в частности, с оператором магнитного момента $m = -g_J \mu_B J$ (g_J – фактор Ланде, J – полный угловой момент иона),

$$H_{S} = \mu_{B}g_{\alpha\beta}B_{\alpha}S_{\beta} + \mu_{B}G_{\alpha\beta\gamma\delta}B_{\alpha}S_{\beta}e_{\gamma\delta} + \mu_{B}B_{\alpha}\theta_{\beta}(\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}g_{\gamma\delta} - \frac{1}{g_{J}}g_{\alpha\lambda}g_{\beta\nu}\varepsilon_{\lambda\nu\delta})S_{\delta},$$
(1.72)

где по повторяющимся индексам подразумевается суммирование, первое слагаемое соответствует проекции электронной зеемановской энергии, второе слагаемое соответствует электрон-деформационному взаимодействию, и третье слагаемое – электрон-вращательному взаимодействию. Компоненты g-тензора равны:

$$g_{\alpha z} = 2g_J <+ |J_{\alpha}| +>, \quad g_{\alpha x} = 2g_J \text{Re} <+ |J_{\alpha}| ->, \quad g_{\alpha y} = -2g_J \text{Im} <+ |J_{\alpha}| ->, \quad (1.73)$$

где $|\pm\rangle$ - крамерсово сопряженные волновые функции дублета. Безразмерные постоянные спин-фононного взаимодействия $G_{\alpha\beta\gamma\delta}$ являются линейными функциями параметров $B_{q,\alpha\beta}^k$ гамильтониана электрон-фононного взаимодействия.

Глава 2. Уравнения движения спиновой системы

Времена релаксации спиновых систем обычно вычисляются путем решения кинетических уравнений для населенностей спиновых уровней (уравнений баланса). Эти уравнения записываются при помощи простых полуклассических соображений и включают обычно только скорости однофононных релаксационных переходов. В таком виде уравнения баланса были подтверждены и более строгими квантово-механическими вычислениями [12]. Определенные затруднения возникают при исследовании многофононных релаксационных переходов в случае парамагнитных ионов, обладающих уровнями энергии, отделенными от основных интервалами $\omega < \omega_D (\omega_D - частота)$ Дебая). Простая замена вероятностей однофононных процессов в уравнениях баланса на полные вероятности переходов в этом случае привела бы к тому, что вероятности двухступенчатых релаксационных переходов фигурировали бы в формулах для времени релаксации дважды, поскольку, как известно [13,14], эти выражения могут быть получены и из уравнений баланса, включающих только однофононные процессы. Возможность столь существенного изменения расчетного значения времени релаксации при формальном рассмотрении уравнений баланса требует более строгого вывода кинетических уравнений для населенностей.

Для решения поставленной задачи следует, очевидно, обратиться к уравнению для матрицы плотности спиновой системы σ, из которого при известных условиях вытекают уравнения баланса. Само кинетическое уравнение для σ выводится из уравнения для матрицы плотности замкнутой системы спинов и фононов, причем фононная система обычно рассматривается термостат, обладающий постоянной температурой Т. Наибольшее как признание получил способ вывода кинетического уравнения, предложенный Вангснессом и Блохом [15] и Блохом [16]. Приближения, используемые в [15,16], позволяют записать кинетическое уравнение В удобной ЛЛЯ приложений дифференциальной форме. Однако в этих работах спин-фононное взаимодействие учитывается лишь во втором порядке теории возмущений, что

28

ограничивает исследование однофононными процессами релаксации. Кроме того, Блох и Вангснесс исходили из линейного по внешнему переменному полю приближения.

Выход за рамки указанных приближений сделал бы изложение очень громоздким. В этом отношении более удобным представляется диаграммный метод Константинова и Переля [17], согласно которому релаксационный член квантового кинетического уравнения изображается в виде суммы ограниченных одинаковыми свободными сечениями неприводимых горизонтальных частей графиков; сумма может быть легко записана в любом приближении по спинфононному взаимодействию.

Диаграммная техника Константинова и Переля может быть использована и для непосредственного вычисления линейной реакции системы, а с ней и комплексной восприимчивости. В ряде практически важных случаев, однако, линейное приближение оказывается недостаточным. Таковы, например, задачи, в которых рассматриваются эффекты насыщения или эффекты, обусловленные совместным действием двух или более различных внешних возмущений. Оказывается, сравнительно просто можно обобщить технику Константинова и Переля для расчета такого рода нелинейных эффектов [18,19].

Первый параграф данной главы посвящен обоснованию графической техники вычисления динамических переменных, относящихся к спиновой системе. Обобщенный диаграммный метод позволяет написать кинетическое уравнение для матрицы плотности σ во всех порядках по внешнему возмущению, что и будет сделано во втором параграфе. В параграфе 3 обсуждается возможность сведения уравнения для матрицы плотности к уравнениям баланса, причем учитываются релаксационные процессы с участием произвольного числа фононов. Показано, что уже при учете двухфононных процессов релаксационные параметры (скорости переходов) в уравнениях баланса не совпадают с обычными вероятностями переходов в единицу времени. В четвертом параграфе исследованы причины такого

29

отличия. Они связаны с возможным резким различием времен жизни разных спиновых состояний, участвующих в переходах. В последнем, пятом параграфе, задуманном, главным образом, в качестве иллюстрации широких возможностей метода, рассмотрены приложения диаграммной техники к расчету формы резонансных линий с учетом как спин-фононных, так и спинспиновых взаимодействий, к вычислению моментов этих линий, а также приведен пример расчета многоквантовых процессов.

2.1. Диаграммный метод вычисления матрицы плотности

Пусть *H* = *H*₀ + *V* - гамильтониан системы в отсутствие переменного поля. Посредством

$$H'(t) = -Ah(t) = -A\int h(\omega) \exp[(i\omega + \varepsilon)t]d\omega \qquad (2.1)$$

обозначим гамильтониан взаимодействия системы с полем, которое описывается тензором h(t) и включается адиабатически при $t = -\infty$. Здесь A-оператор физической величины, сопряженной внешнему полю, ε - бесконечно малая положительная величина, полагаемая равной нулю в конечных результатах.

Решение уравнения для матрицы плотности системы

$$i\frac{\partial\rho}{\partial t} = \left[H + H'(t),\rho\right] \tag{2.2}$$

(в данной главе, за исключением параграфа 2.4, мы пользуемся системой единиц, в которой $\hbar = 1$) ищется методом последовательных приближений по внешнему возмущению H'(t). Записывая ρ в виде ряда

$$\rho = \rho_0 + \sum_k \Delta_k \rho \tag{2.3}$$

и переходя к представлению взаимодействия

$$\rho \to \rho'(t) = e^{iHt} \rho e^{-iHt}, \quad H'_t = e^{iHt} H'(t) e^{-iHt},$$
 (2.4)

получаем вместо (2.2) следующее уравнение:

$$i\sum_{k}\frac{\partial}{\partial t}\Delta_{k}\rho' = [H'_{t},\rho_{0}] + \sum_{k}[H'_{t},\Delta_{k}\rho'].$$
(2.5)

Сравнивая последовательно члены одинакового порядка по *H*' в обеих частях этого соотношения, имеем (ср. с [20]):

$$\Delta_k \rho = \frac{1}{i^k} \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \dots \int_{-\infty}^{t_{k-1}} dt_k e^{-iHt} \Big[H'_{t_1} \Big[H'_{t_2} \dots \Big[H'_{t_k}, \rho_0 \Big] \dots \Big] e^{iHt}, \quad (2.6)$$

где $\rho_0 = \rho(-\infty)$ представляет собой невозмущенную матрицу плотности:

$$\rho_0 = Z^{-1} \exp(-\beta H), \quad Z = Sp \exp(-\beta H), \quad \beta = (k_B T)^{-1}.$$
(2.7)

Заметим, что, используя обозначение $A^{\times}B = [A, B]$, можно весь ряд (2.3) кратко записать в виде

$$\rho(t) = e^{-iHt} \left\{ T \left(exp \frac{1}{i} \int_{-\infty}^{t} H_{\tau}^{\prime \times} d\tau \right) \rho_0 \right\} e^{iHt}, \qquad (2.8)$$

где символ *T* означает, что следующие за ним операторы упорядочены по времени.

Поправку *k*-го порядка по внешнему возмущению для произвольной физической величины *B*, относящейся к системе, можно написать в виде:

$$\Delta_k B = Sp(B\Delta_k \rho) = \frac{1}{i^k} \int_{-\infty}^t dt_1 \dots \int_{-\infty}^{t_{k-1}} dt_k Sp(B_t[H'_{t_1} \dots [H'_{t_k}, \rho_0] \dots]).$$
(2.9)

Раскрывая коммутаторы в этом выражении, получаем

$$\left[H'_{t_1}\left[H'_{t_2}...\left[H'_{t_k},\rho_0\right]...\right]\right] = \sum (-1)^s H'_{t_{i1}}...H'_{t_{ir}}\rho_0 H'_{t_{j1}}...H'_{t_{js}}, \qquad (2.10)$$

причем суммирование проводится по всем допустимым наборам индексов типа

$$i_1 < i_2 < \ldots < i_r, \quad j_1 > j_2 > \ldots > j_s,$$

где либо i_r , либо j_1 равно k. Это соотношение легко проверяется методом индукции. Очевидно, число слагаемых, в которых $t_{i_r} = t_k$, совпадает с числом слагаемых, в которых $t_{j_1} = t_k$, и эти две части суммы (2.10) эрмитово сопряжены друг другу и потому дают в (2.9) комплексно сопряженные вклады. Следовательно, (2.9) можно переписать, выделяя явно зависимость от времени, следующим образом:

$$\begin{split} \Delta_k B &= \frac{1}{i^k} \sum (-1)^s Z^{-1} \int_{-\infty}^t \dots \int_{-\infty}^{t_{k-1}} dt_1 \dots dt_k \times \\ Sp \left\{ H'(t_k) e^{-iH(t_k - t_{j2})} H'(t_{j2}) \dots B e^{-iH(t - t_{i1})} H'(t_1) \dots H'(t_{i_r}) e^{-iH(t_{i_r} - (t_k + i\beta))} \right\} \\ &+ complex \ conjugated \ (c.c). \end{split}$$

(2.11)

Операторы под знаком следа упорядочены по «времени» справа налево в следующем порядке:

$$t_k + i\beta \to t_{i_r} \to \dots \to t_{i_1} \to t \to t_{j_s} \to \dots \to t_{j_1} = t_k,$$

поэтому каждому слагаемому в (2.11) можно поставить в соответствие контур С в плоскости комплексного времени типа изображенного на рисунке 1.



Рис. 1. Пример контура интегрирования для расчета слагаемых величины $\Delta_k B$.

Контур состоит из вертикальной, нижней и верхней горизонтальной частей и «клемм», соответствующих моментам времени t_i , в эти моменты времени система обменивается энергией с внешним полем. При этом *s* равно числу клемм на верхней горизонтальной части. На рисунке 2 показаны все возможные расположения клемм для случая k = 3.

Разложим далее экспоненты вида $exp[-iH(z_1 - z_2)]$ в (2.11) в ряд по степеням V, последовательно применяя тождество Кубо:

$$e^{iH_0 z_1} e^{-i(H_0 + V)(z_1 - z_2)} = e^{iH_0 z_2} + \frac{1}{i} \int_{z_2}^{z_1} dz e^{iH_0 z} V e^{-i(H_0 + V)(z - z_2)}, \quad (2.12)$$

что приводит к формуле

$$e^{-i(H_0+V)(z_1-z_2)} = e^{-iH_0z_1} \left\{ 1 + \frac{1}{i} \int_{z_2}^{z_1} du V_u + \left(\frac{1}{i}\right)^2 \int_{z_2}^{z_1} \int_{z_2}^{u} du dv V_u V_v + \dots + \left(\frac{1}{i}\right) \int_{z_2}^{z_1} \int_{z_2}^{u} \int_{z_2}^{u} \int_{z_2}^{u} \int_{z_2}^{u} V_u V_v \dots V_y du dv \dots dy + \dots \right\} e^{iH_0z_2} = e^{-iH_0z_1} T_L \exp\left(\frac{1}{i} \int_{z_2}^{z_1} V_z dz\right) e^{iH_0z_2},$$

$$(2.13)$$

где $V_z = e^{iH_0 z} V e^{-iH_0 z}$. Интегрирование в этих формулах проводится по произвольному контуру *L*, проведенному от точки z_2 к точке z_1 ; в нашем случае это отдельные отрезки контура C, соединяющие последовательные клеммы (начиная с точки $t_k + i\beta$).



Рис. 2. Контуры интегрирования для расчета $\Delta_3 B$.

Каждому члену получающегося ряда теории возмущений можно теперь сопоставить соответствующий контур C с нанесенными на нем «вершинами» - временами z, причем число вершин совпадает с порядком оператора V, а расположение их на контуре указывает, из разложения каких экспонент берутся эти операторы V.

Отметим здесь, что, используя понятие об упорядоченных по времени операторах, можно записать разложение $\Delta_k B$ в ряд по степеням V в виде

$$\Delta_k B = \sum_C (-1)^s \left(\frac{1}{i}\right)^k Z^{-1} \int_{-\infty}^t \dots \int_{-\infty}^{t_{k-1}} Sp\left\{ e^{-\beta H_0} T_C \left[exp\left(\frac{1}{i} \int_C V_z dz\right) H_1' \dots H_k' B_0 \right] \right\} dt_1 \dots dt_k + c.c.$$

$$(2.14)$$

где

$$H'_{k} = e^{iH_{0}t_{k}}H'(t_{k})e^{-iH_{0}t_{k}}, \quad B_{0} = e^{iH_{0}t}Be^{-iH_{0}t}.$$
(2.15)

Раскладывая экспоненту и подставляя H'(t) в виде (2.1), можно переписать (2.14) следующим образом:

$$\Delta_{k}B = \sum_{C} \sum_{n} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} h(\omega_{1}) \dots h(\omega_{k}) G_{C}^{n}(\omega_{1}, \dots, \omega_{k}) d\omega_{1} \dots d\omega_{k} + c.c.,$$

$$G_{C}^{n}(\omega_{1}, \dots, \omega_{k}) = (-1)^{s+k} \left(\frac{1}{i}\right)^{n+k} Z^{-1} \int_{-\infty}^{t_{1}} e^{s_{1}t_{1}} dt_{1} \dots \int_{-\infty}^{t_{k-1}} e^{s_{k}t_{k}} dt_{k} \cdot$$

$$(2.16)$$

$$\cdot \int_{C} dz_{1} \dots \int_{C}^{z_{n-1}} dz_{n} Sp \left\{ e^{-\beta H_{0}} T_{C} \left(V_{z_{1}} \dots V_{z_{n}} A_{1} \dots A_{k} B_{0} \right) \right\},$$

где введено обозначение $s_l = i\omega_l + \varepsilon$.

Дальнейшее вычисление членов ряда теории возмущений заключается в следующем. Каждый из отрезков $z_2 \rightarrow z_1$, по которым проводится интегрирование, разбивается на части $z_2 \rightarrow z_k, ..., z_1 \rightarrow z_1$, если при следовании

от z_2 к z_1 на параллельном участке контура встречаются клеммы $z_k,...,z_l$. Например, участок контура $t_3+i\beta \rightarrow t_1$ на рисунке 2 (б) разбивается так: $t_3+i\beta \rightarrow t_3$, $t_3 \rightarrow t_2$, $t_2 \rightarrow t_1$; отрезок $t \rightarrow t_2$ на том же рисунке разбивается на два: $t \rightarrow t_1$, $t_1 \rightarrow t_2$. Кроме того, члены ряда, содержащие одновременно интегрирование по отрезку $t_{i+1} \rightarrow t_i$ (на нижней горизонтальной части C) и отрезку $t_i \rightarrow t_{i+1}$ (на верхней горизонтальной части C) и отрезку $t_i \rightarrow t_{i+1}$ (на верхней горизонтальной части C) разобьем на части так, чтобы положение переменных интегрирования относительно друг друга на контуре C оказалось вполне определенным. Например:

$$\int_{t_{i+1}}^{t_i} dz_1 \int_{t_i}^{t_{i+1}} dz_2 F = -\int_{t_{i+1}}^{t_i} dz_1 \int_{t_{i+1}}^{z_1} dz_2 F - \int_{t_{i+1}}^{t_i} dz_1 \int_{z_1}^{t_i} dz_2 F, \qquad (2.17)$$

и получающимся двум слагаемым соответствуют (в том же порядке) участки контура С типа изображенных на рисунке 3. После такого дробления каждому слагаемому n-ой степени по V в разложении $\Delta_k B$ будет отвечать контур С с n вершинами, вполне определенным образом расположенными относительно клемм и относительно друг друга.

Удобно зависимость от времени входящего в (2.16) следа выделить в явной форме, используя представление, в котором H_0 диагонально $(H_0 | \alpha \rangle = E_{\alpha} | \alpha \rangle, E_{\alpha} - E_{\beta} = \omega_{\alpha\beta}),$ и учитывая соотношения типа

$$< \alpha |V_z| \beta >= \exp(i\omega_{\alpha\beta}z) < \alpha |V| \beta >,$$

в результате чего под знаком интегралов остаются одни лишь экспоненциальные функции. Результат интегрирования записывается в компактной форме, если вместо величины $G_C^n(\omega_1,...,\omega_k,\beta)$ вычислять ее лапласовский образ по β ,

$$\tilde{G}_{C}^{n}(\omega_{1},...,\omega_{k},p) = \int e^{-\beta p} G_{C}^{n}(\omega_{1},...,\omega_{k},\beta) d\beta, \qquad (2.18)$$

причем β , входящая в $Z^{-1}e^{-\beta H_0}$, переменной интегрирования не считается (ср. с [17]).



Рис. 3. Графики, различающиеся взаимным расположением вершин z.

Каждому слагаемому величины $\Delta_k B(t)$, которое получается в результате всех этих вычислений, сопоставим график – соответствующий контур С с нанесенными на нем клеммами и вершинами, линиями (изображающими состояние системы), проведенными между каждыми двумя последовательными точками контура (от более «ранней» к более «поздней» точке; исключение составляет «неправильная» линия, проведенная от точки t_k к «первой» точке на контуре), и горизонтальными и вертикальными сечениями, проведенными между каждыми двумя соседними точками перпендикулярно контуру. Приведем теперь правила соответствия (А) элементов графика множителям аналитических выражения для слагаемых величины $\tilde{G}_C^n(p)$, из которой G_C^n получается в результате обратного преобразования Лапласа от переменной p к β :

А1. Каждой вершине графика соответствует множитель $V_{\alpha'\alpha''}$, где выходящая из вершины линия отвечает α' - состоянию, а входящая – α'' состоянию. Каждой клемме t_i соответствует множитель $A_{\alpha'\alpha''}$, а клемме t множитель $B_{\alpha'\alpha''}$. Кроме того, каждой вершине на нижнем горизонтальном участке соответствует множитель (-*i*), на верхнем - *i*, на вертикальном участке – (-1); каждой клемме t_i на нижнем горизонтальном участке (кроме t) сопоставляется множитель *i*exp(*s_it*), на верхнем - *-i*exp(*s_it*).

36
А2. Каждому вертикальному сечению соответствует множитель ($\sum s_i + i\omega_{ab}$)⁻¹, где ω_{ab} - разность энергий линий, входящей в область справа от сечения и выходящей из нее, а суммирование проводится по номерам всех клемм, расположенных слева от сечения. Каждому горизонтальному сечению соответствует множитель ($p + \omega_{ab}$)⁻¹, где ω_{ab} - разность энергий линий, входящей в область ниже сечения и выходящей из нее.

А3. «Неправильной» линии соответствует множитель $Z^{1}\exp(-\beta E_{\alpha})$, где α - состояние, изображаемое этой линией. По повторяющимся индексам проводится суммирование.

В качестве примера рассмотрим график, изображенный на рисунке 4. Согласно указанным правилам, он сопоставляется аналитическому выражению

$$\delta \tilde{G}_C^2 = \sum_{\alpha,\dots,\alpha_4} \frac{Z^{-1} A_{\alpha\alpha_1} B_{\alpha_1\alpha_2} A_{\alpha_2\alpha_3} V_{\alpha_3\alpha_4} V_{\alpha_4\alpha} e^{-\beta E_\alpha}}{p(p+\omega_{\alpha_4\alpha})(p+\omega_{\alpha_3\alpha})(s_2+i\omega_{\alpha_3\alpha_1})(s_1+s_2+i\omega_{\alpha_2\alpha_1})} e^{(s_1+s_2)t},$$
(2.19)

которое является одним из слагаемых $ilde{G}_{C}^{2}(p)$.



Рис. 4. Образец графика, возникающего при вычислении $\Delta_2 B$. Ему соответствует аналитическое выражение (2.19).

Очевидно, можно получить из диаграмм непосредственно величину ΔB , если еще каждой клемме t_i сопоставить фактор $h(\omega_i)d\omega_i$ и условиться проводить

обратное преобразование Лапласа от переменной *р* к *β* и интегрирование по всем частотам.

При достаточно высоких температурах ($k_BT >> |V|$) рассмотрение обычно упрощается за счет того, что вкладом диаграмм, содержащих вершины на вертикальном участке контура, можно пренебречь по сравнению с вкладом аналогичных диаграмм без таких вершин, поскольку в первых содержатся дополнительные множители порядка $|V|/k_BT$ или $|V|/|H_0|$. В этом же приближении $\rho_0 \approx \rho_{00}$, где $\rho_{00} = Z_0^{-1} \exp(-\beta H_0)$. При исследовании диаграмм без участке необходимости вершин на вертикальном нет **V**ЧИТЫВАТЬ горизонтальные сечения и проделывать обратное преобразование Лапласа; можно действовать так, как будто вертикальная часть контура вообще отсутствует.

Наибольшей наглядности диаграммная техника достигает в приложении к системам, состоящим из отдельных частиц. В этом случае можно детализировать описание процессов в системе, изображая на графике линиями состояния каждой из частиц, что позволяет проследить за «событиями», происходящими с отдельной частицей.

Рассмотрим систему одинаковых парамагнитных ионов, взаимодействующих друг с другом и с колебаниями кристаллической решетки (полем фононов), в которую эти ионы внедрены. Пусть на систему накладывается переменное магнитное поле h(t) и исследуется поведение намагниченности M. Имеем тогда:

$$A = B = M = \gamma \sum_{i} S_{i}, \quad H_{0} = \sum_{i} H_{i} + H_{l}, \quad V = \sum_{i} V^{i} + \frac{1}{2} \sum_{ij} V^{ij}, \quad (2.20)$$

где γ - гиромагнитное отношение (в общем случае это тензор второго ранга), индекс *i* нумерует отдельные ионы (спины), H_i - гамильтониан *i*-го иона при равновесных положениях атомов решетки, H_l - гамильтониан решетки, равный сумме энергий отдельных нормальных колебаний, V_i - гамильтониан взаимодействия *i*-го иона с решеткой, который мы запишем в виде:

$$V^{i} = i \sum_{q_{V}} F_{q_{V}}(S^{i})(a_{q_{V}}e^{iqr_{i}} - a_{q_{V}}^{+}e^{-iqr_{i}}), \qquad (2.21)$$

а V^{*ij*} - гамильтониан взаимодействия *i* -го и *j* -го спинов:

$$V^{ij} = S^i \boldsymbol{\alpha}_{ij} S^j. \tag{2.22}$$

Оператор $F_{qv}(S^i)$ действует только на состояния *i*-го спина,, r_i - радиус-вектор *i*го спина. Конкретный вид тензора α_{ij} в формуле (2.22) зависит от характера спин-спинового взаимодействия (обменное, диполь-дипольное и др.).

Запись гамильтониана возмущения в указанной форме означает, что учитывается только одночастичный механизм спин-решеточного взаимодействия (типа механизма Кронига-Ван Флека), и длина волны фонона, взаимодействующего со спином, считается много большей, чем постоянная решетки. Такое предположение хорошо оправдывается при температурах, много меньших температуры Дебая. Включение двухчастичных механизмов релаксации графически означало бы лишь появление нового типа вершин.

состояния приближении Стационарные системы В нулевом характеризуются указанием энергии каждого иона и числа фононов каждого типа, и след в выражении (2.16) после подстановки в него H_0 и V распадается в произведение спиновой и решеточной частей. В свою очередь, спиновая часть следа распадается в произведение следов от операторов, относящихся к отдельным спинам. Графически это будет означать, что линии, относящиеся к одному и тому же спину, образуют цикл, по которому можно последить, какие «события» происходят с данным спином. В спиновых циклах все линии, за исключением одной - соединяющей самую «позднюю» точку цикла с самой «ранней» - правильные; в этом отношении спиновые линии отличаются от электронных, рассмотренных Константиновым и Перелем [17].

Решеточную часть следа можно раскрыть по теореме Вика [21]; в результате она распадается в сумму всевозможных парных произведений вида

39

 $Sp\left\{\rho_{00}T[(a_{qv}^{+})_{z_{1}}(a_{qv})_{z_{2}}]\right\}$, каждому из которых сопоставляется линия на графике, направленная от z_{1} к z_{2} . Фононную линию на графике будем изображать пунктиром и называть ее правильной, если z_{1} на контуре предшествует z_{2} ; в противном случае линия называется неправильной.

Интегрирование по временам проводится, как было показано выше. В результате мы опять получаем, что \tilde{G}_{C}^{n} представляется в виде суммы графиков – контура C с k клеммами и n вершинами, спиновыми и фононными линиями, вертикальными и горизонтальными сечениями. К клеммам сходятся две спиновые линии из одного и того же спинового цикла; вершины относятся к двум различным типам: к вершинам первого типа сходятся четыре спиновые линии, относящиеся к двум циклам, к вершинам второго типа сходятся две спиновые линии одного цикла и одна фононная линия. Очевидно, вершин второго типа должно быть четное число. Элементам графика соответствуют множители аналитических выражений по следующим правилам (Б):

Б1. Каждой вершине первого типа соответствует множитель $V_{mn,m'n'} = (S^i)_{mn} a_{ij} (S^j)_{m'n'}$, где *n* и *n'* означают спиновые состояния, входящие в вершину, а *m* и *m'* - выходящие. Каждой вершине второго типа соответствует множитель $[F_{qv}(S^i)]_{mn}$, где индексы *q*, v относятся к фонону, подходящему к вершине. Каждой клемме соответствует множитель вида γS_{mn}^{i} . Кроме того, каждой вершине на нижнем горизонтальном участке соответствует множитель (-*i*), на верхнем - *i*, на вертикальном участке – (-1); каждой клемме на нижнем горизонтальном участке (кроме *t*) соответствует множитель *i*exp(*s_it*), на верхнем (-*i*)еxp(*s_it*).

Б2. Каждому вертикальному сечению соответствует множитель ($\sum s_i + i\omega_{ab}$)⁻¹, где ω_{ab} - разность энергий линий, входящих в область справа от сечения и выходящих из нее, а суммирование проводится по номерам клемм, расположенных слева от сечения. Каждому горизонтальному сечению

40

соответствует множитель $(p + \omega_{ab})^{-1}$, где ω_{ab} - разность энергий линий, входящих в область ниже сечения и выходящих из нее.

Б3. Каждой правильной фононной линии соответствует множитель $n_{qv} \exp(i q r_{ij})$, неправильной - $(1 + n_{qv}) \exp(i q r_{ij})$. Здесь $n_{qv} = Sp(\rho_{00}a_{qv}^+a_{qv})$, i(j) - номер спина, при взаимодействии с которым уничтожается (рождается) фонон; $r_{ij} = r_i - r_j$. Кроме того, каждой неправильной спиновой линии соответствует больцмановский множитель $n_m = e^{-\beta E_m} / Spe^{-\beta H_i}$, где m - квантовое число состояния, изображаемого этой линией. По повторяющимся индексам проводится суммирование, а для получения G_C^n необходимо провести обратное преобразование Лапласа от переменной p к β и умножить результат на Z^0 / Z , $Z_0 = Spe^{-\beta H_0}$.

В качестве иллюстрации правил соответствия рассмотрим график, изображенный на рисунке 5. Ему отвечает аналитическое выражение

$$\delta \tilde{G}_{C}^{2} = \frac{Z_{0}}{Z} \sum \frac{[n_{m} \gamma S_{mm_{1}}^{i} \gamma S_{m_{1}m_{2}}^{i} (F_{qv}^{i})_{m_{2}m}][n_{m_{3}} \gamma S_{m_{3}m_{4}}^{i} (F_{qv}^{j})_{m_{4}m_{3}}]}{p(p + \omega_{m_{2}m} + \omega_{m_{4}m_{3}})(s_{1} + i\omega_{m_{2}m_{1}} + i\omega_{m_{2}m_{1}})(s_{1} + s_{2} + i\omega_{m_{2}m_{1}})}$$

$$\left\{\frac{(1 + n_{qv})e^{iqr_{ij}}}{p + \omega_{m_{4}m_{3}} + \omega_{q}} + \frac{n_{qv}e^{-iqr_{ij}}}{p + \omega_{m_{4}m_{3}} - \omega_{q}}\right\}e^{(s_{1} + s_{2})t}.$$
(2.23)



Рис. 5. Графическое изображение аналитического выражения (2.23).

После небольшой модификации правил соответствия, описанной после правил (А), можно непосредственно из графиков получить величину ΔB .

Будем говорить, что в графике имеется несвязанная часть типа вакуумной петли, если она содержит группу вершин, связанных линиями только друг с другом. Таков, например, график, изображенный на рисунке 6.

Можно не учитывать графики с несвязанной частью, хотя бы одна из вершин которой находится на горизонтальной части, поскольку всегда можно построить два таких графика, отличающихся знаком. Таковы графики на рисунке 7.



Рис. 6. График с несвязанными частями.

Эти графики являются частным случаем графиков с «правым возвратом» (ср. с [17]), содержащих вершины или клеммы, которые связаны линиями только с точками, расположенными левее их.



Рис. 7. Графики, отличающиеся такими несвязанными частями, взаимно сокращаются.

Очевидно, сумма таких графиков обращается в нуль. Однако, в отличие от случая электронной системы нельзя утверждать, что в самом общем случае сумма вкладов всевозможных несвязанных частей, добавляемых в график, сократится с множителем Z_0/Z в выражении $\Delta_k B$. Это обусловлено тем, что при суммировании по номерам спинов, относящимся к различным спиновым циклам (а в диаграммах с несвязанными частями такие циклы обязательно имеются), необходимо учитывать, что номера эти совпадать не могут. Например, в равенстве (2.23) $i \neq j$; в случае i = j мы получаем диаграмму с одним спиновым циклом.

2.2. Вывод кинетических уравнений для матрицы плотности спиновой системы

В данном разделе мы выведем кинетическое уравнение для матрицы спиновой системы, учитывая лишь плотности спин-решеточное взаимодействие. Это приближение справедливо в случае сильно разбавленных парамагнетиков, когда в качестве спиновой системы выступает отдельный парамагнитный центр (ион, группа ионов и т.п.). На языке диаграммной техники это означает, что рассматриваются лишь графики с одним спиновым циклом. Впрочем, вместо сильного разбавления достаточно наложить более общее условие $|V_{ss}| \ll |V_{sl}|$, где V_{ss} - спин-спиновое взаимодействие, а V_{sl} - спинрешеточное. Наконец, при больших спин-спиновых взаимодействиях можно включить их в H_0 , и графически мы опять будем иметь дело с единым циклом для всей спиновой системы, в вершинах которого имеют место акты обмена энергией с решеткой. Энергетический спектр такой «большой» спиновой системы практически непрерывен в отличие от случая, когда спин-спиновыми взаимодействиями просто пренебрегают.

Запишем поправку к величине В, вычисленную ранее, в следующем виде:

$$\Delta B(t) = Sp(\Delta \sigma \hat{B}) = \sum_{m,n} \sum_{C} \Delta \tau_{nm} B_{mn} + c.c. \qquad (2.24)$$

где $\Delta \sigma$ - поправка к равновесной матрице плотности спиновой системы, а $\sum_{C} \Delta \tau_{nm}$ - часть суммы графиков, определяющих $\Delta B(t)$, без клеммы *t* (которой в соответствии с правилами отвечает только фактор B_{mn}). Из равенства (2.24) вытекает соотношение

$$\Delta \sigma = \Delta \sigma' + \Delta \sigma'^{+}, \Delta \sigma'_{nm} = \sum_{C} \Delta \tau_{nm}, \qquad (2.25)$$

составляющее основу для графического вычисления матрицы плотности спиновой системы σ.

Бесконечная сумма графиков с произвольным числом клемм, которая определяет $\Delta \sigma'$, может быть разбита на две части, как показано на рисунке 8, и получающееся равенство является точным интегральным уравнением для Δσ'. Штрихованным прямоугольником на рисунке изображена вся рассматриваемая бесконечная сумма. Первое слагаемое в правой части этого диаграммного представляет собой сумму графиков без равенства неприводимых горизонтальных частей. Нештрихованный прямоугольник во втором слагаемом соответствует сумме всевозможных неприводимых горизонтальных частей. Неприводимой горизонтальной частью мы называем, следуя Константинову и Перелю [17], часть графика, ограниченную двумя вертикальными свободными сечениями и не содержащую внутри себя других таких сечений. Сечения называются свободными, если через них проходят лишь две спиновые линии. Множители, соответствующие граничным сечениям, В аналитическое выражение неприводимой части графика не включаются.

Для получения дифференциальной формы кинетического уравнения целесообразно в интегральном уравнении сравнить члены одинакового порядка по внешнему возмущению.

44



Рис. 8. Диаграммное кинетическое уравнение в линейном по внешнему переменному полю приближении.

В линейном приближении $\Delta_1 \sigma'$ определяется таким же диаграммным уравнением, как на рисунке 8, если условиться рассматривать только графики с одной клеммой. Обобщенное кинетическое уравнение в этом приближении было получено Константиновым и Перелем [17]. Диаграммные уравнения во втором и третьем порядках изображены на рисунке 9, и из этого рисунка ясен способ получения уравнения в любом порядке по *H*'.



Рис. 9. Диаграммные кинетические уравнения во втором и третьем порядках.

В аналитическом виде уравнение для фурье-образа поправки $\Delta_1 \sigma'$ записывается следующим образом ($s = i\omega + \varepsilon$):

$$\Delta_1 \sigma'_{nm}(\omega) = \frac{R^1_{nm}(\omega)}{s + i\omega_{nm}} + \sum_{l,k} \frac{\Delta_1 \sigma'_{lk}(\omega) \Gamma^0_{lk,nm}(\omega)}{s + i\omega_{nm}}.$$
 (2.26)

Здесь величина $R_{nm}^1(\omega)e^{st}$ соответствует сумме графиков с одной клеммой и без неприводимых горизонтальных частей, $\Gamma_{lk,nm}^0$ - сумме неприводимых

горизонтальных частей без клемм. Умножая обе части равенства (2.26) на $(s+i\omega_{nm})e^{st}$ и интегрируя по частоте, получим интегро-дифференциальное уравнение

$$\frac{d\Delta_1 \sigma'_{nm}}{dt} + i[H_S, \Delta_1 \sigma']_{nm} = R^1_{nm}(t) + \int \sum_{lk} \Delta_1 \sigma'_{lk}(\omega) \Gamma^0_{lk, nm}(\omega) e^{st} d\omega, \quad (2.27)$$

где посредством *H_S* обозначен эффективный гамильтониан парамагнитного иона. Аналогично записываются уравнения в следующих приближениях. Во втором приближении, например, из рисунка 9 получаем такое уравнение:

$$\Delta_{2}\sigma_{nm}'(\omega_{1},\omega_{2}) = \frac{R_{nm}^{2}(\omega_{1},\omega_{2})}{s_{1}+s_{2}+i\omega_{nm}} + \sum_{lk} \frac{\Delta_{2}\sigma_{lk}'(\omega_{1},\omega_{2})\Gamma_{lk,nm}^{0}(\omega_{1}+\omega_{2})}{s_{1}+s_{2}+i\omega_{nm}} + \sum_{lk} \frac{\Delta_{1}\sigma_{lk}'(\omega_{2})\Gamma_{lk,nm}^{0}(\omega_{1},\omega_{2})}{s_{1}+s_{2}+i\omega_{nm}},$$
(2.28)

или, после интегрирования по частотам,

$$\frac{d\Delta_2 \sigma'_{nm}}{dt} + i[H_S, \Delta_2 \sigma']_{nm} = R_{nm}^2(t) + \sum_{lk} \int \Delta_2 \sigma'_{lk}(\omega_1, \omega_2) \Gamma^0_{lk,nm}(\omega_1 + \omega_2) e^{(s_1 + s_2)t} d\omega_1 d\omega_2 + \qquad (2.29)$$

$$\sum_{lk} \int \Delta_1 \sigma'_{lk}(\omega_2) \Gamma^1_{lk,nm}(\omega_1, \omega_2) e^{(s_1 + s_2)t} d\omega_1 d\omega_2.$$

Заметим, что частоты $s_1, s_2, ..., s_k$ в знаменателях выражений для величин $\Delta_k \sigma'$ согласно правилам соответствия содержатся лишь в таких комбинациях:

$$\begin{split} s_k &= \Omega_k \ (\equiv \varepsilon + i\omega_k), \quad s_k + s_{k-1} = \Omega_{k-1}, \ \dots, \\ s_k + s_{k-1} + \dots + s_2 + s_1 = \Omega_1 (\equiv \varepsilon + i\omega_1), \end{split}$$

так что целесообразно при интегрировании по частотам сделать соответствующую замену переменных. Запишем в этих переменных уравнение для $\Delta_k \sigma'(s_1,...,s_k)$ (опущен множитель $\exp(\Omega_1 t)$):

$$(\Omega_{1} + i\omega_{nm})\Delta_{k}\sigma'_{nm}(\Omega_{1},...,\Omega_{k}) = R^{k}_{nm}(\Omega_{1},...,\Omega_{k}) + \sum_{pr} \{\Delta_{k}\sigma'_{pr}(\Omega_{1},...,\Omega_{k})\Gamma^{0}_{pr,nm}(\Omega_{1}) + \Delta_{k-1}\sigma'_{pr}(\Omega_{2},...,\Omega_{k})\Gamma^{1}_{pr,nm}(\Omega_{1},\Omega_{2}) + \Delta_{k-2}\sigma'_{pr}(\Omega_{3},...,\Omega_{k})\Gamma^{2}_{pr,nm}(\Omega_{1},\Omega_{2},\Omega_{3}) + ... + \Delta_{1}\sigma'_{pr}(\Omega_{k})\Gamma^{k-1}_{pr,nm}(\Omega_{1},...,\Omega_{k})\}.$$
(2.30)

Здесь через R_{nm}^{k} обозначена сумма графиков с k клеммами и без неприводимых горизонтальных частей, $\Gamma_{pr,nm}^{i}(\Omega_{1},...,\Omega_{i+1})$ - сумма неприводимых горизонтальных частей с i клеммами. Очевидно, интеграл от $\Delta_{k}\sigma'(\Omega_{1},...,\Omega_{k})$ по $\omega_{2},...,\omega_{k}$, который мы обозначим через $\Delta_{k}\sigma'(\Omega_{1})$, является фурье-образом для $\Delta_{k}\sigma'(t)$. Поэтому после интегрирования по частотам получим вместо (2.30) уравнение:

$$\frac{d\Delta_k \sigma'_{nm}}{dt} + i[H_S, \Delta_k \sigma']_{nm} = R^k_{nm}(t) + \sum_{pr} \left\{ \int \Delta_k \sigma'_{pr}(\Omega_1) \Gamma^0_{pr,nm}(\Omega_1) e^{\Omega_1 t} d\omega_1 + \int \int \Delta_{k-1} \sigma'_{pr}(\Omega_2) \Gamma^1_{pr,nm}(\Omega_1, \Omega_2) e^{\Omega_1 t} d\omega_1 d\omega_2 + \dots + \int \dots \int \Delta_1 \sigma'_{pr}(\Omega_k) \Gamma^{k-1}_{pr,nm}(\Omega_1, \dots, \Omega_k) e^{\Omega_1 t} d\omega_1 \dots d\omega_k \right\}.$$
(2.31)

Наконец, суммирование всех этих уравнений приводит к следующему результату:

$$\frac{d\Delta\sigma'_{nm}}{dt} + i[H_S, \Delta\sigma']_{nm} = R_{nm}(t) + \sum_{pr} \left\{ \int \Delta\sigma'_{pr}(\Omega_1) \Gamma^0_{pr,nm}(\Omega_1) e^{\Omega_1 t} d\omega_1 + \int \int \Delta\sigma'_{pr}(\Omega_2) \Gamma^1_{pr,nm}(\Omega_1, \Omega_2) e^{\Omega_1 t} d\omega_1 d\omega_2 + \dots + \int \dots \int \Delta\sigma'_{pr}(\Omega_k) \Gamma^{k-1}_{pr,nm}(\Omega_1, \dots, \Omega_k) e^{\Omega_1 t} d\omega_1 \dots d\omega_k + \dots \right\}.$$
(2.32)

Здесь

$$\Delta \sigma' = \sum_{k=1}^{\infty} \Delta_k \sigma', \quad R(t) = \sum R^k(t).$$

Вводя еще обозначение

$$\Gamma_{pr,nm}(\Omega) = \Gamma_{pr,nm}^{0}(\Omega) + \int \Gamma_{pr,nm}^{1}(\Omega_{1},\Omega)e^{(\Omega_{1}-\Omega)t}d\omega_{1} +$$

$$+ \iint \Gamma_{pr,nm}^{2}(\Omega_{1},\Omega_{2},\Omega)e^{(\Omega_{1}-\Omega)t}d\omega_{1}d\omega_{2} + \dots$$

$$\dots + \int \dots \int \Gamma_{pr,nm}^{k}(\Omega_{1},\dots,\Omega_{k},\Omega)e^{(\Omega_{1}-\Omega)t}d\omega_{1}\dots d\omega_{k} + \dots,$$
(2.33)

можно переписать уравнение (2.32) в компактной форме:

$$\frac{d\Delta\sigma'_{nm}}{dt} + i[H_S, \Delta\sigma']_{nm} = R_{nm}(t) + \sum_{lk} \int \Delta\sigma'_{lk}(\Omega) \Gamma_{lk,nm}(\Omega) e^{\Omega t} d\omega. \quad (2.34)$$

Чтобы написать уравнение для матрицы плотности $\sigma = \sigma' + {\sigma'}^+$, обратим внимание на то, что имеет место соотношение

$$\Gamma_{kl,mn}^{*}(\Omega^{*}) = \Gamma_{lk,nm}(\Omega), \qquad (2.35)$$

являющееся следствием равенств

$$\Gamma_{pl,mn}^{k*}(\Omega_1^*,\dots,\Omega_k^*,\Omega^*) = \Gamma_{lp,nm}^k(\Omega_1,\dots,\Omega_k,\Omega).$$
(2.36)

Последние легко вывести путем сравнения диаграмм, получающихся друг из друга переносом всех точек с верхней горизонтальной части на нижнюю и наоборот. Две такие диаграммы изображены на рисунке 10.



Рис. 10. Перенос точек (клемм и вершин) между верхней и нижней частями контура интегрирования.

Учитывая еще, что $\Delta \sigma'^+(\Omega) = [\Delta \sigma'(\Omega^*)]^+$, получим следующее уравнение в операторной форме:

$$\frac{d\Delta\sigma}{dt} + i[H_S, \Delta\sigma] = R + R^+ + \int \Delta\sigma(\Omega)\hat{\Gamma}(\Omega)e^{\Omega t}d\omega, \qquad (2.37)$$

где $\hat{\Gamma}$ - супероператор, действующий в пространстве спиновых операторов, так что, например,

$$(\sigma \hat{\Gamma})_{mn} = \sum_{lk} \Gamma_{lk,mn} \,. \tag{2.38}$$

Выделим теперь вклад в Г и *R* диаграмм, несодержащих вершин (см. рисунок 11):

$$\delta \Gamma_{pk,nm} = i \delta_{pn} H'_{km}(t) - i \delta_{km} H'_{np}, \qquad (2.39)$$

$$\delta R_{nm} = iH'_{nm}(t)n_n = i[\sigma_{00}H'(t)]_{nm}, \qquad (2.40)$$

так что уравнение (2.37) переписывается в виде [19]:

$$\frac{d\Delta\sigma}{dt} + i[H_S + H'(t), \Delta\sigma] = -i[H'(t), \sigma_{00}] + R_V + \int \Delta\sigma(\Omega)\hat{\Gamma}_V(\Omega)e^{\Omega t}d\omega,$$
(2.41)

где R_V и Γ_V обозначают суммы соответствующих диаграмм, содержащих возмущение V.



Рис. 11. Диаграммы без вершин.

Матрица плотности спиновой системы (за вычетом ее равновесной части) связана с полной матрицей плотности *р* очевидным соотношением

$$\Delta \sigma = Sp_l(\rho - \rho_0), \qquad (2.42)$$

где след вычисляется по решеточным переменным. Поэтому уравнение (2.41) можно рассматривать как результат усреднения уравнения (2.2) по решетке, так что правая часть (2.41) есть не что иное как $-iSp_l \{ [H'(t), \rho_0] + [V, \rho - \rho_0] \}$.

Точное уравнение (2.41) может быть существенно упрощено при некоторых предположениях о характере рассматриваемых систем. Пусть, например, типичное время корреляции τ_c для решетки настолько короткое, что в течение этого времени спиновая система не претерпевает заметных изменений [15]. Это условие можно записать в виде неравенств:

$$|\gamma h|, T_1^{-1}, T_2^{-1} << \omega_c \equiv \tau_c^{-1},$$
 (2.43)

поскольку $|\gamma h|\Delta t$ служит мерой относительного изменения матрицы плотности за время Δt вследствие внешнего возмущения, время T_2 характеризует скорость установления равновесия в спиновой системе, а T_1 - время спин-решеточной релаксации. Нарушение корреляции решеточных переменных может быть обусловлено ангармонизмом решетки, взаимодействием с дефектами, границами кристалла. Формально мы можем ввести величину τ_c в схему вычислений через рассматриваемые нами решеточные корреляторы:

$$\langle (a_{q_V}^+)_{z_1} (a_{q_V})_{z_2} \rangle = n_{q_V} \exp[i\omega_q (z_1 - z_2) - \omega_c | z_1 - z_2 |].$$
 (2.44)

На графиках это сводится к тому, что в знаменателях, соответствующих сечениям, каждое слагаемое $\pm i\omega_q$ будет дополняться еще вещественной частью ω_c . Тогда в соответствии с условием (2.43) в выражении (2.33) для $\Gamma_{pr,nm}$ (Ω) можно ограничиться первым слагаемым, поскольку, например, второе слагаемое по сравнению с первым будет содержать фактор, не превышающий по модулю $|\gamma h|\tau_c$. Перепишем теперь интегральную часть уравнения (2.41) в виде:

$$\frac{1}{2\pi} \int \Delta \sigma(t-t') \hat{\Gamma}_V^0(t') dt', \qquad (2.45)$$

где $\hat{\Gamma}_{V}^{0}(t)$ - фурье-образ $\hat{\Gamma}_{V}^{0}(\Omega)$, пропорциональный решеточному коррелятору во втором по V приближении или свертке таких корреляторов, временные аргументы которых сдвинуты на t', в более высоких приближениях. Во всяком случае, $\hat{\Gamma}_{V}^{0}(t')$ быстро убывает с ростом |t'|, и подинтегральная функция в (2.45) заметно отлична от нуля лишь при $t' \leq \tau_{c}$. При таких временах в соответствии с нашим предположением возмущение не успевает заметно изменить матрицу плотности, так что

$$\Delta\sigma(t-t') = e^{iH_S t'}\sigma(t)e^{-iH_S t'}.$$
(2.46)

Следовательно:

$$\int \Delta \sigma_{lk}(\Omega) \Gamma^0_{lk,nm}(\Omega) e^{\Omega t} d\omega \approx \Delta \sigma_{lk}(t) \Gamma^0_{lk,nm}(\omega_{kl}).$$
(2.47)

Наконец, в высокотемпературном приближении ($|V| \ll k_B T$) можно пренебречь величиной R_V , и мы приходим к дифференциальному уравнению для матрицы плотности σ :

$$\frac{d\sigma}{dt} + i[H_S + H'(t), \sigma] = \sum_{lk} [\sigma(t) - \sigma_0]_{lk} \hat{\Gamma}^0_{lk;}(\omega_{kl}).$$
(2.48)

Уравнение это аналогично кинетическому уравнению Вангснесса и Блоха, но релаксационный член его не ограничен вторым приближением по спинфононному взаимодействию.

Если внешнее поле h(t) выключается при t = 0 (и наблюдается последующий процесс установления равновесия в системе), то функция $h(\omega)$ оказывается аналитичной в верхней полуплоскости, и в разложении (2.33) опять остается лишь первое слагаемое, поскольку полюса всех функций $\Gamma_{kj,nm}{}^{i}(\omega)$ располагаются в нижней полуплоскости комплексных переменных ω , и интегралы от них по частотам при t > 0 равны нулю. Поэтому уравнение (2.42) при t > 0 можно записать в виде ($|V| \ll k_BT$):

$$\frac{d\sigma}{dt} + i[H_S,\sigma] = \int \Delta \sigma(\Omega) \hat{\Gamma}^0(\Omega) e^{\Omega t} d\omega.$$
(2.49)

Это уравнение при условии $\tau_c \ll T_1$, T_2 опять сводится к дифференциальному уравнению типа (2.48).

2.3. Кинетические уравнения для населенностей с учетом многофононных релаксационных процессов

При выводе квантовых кинетических уравнений (2.48), (2.49) не делалось никаких предположений об энергетическом спектре спиновой системы, и их можно применять к системам как с дискретным, так и с непрерывным спектрами. Для систем с дискретным спектром энергии возможны дальнейшие упрощения этих уравнений.

Пусть невозмущенный спектр системы состоит из групп близких по энергии состояний $\{m\} = (m, m', ...)$ с энергией $\sim E_m, \{k\} = (k, k', ...)$ с энергией $\sim E_k$ и т.д., причем интервалы $\hbar \omega_{km}$ между группами намного превышают величины $\Gamma^0_{lk.nm}$, являющиеся мерой уширения и сдвигов отдельных уровней энергии спиновой системы за счет спин-фононного взаимодействия, и, кроме того, ω_{km} заметно превышают частоты переменного внешнего поля. Это могут быть, например, группы крамерсовых дублетов, на которые распадается основной мультиплет парамагнитного иона в кристаллическом поле. Тогда в разложении Vможно пренебречь $\Delta \sigma_{nm}$ по возмущению членами, содержащими неприводимые части $\Gamma^0_{lk,nm}$ с $|\omega_{lk} - \omega_{nm}| >> |\Gamma^0|$, поскольку добавление такой части в график эквивалентно появлению множителя порядка

$$\frac{|\Gamma^{0}|}{(s+i\omega_{nm})(s+i\omega_{lk})} = \frac{|\Gamma^{0}|}{i(\omega_{lk}-\omega_{nm})} \left(\frac{1}{s+i\omega_{nm}} - \frac{1}{s+i\omega_{lk}}\right)$$
(2.50)

вместо множителя $(s+i\omega_{nm})^{-1}$. Исключением представляется возмущение гармоническим внешним полем с частотой $\omega \approx \omega_{kl}$, но в этом случае наиболее существенное изменение претерпевает элемент σ_{kl} матрицы плотности. В результате выпадают недиагональные матричные элементы σ_{mk} между состояниями из различных групп, и уравнение для матрицы плотности распадается в систему связанных уравнений для каждой группы состояний:

52

$$\frac{d\sigma_{mm'}}{dt} + i[H_S + H'(t), \sigma]_{mm'} = \sum_{m''m'''} \Delta\sigma_{m''m'''} \Gamma^0_{m''m''',mm'} + \sum_{kk'} \Delta\sigma_{kk'} \Gamma^0_{kk',mm'},$$
(2.51)

где $\Delta \sigma = \sigma(t) - \sigma_0$, $\{k\} \neq \{m\}$. Аналогичные связанные уравнения для матриц плотности различных спинов используются при исследовании систем нескольких взаимодействующих между собой спинов (см. [22]).

Еще больше система упрощается, если и внутри групп близких по энергии состояний расщепления все же существенно превышают $|\Gamma^0|$. Рассмотрим, например, задачу о релаксации спиновой системы с невырожденными уровнями энергии после выключения внешнего возмущения. В этом случае получаем замкнутую систему уравнений для диагональных элементов матрицы плотности – уравнения баланса:

$$\frac{d\sigma_{nn}}{dt} = \sum_{m} (\sigma - \sigma_0)_{mm} \Gamma^0_{mm,nn}(0). \qquad (2.52)$$

В низшем по гамильтониану V приближении при $m \neq n \Gamma^0_{mm,nn}(0)$ представляет собой вероятность однофононного перехода с уровня *m* на уровень *n* (см. рисунок 12), а - $\Gamma^0_{nn,nn}(0)$ (рисунок 13), – сумму вероятностей переходов с уровня *n* на все другие (в дальнейшем индекс 0 при Г будем опускать). Перейдем к исследованию многофононных процессов.



Рис. 12. Графическое изображение релаксационных параметров Г_{*mm,nn*} во втором порядке по взаимодействию спинов с решеткой.



Рис. 13. Графическое изображение релаксационных параметров Г_{*nn*,*nn*} во втором порядке по взаимодействию спинов с решеткой.

Рассмотрим сначала слагаемые $\Gamma_{mm,nn}$ четвертого порядка по спин-фононному взаимодействию. 56 слагаемых этого порядка получаются из диаграмм рисунка 14, если на них указать все возможные направления фононных линий (для простоты на диаграммах нанесены лишь спиновые и фононные линии). Остальные слагаемые получаются из предыдущих путем перехода к комплексно сопряженным выражениям ввиду соотношения (2.35).

Для диаграмм 3 – 14 на рисунке 14 при любом расположении промежуточных уровней k, l характерны вклады порядка δ .Г/ ω или меньше, где δ , Γ - соответственно величины порядка сдвига и ширины уровней, обусловленных однофононными процессами, а ω - порядка интервала между уровнями m, n и промежуточными уровнями. Эти диаграммы частично учитывают влияние уширения уровней m, n на ход однофононного релаксационного перехода между ними. Сейчас мы ограничимся изучением диаграмм типа 1, 2. В аналитической форме суммарный вклад этих диаграмм записывается так:

$$\Delta\Gamma_{mm,nn}(0) = \sum F_{mk} F_{kn} F_{nl} F_{lm} \frac{\left(n'_{q'} \mp \frac{1}{2}\right) \left(n'_{q} \mp \frac{1}{2}\right)}{(\varepsilon + i\omega_{mk} \pm i\omega_{q})(\varepsilon + i\omega_{mn} \pm i\omega_{q} \pm i\omega_{q'})} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon + i\omega_{ln} \pm i\omega_{q'}} + \frac{1}{\varepsilon + i\omega_{ln} \pm i\omega_{q}}\right) + c.c.$$

$$(2.53)$$



Рис. 14. Релаксационные параметры, соответствующие двухфононным процессам.

Здесь $n'_q = n_q + (1/2)$. Если промежуточные уровни отделены от уровней *m*, *n* интервалами, много большими частоты Дебая, то это выражение сводится к вероятности обычного двухфононного перехода с уровня *m* на уровень *n* с излучением (поглощением) двух фононов или излучением одного и поглощением другого фонона.

Пусть теперь частота перехода на промежуточный уровень k лежит в пределах фононного спектра. Тогда вклад диаграммы 1 при $\varepsilon \rightarrow 0$ оказывается расходящейся величиной. Эта расходимость устраняется, если учесть еще вклад диаграмм более высокого порядка типа изображенных на рисунке 15, то есть, фактически принять во внимание сдвиг и ширину промежуточного уровня, обусловленные спин-фононным взаимодействием.



Рис. 15. Многофононные релаксационные процессы.

В результате такого частичного суммирования вместо знаменателя ($\epsilon + i\omega_{mk} \pm i\omega_q$) в равенстве (2.53) получим

$$(\varepsilon + i\omega_{mk} \pm i\omega_q + \Gamma_{mk}),$$

где

$$\Gamma_{mk} = \sum_{q''l} \left(\frac{|F_{kl}^{q''}|^2 (n_{q''}' \mp \frac{1}{2})}{\varepsilon + i\omega_{ml} \pm i\omega_q \pm i\omega_{q''}} + \frac{|F_{ml}^{q''}|^2 (n_{q''}' \mp \frac{1}{2})}{\varepsilon + i\omega_{lk} \pm i\omega_q \mp i\omega_{q''}} \right).$$
(2.54)

Аналогичное изменение претерпевают и знаменатели $\varepsilon + i\omega_{kn} \pm i\omega_{q'}$, $\varepsilon + i\omega_{mn} \pm i\omega_{q'}$, и выражение (2.52) принимает следующий вид:

$$\Delta\Gamma_{mm,nn} = \frac{|F_{mk}^{q}|^{2}|F_{nk}^{q'}|^{2}(n'_{q} \mp \frac{1}{2})(n'_{q'} \mp \frac{1}{2})}{(\varepsilon + i\omega'_{mn} \pm i\omega_{q} \pm i\omega_{q'} + \Gamma_{mn})(\varepsilon + i\omega'_{mk} \pm i\omega_{q} + \Gamma_{mk})(\varepsilon + i\omega'_{kn} \pm i\omega_{q'} + \Gamma_{kn})}$$
(2.55)

Здесь $\omega'_{mk} = \omega_{mk} + \delta_{mk}$, через δ_{mk} обозначена мнимая часть Γ_{mk} , а для реальной ее части сохранено старое обозначение Γ_{mk} . От суммирования по волновым векторам фононов перейдем к интегрированию, а область интегрирования по частотам разобьем на

две части, причем первая часть содержит частоты ω_q, ω_q, одновременно удовлетворяющие условиям

$$|\omega'_{mk} \pm \omega_q| < \Delta, \ |\omega'_{kn} \pm \omega_q| < \Delta,$$

где Δ - некоторая фиксированная частота. Для оценки вклада этой части интеграла в ΔГ_{*mm*,*nn*} введем обозначения

$$\omega'_{mk} \pm \omega_{qs} = \omega, \quad \omega'_{kn} \pm \omega_{q's'} = \omega',$$

$$\left(\frac{V}{2\pi^3}\right)^2 \sum \iint |F_{mk}^q|^2 |F_{nk}^{q'}|^2 (n'_q \mp \frac{1}{2})(n'_{q'} \mp \frac{1}{2}) \frac{q^2 {q'}^2}{v_s^5 v_{s'}^5} d\Omega d\Omega' = A(\omega, \omega').$$
(2.56)

В этой формуле V – объем кристалла, и суммирование проводится по поляризациям s и s'акустических волн, v_s и $v_{s'}$ – соответствующие скорости звука, $V_s = \omega_{qs}/q$. Тогда

$$\Delta\Gamma'_{mm,nn} = \int_{-\Delta-\Delta}^{\Delta} \int_{-\Delta-\Delta}^{\Delta} d\omega d\omega' A(\omega, \omega') \left\{ \frac{(\Gamma_{mn} + \Gamma_{mk} + \Gamma_{kn})(\Gamma_{mn} + \Gamma_{mk} - \Gamma_{kn})(\Gamma_{mn} + \Gamma_{kn} - \Gamma_{mk})}{[(\omega + \omega')^2 + \Gamma_{mn}^2](\omega^2 + \Gamma_{mk}^2)(\omega'^2 + \Gamma_{kn}^2)} + \frac{\Gamma_{mn} - \Gamma_{kn} + \Gamma_{mk}}{[(\omega + \omega')^2 + \Gamma_{mn}^2](\omega'^2 + \Gamma_{kn}^2)} - \frac{\Gamma_{mn} + \Gamma_{mk} + \Gamma_{kn}}{(\omega^2 + \Gamma_{mk}^2)(\omega'^2 + \Gamma_{kn}^2)} \right\}.$$

$$(2.57)$$

Применяя теорему о среднем, можно переписать это выражение в виде:

$$\Delta\Gamma'_{mm,nn} = A(\omega_{1},\omega'_{1})\{(\Gamma_{mn} + \Gamma_{mk} + \Gamma_{kn})(\Gamma_{mn} + \Gamma_{mk} - \Gamma_{kn})(\Gamma_{mn} - \Gamma_{mk} + \Gamma_{kn}) \times \left[\frac{\pi^{2}}{\Gamma_{mn}\Gamma_{mk}\Gamma_{kn}(\Gamma_{mn} + \Gamma_{mk} + \Gamma_{kn})} + R_{1}\right] + (\Gamma_{mn} - \Gamma_{mk} + \Gamma_{kn})\left(\frac{\pi^{2}}{\Gamma_{mn}\Gamma_{mk}} + R_{2}\right) + (\Gamma_{mn} + \Gamma_{mk} - \Gamma_{kn})\left(\frac{\pi^{2}}{\Gamma_{mn}\Gamma_{kn}} + R_{3}\right)\} - A(\omega_{2},\omega'_{2})(\Gamma_{mn} + \Gamma_{mk} + \Gamma_{kn})\left(\frac{\pi^{2}}{\Gamma_{mk}\Gamma_{kn}} + R_{4}\right),$$

$$(2.58)$$

где $R_1, ..., R_4$ - величины, которые по порядку можно оценить как $(\Delta \cdot \Gamma^3)^{-1}$, $(\Delta \cdot \Gamma)^{-1}$, а частоты ω_1 , ω'_1 , ω_2 , ω'_2 лежат в пределах от - Δ до + Δ . После небольших упрощений получим следующее выражение:

$$\Delta \Gamma'_{mm,nn} = \pi^2 \frac{\Gamma_{mn} + \Gamma_{mk} + \Gamma_{kn}}{\Gamma_{mk} \Gamma_{kn}} [A(\omega_1, \omega'_1) - A(\omega_2, \omega'_2)] + \pi^2 [R_5 A(\omega_1, \omega'_1) - R_6 A(\omega_2, \omega'_2)],$$
(2.59)

где R_5 и R_6 - величины порядка Δ^{-1} . Заметим теперь, что величина $A(\omega, \omega')$ составлена из двух множителей, приблизительно совпадающих с вероятностями однофононных переходов между уровнями m(n) и k. Поэтому $A \sim \Gamma_{mk}\Gamma_{kn}$,

$$A(\omega_1,\omega_1') - A(\omega_2,\omega_2') \approx \Gamma_{mk}\Gamma_{kn}\left(\frac{\Delta}{\omega_{mk}} + \frac{\Delta}{k_BT}\right),$$

и окончательно получаем

$$\Delta \Gamma'_{mm,nn} \approx \Gamma \left(\frac{\Delta}{\omega} + \frac{\Delta}{k_B T} + \frac{\Gamma}{\Delta} \right).$$
 (2.60)

Во вторую часть интеграла диаграммы типа изображенных на рисунке 15 не вносят дополнительных особенностей, поэтому вычисления можно проводить в пределе Γ_{mn} , Γ_{mk} , $\Gamma_{kn} \rightarrow 0$.



Рис. 16. Образец трехфононного релаксационного процесса.

При уточнении расчета нужно иметь в виду, что диаграммы типа изображенных на рисунке 16 дают вклады того же порядка величины, что и диаграммы рисунка 15, и их нужно учитывать одновременно. В результате оказывается, что эта часть ΔГ_{*mm*,*nn*} состоит из слагаемых меньших, чем δ·Γ/Δ, и

слагаемого

$$\Delta\Gamma_{mm,nn}^{\prime\prime} = \frac{V^2}{(2\pi)^5} \sum \int \frac{|F_{mk}^q|^2 |F_{nk}^{q'}|^2 (n'_q \mp \frac{1}{2})(n'_{q'} \mp \frac{1}{2})q^2 q'^2}{(\omega_{mk} \pm \omega_q)^2 v_s v_{s'}} d\Omega d\Omega' d\omega_q,$$
(2.61)

где суммирование проводится по поляризациям, а $\omega_{q'} \pm \omega_q = \pm \omega_{nm}$. Это выражение представляет собой не что иное, как вычисленную по обычной теории возмущений вероятность рамановского релаксационного процесса, но при интегрировании по частоте отброшен интервал 2 Δ около возможной особой точки $\pm \omega$, тот самый интервал, который приводит к вкладу в вероятность типа

$$w_{mn}^{(2)} = \sum_{k} \frac{1}{\gamma_k} w_{kn}^{(1)} w_{mk}^{(1)}, \qquad (2.62)$$

где γ_k - сумма вероятностей всех однофононных переходов с уровня k [23,24]. Интегрирование по направлениям распространения фононов обозначено символами Ω и Ω' .

Излагаемая теория строится в предположении достаточной малости спинфононного взаимодействия. При этом всегда найдется такой интервал Δ , что будут выполняться условия

$$\delta, \Gamma << \Delta << \omega, k_B T. \tag{2.63}$$

Таким многофононные образом, когда процессы начинают играть существенную роль в релаксации, основным их вкладом в релаксационный член уравнений для населенностей оказывается выражение вида (2.61). Можно поэтому сказать, что величина Г_{ттлп} в уравнении (2.52) не является полной вероятностью перехода между уровнями *т* и *n*, вычисленной по обычной теории возмущений. Вычисление Г_{*mm*,*nn*}, за исключением небольших поправок, можно проводить с помощью обычных формул теории возмущений, однако при вероятности рамановского процесса интеграл ПО вычислении частоте распространяется на весь частотный спектр фононов только в случае, если подинтегральное выражение не содержит особенностей; в противном случае из области интегрирования вырезается интервал частот порядка Δ около особой точки, причем Δ удовлетворяет условию (2.63)

К такому же заключению о вкладе частот вблизи особой точки можно было бы придти, учитывая конечность времени жизни фононов, то-есть, заменяя ε в формуле (2.55) на ω_c и используя условие (2.43).

2.4. Расчет скоростей релаксационных процессов по теории возмущений

Исследование релаксационных параметров в уравнениях баланса показало, таким образом, что эти параметры в общих чертах совпадают с вероятностями переходов в единицу времени, но при расчете комбинационных процессов в выражениях для вероятностей «вырезается» вклад резонансных

59

фононов. Для выяснения причин такого положения следует более тщательно проанализировать формулы квантовой теории переходов, обусловленных постоянным возмущением.

Сначала изложим основные формулы теории возмущений и обсудим условия их применимости, причем будем следовать формализму, развитому Гайтлером [25].

Пусть система в начальный момент времени t = 0 находится в состоянии Ψ_0 , тогда состояние его в момент t > 0 можно представить в виде $\Psi(t) = S(t)\Psi_0$, при этом оператор эволюции удовлетворяет уравнению Шредингера

$$i\hbar dS / dt = HS \tag{2.64}$$

с начальным условием S(0) = 1. Матричные элементы

$$b_N(t) = \left(\Psi_N(t), S(t)\Psi_0\right) = \langle N | \exp(\frac{i}{\hbar}H_0 t)S(t) | 0 \rangle$$

являются коэффициентами разложения функции $\Psi(t)$ в ряд по собственным функциям невозмущенного гамильтониана $\Psi_N(t)$, вычисление которых и составляет основную задачу теории возмущений. В дальнейшем будем считать Ψ_0 также стационарным состоянием невозмущенной системы.

Рассмотрим преобразование Лапласа оператора *S*:

$$S(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty+ia}^{\infty+ia} e^{-i\omega t} G(\omega) d\omega, \quad a > 0.$$
(2.65)

Подставляя это выражение в уравнение (2.64), получим

$$(\hbar\omega - H_0)G(\omega) = VG(\omega) + i\hbar |0\rangle < 0|.$$
(2.66)

В нулевом по *V* приближении отличен от нуля лишь матричный элемент *G*₀₀(ω). В первом приближении недиагональные элементы *G*_{N0} равны

$$G_{N0}(\omega) = V_{N0}G_{00}(\omega)/(\hbar\omega - E_N).$$

Целесообразно поэтому сразу выделить особенности, появляющиеся в низших приближениях, и ввести вместо $G(\omega)$ оператор $U(\omega)$, определенный следующим образом:

$$G(\omega) = (\hbar\omega - H_0)^{-1} U(\omega) G_{00}(\omega)$$
(2.67)

и подчиняющийся, согласно (2.66), уравнению

$$U(\omega) = V(\hbar\omega - H_0)^{-1}U(\omega) + i\hbar G_{00}^{-1}(\omega) |0\rangle < 0|.$$
(2.68)

Из определения (2.67) вытекает, что $U_{00}(\omega) = \hbar \omega - E_0$, а из уравнения (2.68) следует, что

$$i\hbar G_{00}^{-1} = \hbar\omega - E_0 + \frac{1}{2}i\hbar\Gamma(\omega),$$

где

$$\frac{1}{2}i\hbar\Gamma(\omega) = -\sum_{N} V_{0N} (\hbar\omega - E_{N})^{-1} U_{N0}(\omega).$$
(2.69)

Равенство (2.66) переписывается теперь в виде

$$S(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty+ia}^{\infty+ia} e^{-i\omega t} (\hbar\omega - H_0)^{-1} U(\omega) G_{00}(\omega) d\omega, \qquad (2.70)$$

или в матричных элементах:

$$b_N(t) = \frac{i\hbar}{2\pi} \int_{-\infty+ia}^{\infty+ia} \exp[i(\omega_N - \omega)t] \frac{U_{N0}(\omega)d\omega}{(\hbar\omega - E_N)(\hbar\omega - E_0 + \frac{1}{2}i\hbar\Gamma(\omega))}.$$
 (2.71)

Здесь $\hbar \omega_N = E_N$. Пренебрегая другими возможными особенностями функции $U_{N0}(\omega)$, которые могут появиться в высших приближениях, и зависимостью Г от ω , получаем для $b_N(t)$ ($N \neq 0$) выражение

$$b_N(t) = \frac{U_{N0}(E_0 + i\hbar\Gamma/2)\exp[i(\omega_N - \omega_0 + i\Gamma/2)t] - U_{N0}(E_N)}{E_N - E_0 + i\hbar\Gamma/2}.$$
 (2.72)

Отсюда для вероятности перехода в единицу времени в состояние N находим

$$w_{N0} = \frac{d}{dt} |b_N|^2 = -\frac{i}{\hbar} (E_N - E_0 + i\hbar\Gamma/2)^{-1} \{|U_{N0}(E_0 - i\hbar\Gamma/2)|^2 - U_{N0}(E_N)U_{N0}^*(E_0 - i\hbar\Gamma/2)\exp[-i(\omega_N - \omega_0 - i\hbar\Gamma/2)t]\} + c.c.$$
(2.73)

(с.с. – комплексно-сопряженное).

Вероятности перехода в единицу времени вычисляются обычно для промежутков времени много больших, чем обратные частоты переходов между атомными уровнями, и много меньших, чем времена жизни атомов на отдельных уровнях. Перейдем поэтому в (2.73) сначала к пределу Re $\Gamma \rightarrow 0$, а затем $t \rightarrow \infty$ и учтем, что

$$\lim_{t \to \infty} \frac{1}{x + i0} e^{-ixt} = -2\pi i \delta(x).$$

В результате получим

$$w_{N0} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| U_{N0}(E_N) \right|^2 \delta(E_N - E_0 - \Delta E), \qquad (2.74)$$

где $\Delta E = \hbar \operatorname{Im} \Gamma / 2$ - сдвиг уровня E_0 .

Таким образом, для вычисления вероятности перехода необходимо знать матричные элементы оператора U(E), которые находятся путем решения уравнения (2.68), и для матричных элементов получаем выражение

$$U_{N0}(E) = \langle N | V | 0 \rangle + \sum_{M \neq 0} \frac{\langle N | V | M \rangle U_{M0}(E)}{E - E_M}, \qquad (2.75)$$

причем значения комплексной переменной *Е* берутся в верхней полуплоскости.

Уязвимым пунктом в приведенном выводе формулы (2.74) является допущение об отсутствии полюсов матрицы $U(\omega)$. Фактически же при исследовании релаксационных процессов типа резонансной флюоресценции дело обстоит как раз не так. Представим оператор V суммой линейного и квадратичного по фононным операторам слагаемых ($V=H_1+H_2$). Процесс перехода спина из состояния *n* в состояние *k* с излучением фонона σ и поглощением фонона λ описывается матричным элементом $U_{k\lambda\sigma,n}$, который удовлетворяет уравнению типа (2.75):

$$U_{k\lambda\sigma,n}(E) = \langle k\lambda\sigma | H_2 | n \rangle + \sum_{m} \left(\frac{\langle k\lambda\sigma | H_1 | m\lambda\rangle U_{m\lambda,n}}{E - E_m + \hbar\omega_\lambda} + \frac{\langle k\lambda\sigma | H_1 | m\sigma\rangle U_{m\sigma,n}}{E - E_m - \hbar\omega_\sigma} \right),$$
(2.76)

а входящие сюда величины $U_{m\lambda,n}$ и $U_{m\sigma,n}$ определяются соотношениями

$$U_{m\lambda,n} = \langle m\lambda | H_1 | n \rangle + \sum_{p\sigma'} \frac{\langle m\lambda | H_1 | p\lambda\sigma' \rangle U_{p\lambda\sigma',n}}{E - E_p + \hbar\omega_\lambda \pm \hbar\omega_{\sigma'}}, \qquad (2.77)$$

$$U_{m\sigma,n} = \langle m\sigma | H_1 | n \rangle + \sum_{p\lambda'} \frac{\langle m\sigma | H_1 | p\sigma\lambda' \rangle U_{p\sigma\lambda',n}}{E - E_p - \hbar\omega_\sigma \pm \hbar\omega_{\lambda'}}.$$
 (2.78)

Для величин $U_{p\lambda\sigma',n}$, входящих в (2.77) и (2.78), справедливы уравнения, аналогичные (2.76).

Рассмотрим приближенное решение системы уравнений (2.76) – (2.78) для матрицы U, основываясь на малости возмущения V. Для расчета вероятности требуется знание $U_{k\lambda\sigma,n}(E)$ при $E = E_k - \hbar\omega_{\lambda} + \hbar\omega_{\sigma}$. При этом значении энергии выражение $E - E_m - \hbar\omega_{\sigma} = -\hbar(\omega_{mk} + \omega_{\lambda})$ отрицательно для всех возможных фононов λ и σ , т.е., последнее слагаемое в правой части (2.76) не обладает сингулярностью. Ограничимся поэтому для $U_{m\sigma,n}$ первым приближением:

$$U_{m\sigma,n} = \langle m\sigma | H_1 | n \rangle.$$

Для нахождения $U_{m\lambda,n}$ в (2.77) подставляем уравнения типа (2.76) и в получающемся выражении оставим лишь наиболее существенные члены. В результате имеем:

$$U_{m\lambda,n} = \langle m\lambda | H_1 | n \rangle - \frac{i\hbar}{2} \sum_{m'} \frac{\gamma_{mm'} U_{m'\lambda,n}}{E - E_{m'} + \hbar \omega_{\lambda}}, \qquad (2.79)$$

где введено обозначение

$$-\frac{i\hbar}{2}\gamma_{mm'} = \sum_{p\sigma'} \frac{\langle m | H_1 | p\sigma' \rangle \langle p\sigma' | H_1 | m' \rangle}{E - E_p + \hbar \omega_\lambda \pm \hbar \omega_{\sigma'}}.$$
(2.80)

Предполагая для простоты, что промежуточные уровни *m* парамагнитного иона не вырождены, можно ограничиться решением уравнения (2.79) в виде

$$U_{m\lambda,n} = \langle m\lambda | H_1 | n \rangle \left(1 + \frac{i\hbar}{2} \frac{\gamma_{mm}}{E - E_m + \hbar \omega_\lambda} \right)^{-1},$$

и тогда для $U_{k\lambda\sigma,n}$ получим окончательное выражение

$$U_{k\lambda\sigma,n} = \langle k\lambda\sigma | H_2 | n \rangle + \sum_{m} \left(\frac{\langle k\sigma | H_1 | m \rangle \langle m\lambda | H_1 | n \rangle}{E - E_m + \hbar\omega_\lambda + i\hbar\gamma_{mm/2}} + \frac{\langle k\lambda | H_1 | m \rangle \langle m\sigma | H_1 | n \rangle}{E - E_m - \hbar\omega_\sigma} \right).$$

$$(2.81)$$

Если теперь подставить полученное выражение в (2.70), то в дополнение к правой части выражения (2.72) в $b_N(t)$ появится слагаемое

$$\frac{\langle k\lambda\sigma | H_1 | m\lambda\rangle \langle m\lambda | H_1 | n\rangle \exp[i(\omega_{k\lambda\sigma} - \omega_{m\lambda} + \frac{1}{2}i\gamma_m)t]}{\hbar^2(\omega_{m\lambda} - \omega_{k\lambda\sigma} - \frac{1}{2}i\gamma_{mm})[\omega_{m\lambda} - \omega_n + \frac{1}{2}i(\gamma_{nn} - \gamma_{mm})]}.$$
(2.82)

(при этом нет необходимости учитывать полюс $\omega = \omega_{m\sigma}$, поскольку соответствующее слагаемое при $t >> \omega_{mk}^{-1}$ обращается в нуль). Для того, чтобы можно было пренебречь этим слагаемым при расчете величины $d|b_{k\lambda\sigma}|^2/dt$, т.е., получить обычный результат (2.74), необходимо выполнение дополнительного условия

$$\omega_0^{-1}, \ \gamma_m^{-1} << t << \gamma_n^{-1},$$
 (2.83)

иными словами, ширина промежуточного уровня должна быть достаточно большой, $\gamma_m = \operatorname{Re} \gamma_{mm} >> \gamma_n = \operatorname{Re} \gamma_{nn}$.

Теперь мы коротко проследим за расчетом вероятности перехода в единицу времени при малых временах *t*, удовлетворяющих условию

$$\omega_0^{-1} << t << \gamma_m^{-1}, \gamma_n^{-1}, \tag{2.84}$$

что возможно при малой по сравнению со всеми расщеплениями ширине уровня *m*. Очевидно, теперь уже необходимо учесть вклад слагаемого (2.82), и после небольших алгебраических преобразований получим следующее выражение для вероятности перехода:

$$\frac{d}{dt}|b_{k\lambda\sigma}|^{2} = -\frac{i|A|^{2}}{\omega_{1} + \frac{1}{2}i\gamma_{n}} \{\exp(-2\gamma_{n}t) \left| \frac{\exp[i(\omega_{2} - i\varepsilon)t] - 1}{\omega_{2} - i\varepsilon} \right|^{2} - \exp[-i(\omega_{1} - \frac{1}{2}i\gamma_{n})t] \frac{1 - \exp[i(\omega_{2} + i\varepsilon)t]}{\omega_{2} + i\varepsilon} \frac{1 - \exp[-i(\omega_{2} - \omega_{1} - \frac{1}{2}i\gamma_{m})t]}{\omega_{2} - \omega_{1} - \frac{1}{2}i\gamma_{m}} \} + k.c.$$

$$(2.85)$$

Здесь

$$\begin{split} \varepsilon &= \frac{1}{2} (\gamma_m - \gamma_n), \quad A = \langle k \lambda \sigma | H_1 | m \lambda \rangle \langle m \lambda | H_1 | n \rangle, \quad \omega_1 = \omega_{kn} + \omega_{\sigma} - \omega_{\lambda}, \\ \omega_2 &= \omega_{mn} - \omega_{\lambda}. \end{split}$$

Для краткости опущены первое и третье слагаемые в выражении (2.81) для $U_{k\lambda\sigma,n}$, поскольку они не вносят особенностей при расчете процессов резонансной флюоресценции и вклады их в области резонансных фононов малы.

Для получения полной вероятности перехода атома из состояния n в состояние k выражение (2.85) интегрируется по направлениям распространения фононов, их поляризациям и по частотам. Мы проводим вычисления при малых γ_n , и равенство (2.85) при этом переходит в следующее:

$$\frac{d}{dt}\left|b_{k\lambda\sigma}\right|^{2} = 2\pi\left|A\right|^{2}\left|\frac{\exp[i(\omega_{2}+i\gamma_{m})t]-1}{\omega_{2}+i\gamma_{m}}\right|^{2}\delta(\omega_{1}).$$
 (2.86)

Новым в этом выражении по сравнению с обычной формулой (2.74) является наличие экспоненты, в результате чего при интегрировании (2.86) по частотам ω_2 не возникает никаких особенностей, сколь бы мало ни было γ_m .

Таким образом, мы приходим к заключению, что при временах γ_m^{-1} , $\gamma_n^{-1} >>$ $t >> |\omega_{ii}|^2$ вклад резонансных фононов в вероятность перехода атома из состояния *n* в состояние *k* пренебрежимо мал. Этот вклад становится γ_n^{-1} существенным при больших временах >> t >> γ_m^{-1} , $|\omega_{ii}|^{-1}$. Последние неравенства возможны лишь в случае, когда ширина промежуточного уровня атома намного больше ширины исходного уровня, но как раз в таких случаях процессы типа резонансной флюоресценции и оказываются определяющими в спин-решеточной релаксации. Представленная модификация обычной теории возмущений позволяет устранить выше кажущееся противоречие с результатами детального вывода кинетических уравнений.

65

2.5. Приложения диаграммного метода

2.5.1. Форма линий парамагнитного резонанса, обусловленная спинфононным взаимодействием

При отсутствии других возможностей время спин-решеточной релаксации оценивается по ширине резонансных линий. Поэтому вопрос о том, как сказывается спин-фононное взаимодействие на форме резонансных линий, имеет существенное значение.

Предположим, что переменное магнитное поле является периодическим, направленным вдоль оси *x*:

$$\boldsymbol{h}(t) = \boldsymbol{i}\boldsymbol{h}\cos\omega t, \ \boldsymbol{h}(\omega') = \frac{1}{2}\boldsymbol{h}[\boldsymbol{\delta}(\omega'-\omega) + \boldsymbol{\delta}(\omega'+\omega)].$$
(2.87)

Представляя поправку к намагниченности M_x в виде

$$\Delta M_{x}(t) = \chi'(\omega)h\cos\omega t + \chi''(\omega)h\sin\omega t + ..., \qquad (2.88)$$

находим, что вклад в $\chi''(\omega)$ дают графики только с четным числом клемм (включая *t*).

Удобно несколько видоизменить правила соответствия так, чтобы можно было записывать непосредственно выражение для χ'' . Для этого достаточно клемме *t* поставить в соответствие дополнительно множитель $\pm i/h$ и условиться выбирать лишь такие графики, для

которых $\sum s_l = \varepsilon \pm i\omega$, причем знак перед $i\omega$ в последнем выражении и определяет знак добавочного множителя. В частности, в линейном приближении (k = 1) и без учета внутренних взаимодействий в системе имеем:

$$\chi_{10}^{\prime\prime}(\omega) = \operatorname{Re} \gamma^{2} \sum_{imn} |(S_{x}^{(i)})_{mn}|^{2} \frac{n_{n} - n_{m}}{s + i\omega_{nm}} = \sum_{mn} I_{mn} \delta(\omega - \omega_{mn}), \quad (2.89)$$

где

$$I_{mn} = \pi N \gamma^2 |S_{mn}|^2 (n_n - n_m), \qquad (2.90)$$

а *N* - число спинов.

Обратимся к вычислению $\chi''(\omega)$ с учетом спин-решеточного взаимодействия. При этом мы не будем рассматривать взаимодействия спинов через поле фононов, что позволяет сделать задачу одночастичной, учитывать диаграммы только с одним спиновым циклом. Когда частота внешнего поля приближается к одному из интервалов между уровнями спина, ω_{nm} , величина (*s* + $i\omega_{nn}$)⁻¹ неограниченно возрастает. Поэтому необходимо просуммировать диаграммы с произвольным числом одинаковых «резонансных» знаменателей типа (*s* + $i\omega_{nn}$)⁻¹, которые получаются, когда через вертикальное сечение проходят только две спиновые линии.



Рис. 17. Частичное суммирование диаграмм с «резонансными» знаменателями.

Предварительно проведем суммирование диаграмм, частичное отличающихся друг от друга только числом неприводимых частей между двумя Указанное соседними клеммами. частичное суммирование графически представляется как на рисунке 17. В результате мы получаем, что учет спинрешеточного взаимодействия приводит просто к замене знаменателей $(s + i\omega_{mn})^{-1}$ ¹ на $(s + i\omega_{mn} - \Gamma_{nm,nm})^{-1} \equiv s_{nm}^{-1}$, где $\Gamma_{nm,nm}(s)$ - аналитическое выражение, соответствующее сумме неприводимых частей.

Предположим теперь для определенности, ЧТО уровни спина неэквидистантные, и спектр состоит из хорошо разрешенных линий. Иными словами, должно выполняться условие $|\omega_0 - \omega'_0| >> |\Gamma|$, где ω_0 и ω'_0 - различные частоты спиновой системы. Тогда точно так же, как и в предыдущем разделе, оказывается возможным пренебречь диаграммами, содержащими одновременно множители $(s - i\omega_0)^{-1}$ и $(s - i\omega'_0)^{-1}$, поскольку вклад их в пределах

ширин линий на частотах ω_0 и ω'_0 (т.е., при $|\omega - \omega_0| \sim |\Gamma|$ или $|\omega - \omega'_0| \sim |\Gamma|$) порядка $|\Gamma| / |\omega_0 - \omega'_0|$ по сравнению с вкладом диаграмм, содержащих лишь множители

 $(s - i\omega_0)^{-1}$ или $(s - i\omega'_0)^{-1}$. В результате оказывается возможным пользоваться «скелетными» диаграммами, на которые наносятся только клеммы и спиновые линии, каждому вертикальному сечению такой диаграммы будет соответствовать множитель вида s_{nm}^{-1} . В линейном приближении χ'' изображается одной скелетной диаграммой (рисунок 18); соответствующее аналитическое выражение имеет вид

$$\chi_{1}^{\prime\prime}(\omega) = \frac{1}{2} N \sum_{mn} \gamma^{2} / S_{xmn} /^{2} \left(\frac{n_{n}}{s_{mn}} - \frac{n_{m}}{s_{mn}^{*}} \right) + c.c. = \sum_{mn} \frac{I_{mn}}{\pi} Re \frac{1}{s_{mn}}$$

$$= \sum_{mn} \frac{I_{mn}}{\pi} \frac{T_{mn}(\omega)}{1 + (\omega - \omega_{mn}^{\prime})^{2} T_{mn}^{2}(\omega)}.$$
(2.91)

Здесь

$$T_{mn}(\omega) = -1/\operatorname{Re}\Gamma_{mn,mn}(\omega), \quad \omega'_{mn} = \omega_{mn} + \operatorname{Im}\Gamma_{mn,mn}(\omega). \quad (2.92)$$

При получении выражения (2.91) было учтено равенство (2.35).



Рис. 18. «Скелетная» диаграмма для χ"(ω) в линейном по полю приближении.



Рис. 19. Скелетные диаграммы третьего порядка по переменному полю.

Рассмотрим диаграммы третьего порядка (рисунок 19). Запишем аналитическое выражение, соответствующее графику *а* на рисунке 19:

$$\chi_{3a}^{\prime\prime}(\omega) = \sum (-i)^{3} \gamma^{4} S_{ml}^{x} S_{lk}^{x} S_{mn}^{x} n_{n} \frac{i\hbar^{2}}{8} \left\{ \frac{1}{s_{nm}(2s)_{km} s_{lm}} + \frac{1}{s_{nm} \varepsilon_{km} s_{lm}} + \frac{1}{s_{lm} \varepsilon_{km} s_{lm}} + \frac{1}{s_{lm$$

Отбросим здесь члены, содержащие знаменатель ε_{km} с $k \neq m$, поскольку по сравнению с членами, содержащими знаменатель ε_{mm} , они дают вклад порядка $|\Gamma|/\omega_0$. По аналогичным соображениям из всех членов со знаменателями $s_{nm}s_{lm}$ оставим лишь те, для которых n = l. Если проделать указанные операции для всех графиков третьего порядка, то для суммарного их вклада в χ'' получим выражение

$$\chi_{3}''(\omega) = \sum_{nn} \left(\frac{I_{mn}}{\pi} \operatorname{Re} \frac{1}{s_{mn}} \right) \left(-\frac{|\gamma h S_{mn}^{x}|^{2}}{\Gamma_{mn}'} \right) \operatorname{Re} \frac{1}{s_{mn}} + \sum_{mnk} \left(\frac{\gamma h}{2} \right)^{2} \operatorname{Re} \frac{1}{(2s)_{mk}} \left(\frac{1}{s_{mn}} - \frac{1}{s_{nk}} \right) \left(\frac{I_{nk}}{\pi} |S_{mn}^{x}|^{2} \frac{1}{s_{nk}} - \frac{I_{mn}}{\pi} |S_{kn}^{x}|^{2} \frac{1}{s_{mn}} \right)$$
(2.94)
$$+ \sum_{mnk} \frac{(\gamma h)^{2}}{2\Gamma_{nn,nn}} \operatorname{Re} \frac{1}{s_{mn}} \operatorname{Re} \frac{1}{s_{nk}} \left(\frac{I_{mn}}{\pi} |S_{kn}^{x}|^{2} + \frac{I_{nk}}{\pi} |S_{nm}^{x}|^{2} \right),$$
$$\Gamma_{mn}' = 2\Gamma_{mm,mn} \Gamma_{nn,nn} / (\Gamma_{mm,mm} + \Gamma_{nn,nn}).$$

В области резонансных частот наибольший вклад в χ''_3 дает, очевидно, первая сумма. Такое же положение имеет место и для поправок более высоких порядков. Учитывая только такие вклады (их выражения можно записать по индукции), получим в результате суммирования:

$$\chi''(\omega) = \sum_{mn} \frac{I_{mn}}{\pi} \frac{T_{mn}(\omega)}{1 + (\omega - \omega'_{mn})^2 T_{mn}^2(\omega) + \gamma^2 h^2 T_{mn}(\omega) T'_{mn}},$$

$$T'_{mn} = |S_{mn}^x|^2 / \Gamma'_{mn}.$$
(2.95)

Величина *Т'_{mn}* от частоты не зависит.

Аналогичное выражение получается и при наличии у спина эквидистантных уровней. Пусть, например, парамагнитный ион имеет спин S = 1; тогда три его состояния с магнитными квантовыми числами 1, 0, -1 будут разделены в магнитном поле энергетическим интервалом ω_0 . Вычисление χ'' такой системы приводит к следующему результату:

$$\chi''(\omega) = \frac{I}{\pi} \frac{T_2(\omega)}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2(\omega) + \gamma^2 h^2 T_2(\omega) T_1},$$
(2.96)

где

$$I = \pi N \gamma^2 |S_{10}^x|^2 (n_1 - n_{-1}), T_2 = 1/\operatorname{Re}\Gamma_{10,10}(\omega), T_1 = |S_{10}^x|^2 / 2\Gamma_{11,11}.$$

Для краткости мы выписали здесь только резонансную часть χ'' .

Разумеется, приводимые общие формулы типа (2.95) не могут претендовать на описание всех особенностей линий поглощения конкретных систем, которые могут быть обусловлены правилами отбора матричных элементов или специфическими соотношениями между энергетическими интервалами. Рассмотрим лишь вопрос о том, какую роль могут играть члены выражения (2.94), отброшенные при получении χ''(ω).

Вторая сумма в (2.94) показывает, что в третьем приближении по переменному полю возникают дополнительные резонансные линии на частотах, являющихся полусуммами основных частот (см. [26], где цитируются и оригинальные работы, посвященные этому эффекту). В окрестности резонанса (при $2\omega \approx \omega_{mn} + \omega_{nk}$) этот вклад в χ'' имеет вид:

$$\delta \chi''(\omega) = \sum_{mnk} \frac{2\Gamma_{mk,mk}}{(2\omega - \omega_{mk})^2 + \Gamma_{mk,mk}^2} \frac{(\gamma h)^2}{\pi (\omega_{mn} - \omega_{nk})^2} \Big(I_{mn} |S_{nk}^x|^2 + I_{nk} |S_{mn}^x|^2 \Big).$$
(2.97)

Как видно, отношение интенсивности дополнительной линии к интенсивности основной линии совпадает с вычисленным по обычной теории возмущений.

Третья часть выражения (2.94) может оказаться существенной при низких температурах. Рассмотрим трехуровневую (уровни неэквидистантны, рисунок 20) систему.



Рис. 20. Спектр энергий трехуровневой системы.

В линейном приближении по переменному полю поглощение на частоте ω_{mn} при низких температурах может оказаться очень малым из-за слабой заселенности уровней *m* и *n*. В третьем же приближении это поглощение фактически будет определяться населенностью нижнего уровня (последнее слагаемое в (2.94)). Отношение интенсивностей поглощения в третьем и первом порядках оказывается равным

$$\frac{J_3}{J_1} = \frac{|\gamma h S_{nk}^x|^2}{(\omega_{mn} - \omega_{nk})^2} \frac{\Gamma_{nk,nk}}{2\Gamma_{nn,nn}} \frac{n_k - n_n}{n_n - n_m}.$$
(2.98)

Отсюда вытекает, что в некоторых случаях резонансный эффект для верхних уровней, исчезающий с понижением температуры, может быть выявлен вновь усилением радиочастотного поля h. Для оценки рассмотрим случай, когда $\omega_{mn} \approx$

1 см⁻¹, $T \approx 0.1$ K, $|\omega_{mn} - \omega_{nk}| \approx 10$ эрстед, $h \approx 0.1$ эрстед. При этих довольно исключительных условиях отношение $J_3 / J_1 \approx 3$.

Отметим еще. что выражение (2.95) соответствует решению «немодифицированных» феноменологических уравнений Блоха [27,28], а именно, χ'' обращается в нуль, если уровни спина в отсутствие переменного поля не были расщеплены. Это связано с тем, что мы пользовались приближением $\rho_0 \approx \rho_{00}$, справедливым только при $|V| \ll |H_0|$. Расчеты в этом пункте можно существенно уточнить, учитывая вклад в χ'' графиков, содержащих вершины на вертикальной части контура. В аналитическом выражении это сводится к замене множителя вида S^x_{nm}, соответствующего крайней левой клемме и отходящей от нее неправильной спиновой линии, на множитель вида $R^{m}_{n}(s)$, представляющий собой сумму всех диаграмм, ограниченных справа свободным сечением s_{nm}^{-1} (без учета последнего). Несколько диаграмм, дающих вклад в $R^m_n(s)$, изображены на рисунке 21. В результате такого уточнения множитель *I_{mn}* в выражении (2.95) заменяется на

$$I'_{mn} = \pi N \gamma^2 \operatorname{Re} \left\{ S^x_{mn} \left[R^m_n(s) - R^m_n(s^*)^* \right] s^*_{mn} T_{mn}(\omega) \right\}.$$
(2.99)



Рис. 21. Сумма диаграмм без свободных сечений.

От решения уравнения Блоха выражение (2.95) отличается главным образом тем, что величина T_{mn} оказывается зависящей от частоты, так что спектр поглощения нельзя рассматривать просто как наложение ряда лоренцевых линий. Зависимость «времен релаксации» T_{mn} от частоты отражает влияние переменного внешнего поля на ход релаксационных переходов в системе. По-видимому, впервые на этот факт обратили внимание Аржирес и
Келли [29], но в своей работе они не оценили, насколько существенным может оказаться это влияние для какой-либо реальной системы. Мы убедимся здесь в том, что указанное явление приводит к некоторым важным выводам, которые, однако, носят скорее принципиальный характер в связи с трудностями экспериментального исследования формы кривых.

Графики с различным числом вершин, определяющие $\Gamma_{mn,mn}(\omega)$, соответствуют релаксационным процессам с участием одного, двух и большего числа фононов. При достаточно низких температурах основным является вклад однофононных процессов. Соответствующее выражение для $\Gamma_{mn,mn}(s)$ можно получить из диаграммного равенства, изображенного на рисунке 22:

$$\Gamma_{mn,mn}(s) = -\sum_{lqv} \left\{ |(F_{qv})_{ml}|^{2} \left(\frac{1+n_{q}}{s+i\omega_{nl}-i\omega_{q}} + \frac{n_{q}}{s+i\omega_{nl}+i\omega_{q}} \right) + |(F_{qv})_{nl}|^{2} \left(\frac{1+n_{q}}{s+i\omega_{lm}+i\omega_{q}} + \frac{n_{q}}{s+i\omega_{lm}-i\omega_{q}} \right) \right\}$$

$$+ \sum_{qv} (F_{qv})_{mm} (F_{qv})_{nn} \left(\frac{1}{s+i\omega_{nm}+i\omega_{q}} + \frac{1}{s+i\omega_{nm}-i\omega_{q}} \right) (1+2n_{q}).$$

$$(2.100)$$



Рис. 22. Графическое равенство, определяющее величину $\Gamma_{mn,mn}$.

Заменяя суммирование по волновым векторам фононов интегрированием, получаем для реальной части выражение:

$$\operatorname{Re}\Gamma_{mn,mn}(\omega) = -\pi \sum_{v} \left\{ \sum_{l} \left[\langle |F_{ml}|^{2} (1+n_{q})\rho \rangle_{\omega_{q}=\omega+\omega_{nl}} + \langle |F_{ml}|^{2} n_{q}\rho \rangle_{\omega_{q}=\omega-\omega_{nl}} + \langle |F_{nl}|^{2} (1+n_{q})\rho \rangle_{\omega_{q}=-\omega-\omega_{lm}} - (2.101) \right\} \right\}$$
$$\left\langle |F_{nl}|^{2} n_{q}\rho \rangle_{\omega_{q}=\omega+\omega_{lm}} \left[-\langle F_{mm}F_{nn}(1+2n_{q})\rho \rangle_{\omega_{q}=\pm\omega\pm\omega_{nm}} \right].$$

Здесь ρ - функция распределения колебаний решетки, скобки (...) означают интегрирование по направлениям фононов заданной частоты; кроме того, для краткости опущен индекс qv, общий для всех операторов *F* и функций ρ .

При резонансе ($\omega \approx \omega_{mn}$) выражение (2.101) представляет собой сумму вероятностей релаксационных переходов с уровней *m* и *n* на все другие. В феноменологической теории параметр $\Gamma_{mn,mn}$ (или T_2^{-1}) считается постоянным, а квантовомеханический расчет его проводится по формулам типа (2.101), в которых полагается $\omega = \omega_{mn}$. Как видно, такая трактовка вопроса справедлива лишь в области частот внешнего поля, близких к резонансной.

При частотах, превышающих предельную частоту колебаний решетки (ω $> \omega_D$), функция распределения ρ равна нулю, и $\Gamma_{mn,mn}$ обращается в нуль. Тем co стороны высоких частот линия поглощения самым оказывается естественным образом «обрезанной». Этот результат легко понять на основе следующих наглядных соображений. Поглощение кванта энергии внешнего поля решеткой можно представить себе как процесс, при котором сначала эта энергия передается спину, а затем за счет спин-решеточного взаимодействия уходит в решетку. Превращение энергии фотона в энергию только одного фонона возможно лишь при наличии в фононном спектре частот, совпадающих с частотой внешнего поля. Эти же соображения пригодны и для пояснения зависимости релаксационного параметра от частоты в случае однофононных процессов: при каждой данной частоте внешнего поля в релаксационном процессе оказываются существенными фононы с той же частотой.

Укажем теперь некоторые другие следствия зависимости релаксационного члена Γ от частоты на примере двухуровневой системы (S =

1/2). Предварительно перепишем выражение (2.95) в линейном приближении, замечая, что $I_{mn} = \pi \chi_0 \omega_0 / 2$, где χ_0 - статическая восприимчивость, а $\omega_0 = \omega_m - \omega_n$:

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 g(\omega),$$

$$g(\omega) = \frac{\Gamma_{mn,mn}(\omega)}{(\omega - \omega'_0)^2 + \Gamma^2_{mn,mn}(\omega)} - \frac{\Gamma_{nm,nm}(\omega)}{(\omega + \omega'_0)^2 + \Gamma^2_{nm,nm}(\omega)}.$$
(2.102)

Для краткости здесь опущен знак реальной части при Г. В выражении (2.101) выделим явным образом зависимость от частоты, учитывая что

$$\rho_{qv} \propto \omega_q^2 (\omega_q < \omega_D), \ n_q = [\exp(\beta \omega_q) - 1]^{-1}, \ F_{qv} \propto \omega_q^{1/2}.$$
(2.103)

Первое и третье из этих соотношений хорошо выполняются лишь при условии $\omega_q \sim |q|$, но это условие, конечно, справедливо при частотах порядка ω_0 . Предполагая кроме того, что температуры не очень низкие ($k_BT > \hbar\omega_0$), получим:

$$\beta \Gamma_{mn,mn}(\omega) = A_{mn} \omega^2 + A_{mm} (\omega - \omega_0)^2, \quad \omega \approx \omega_0.$$
 (2.104)

Еще раз подчеркнем, что в полуфеноменологической теории для $\chi''(\omega)$ получается выражение (2.102) с постоянным $\Gamma_{mn,mn} = \Gamma_{mn,mn}(\omega_0)$ и, соответственно, $g(\omega)$ описывается лоренцевой кривой с центром в ω_0 . На рисунке 23 сплошной линией изображены резонансные кривые при двух очень больших значениях Γ : $\Gamma(\omega_0) = 0.2\omega_0$ и $\Gamma(\omega_0) = 0.4\omega_0$ (более пологая кривая). Для сравнения пунктиром нанесены соответствующие лоренцевы кривые, вытекающие из полуфеноменологической теории. Как видно, уточненная кривая оказывается более асимметричной и несколько суженной. Полуширина ее равна

$$\Delta \omega \approx (\Delta \omega)_0 \left[1 - \frac{3}{2} \frac{(\Delta \omega)_0^2}{\omega_0^2} \right], \qquad (2.105)$$

где $(\Delta \omega)_0 = \Gamma(\omega_0)$ - полуширина лоренцевой кривой. Максимум резонансной линии несколько смещен от ω'_0 в сторону более высоких частот. С точностью до членов порядка Γ^2/ω_0^2

$$\Delta \omega_{\text{max}} = \omega_0 - \omega_{\text{max}} = (\Delta \omega)_0^2 / \omega_0^2. \qquad (2.106)$$

Поскольку (Δω)₀ согласно соотношению (2.104) пропорционально температуре, это означает, что с ростом температуры сдвиг максимума резонансной линии увеличивается как квадрат температуры.

Для оценки сдвига можно воспользоваться приближенным выражением

$$\Delta \omega \approx \frac{1}{\omega_0 \tau^2},\tag{2.107}$$

где τ - время спин-решеточной релаксации. В типичных ситуациях $\omega_0 \approx 10^9$ гц, $\tau \sim 10^{-4}$ сек и $\Delta \omega \sim 10^{-1}$ гц, т.е., сдвиг оказывается очень малым.



Рис. 23. Схематическое изображение формы резонансных линий, уширенных за счет спин-фононного взаимодействия для двух значений параметра уширения. Сплошные линии построены с учетом зависимости релаксационного параметра от частоты внешнего поля, пунктиром изображены обычные лоренцевы линии.

В случае процессов спин-решеточной релаксации более высокого порядка зависимость параметра $\Gamma_{mn,mn}$ от частоты оказывается значительно слабее и проявляется лишь при очень больших частотах ($\omega \sim \omega_D$). Таким образом, при высоких температурах, когда однофононные процессы играют незначительную роль, наблюдаемая часть линии будет практически лоренцевой. Для релаксационных процессов с участием любого числа фононов, однако, ограниченность спектра колебаний решетки будет приводить к «обрезанию» линии на достаточно высоких частотах.

Очень слабо зависит от частоты и сдвиг резонансных линий, обусловленный мнимой частью $\Gamma_{mn,mn}$. Основная часть этого сдвига от температуры не зависит, а температурно зависящую часть можно оценить по формуле:

$$\Delta \omega' \approx 1/\omega_0 \tau \beta \,. \tag{2.108}$$

Как видно, в суммарный сдвиг эта величина, меняющаяся с температурой так же, как и Δω_{max}, определенная формулой (2.106), вносит значительно больший вклад, который уже должен наблюдаться на эксперименте.

2.5.2. Форма линий парамагнитного резонанса с учетом спин-спиновых взаимодействий

Спин-спиновые взаимодействия представляют собой одну из наиболее существенных причин уширения резонансных линий. Рассмотрению их посвящено большое число важных работ, позволивших в принципе объяснить почти все наблюдаемые эффекты и давших методы для некоторых количественных расчетов. Квантовомеханический метод моментов позволяет оценить ширину линии, если сделано допущение о ее форме (см., например, [30]). Явление сужения линий хорошо описывается стохастической теорией Андерсона и Вейсса [31], квантовомеханическое обоснование которой дали Кубо и Томита [32]. Форма резонансной линии в последней работе получается в результате приближенного суммирования ряда теории возмущений, причем в качестве возмущения рассматривается диполь-дипольное взаимодействие в системе спинов.

Одновременный учет спин-спинового и спин-решеточного взаимодействий представляет весьма сложную задачу. К сожалению, в этом случае невозможно провести точно частичное суммирование членов ряда

теории возмущений, аналогичное изложенной в предыдущем разделе процедуре, и приходится прибегать к дополнительным приближениям [33].

Первые члены ряда по степеням спин-спинового взаимодействия, который определяет $\chi''(\omega)$ в линейном приближении, можно получить, суммируя диаграммы типа изображенных на рисунке 24.



Рис. 24. Графики, соответствующие первому и второму приближению по спинспиновым взаимодействиям.

Формально этот ряд представлен на рисунке 25 (индекс в скобке означает номер спина, которому принадлежат состояния m, n); соответствующее аналитическое выражение имеет вид:

$$\chi''(\omega) = \sum_{mn} \frac{I_{mn}}{\pi} Re\left\{\frac{1}{s_{mn}} + \frac{i}{s_{mn}^2} \sum_{k} W_{mn}^{1k} + \frac{i^2}{s_{mn}^3} \sum_{kj} W_{mn}^{1k} W_{mn}^{kj} + \ldots\right\}.$$
 (2.109)

Величина W_{mn}^{ij} определяется диаграммным равенством на рисунке 26. Как видно, с ростом степени *W* быстро увеличивается число различных способов замыкания спиновых циклов, что и является основной причиной затруднений при выполнении суммирования. В первом порядке по спин-спиновому взаимодействию получаем:

$$\sum_{i} W_{mn}^{1i} = \sum_{k} \left\{ \sum_{l} \alpha_{1k} S_{ll}^{k} n_{l} (S_{mm}^{1} - S_{nn}^{1}) + \alpha_{1k} S_{mn}^{1} S_{nm}^{k} (n_{n} - n_{m}) \right\}.$$
 (2.110)

При написании выражения (2.109) мы, как и в предыдущем разделе, оставляли лишь диаграммы, не содержащие различных свободных сечений. Тем самым из рассмотрения исключаются линии поглощения на дополнительных частотах,

кратных основным, но при необходимости каждую такую линию можно исследовать отдельно.



Рис. 25. Формальный ряд по степеням спин-спинового взаимодействия, соответствующий выражению (2.109).



Рис. 26. График величины W_{mn}^{ij}

Предполагалось еще, что все ионы находятся в одинаковых условиях, так что, например, $\sum_{k} W_{mn}^{ik} = \sum_{k} W_{mn}^{1k}$. Фактически это эквивалентно предположению о малости поверхностных эффектов. Кроме того, спин-решеточное взаимодействие в выражении (2.109) также учтено лишь в той мере, в какой оно уширяет уровни спина, поглотившего фотон. Опущен, в частности, вклад диаграмм типа изображенной на рисунке 27. Более детальный учет спин-решеточного взаимодействия привел бы к усложнению записи третьего и последующих членов ряда для $\chi''(\omega)$.



Рис. 27. Пример неучитываемой диаграммы.

Следует отметить, что выражение, стоящее под знаком суммы в (2.109), представляет собой разложение резонансной линии на частоте $\omega_0 = \omega_{mn}$ по моментам этой линии, несколько уточненное учетом спин-решеточного взаимодействия. Действительно, в случае слабой спин-решеточной связи ($\Gamma \rightarrow 0$) его можно переписать в виде:

$$\chi_{mn}^{\prime\prime}(\omega) = I_{mn} \{ \delta(\omega - \omega_0) - \delta^{\prime}(\omega - \omega_0) \sum_{j} W_{mn}^{1i} + \dots$$

$$+ \frac{(-1)^n}{n!} \delta^{(n)}(\omega - \omega_0) \sum_{i_1 \dots i_n} W^{1i_1} W^{i_1 i_2} \dots W^{i_{n-1} i_n} + \dots \}.$$
(2.111)

п-ый момент функции формы линии $g(\omega) = \chi''_{mn}(\omega)/I_{mn}$ относительно центра линии ω_0 ,

$$M_n = \int g(\omega)(\omega - \omega_0)^n d\omega,$$

оказывается, таким образом, равным

$$M_n = \sum_{i_1...i_n} W^{1i_1} W^{i_1i_2} ... W^{i_{n-1}i_n}.$$
 (2.113)

Полученное равенство дает возможность использовать диаграммную технику для вычисления моментов линий, форма которых обусловлена спин-спиновыми взаимодействиями. Вместо использования проективных операторов в методе Прайса и Стивенса [34] или собирания членов с определенным показателем экспоненты по методу Кубо и Томита [32] здесь приходится рисовать всевозможные диаграммы с нужными свободными сечениями. В частности, первый момент дается соотношением (2.110).

Для суммирования ряда (2.109) необходимо сделать дополнительные упрощающие предположения. Целесообразно предварительно внести некоторые изменения в диаграммную технику, позволяющие рассматривать спин-систему как единое целое. Фактически эти изменения заключаются, конечно, в перестановке членов рассматриваемого ряда. Именно, след от спиновой части Т-экспоненты будем вычислять сразу для всего ряда, не представляя его в виде суммы от отдельных членов ряда. В результате χ'' запишется в виде суммы по всевозможным состояниям α спин-системы, причем слагаемые этой суммы взвешены больцмановским фактором $n_{\alpha} = exp(-\beta E_{\alpha})/\text{Sp}exp(-\beta \Sigma H_i)$. Каждое слагаемое изображается суммой таких же, как и раньше, графиков с различным числом вершин, только индексы спиновых линий на графиках теперь определяются в соответствии с выбранным состоянием всей спиновой системы.

Таким образом, ряд (2.109) можно переписать следующим образом:

$$\chi''(\omega) = \sum_{mn\alpha} \frac{I_{mn}}{\pi} n_{\alpha} \operatorname{Re}\left\{\frac{1}{s_{mn}} + \frac{i}{s_{mn}^2} \sum_{k} W_{mn}^{\prime 1k} + \frac{i^2}{s_{mn}^3} \sum_{kj} W_{mn}^{\prime 1k} W_{mn}^{\prime kj} + \ldots\right\}.$$
 (2.113)

Здесь α означает состояние спиновой системы без учета первого спина. Величины W' определяются теми же диаграммными равенствами, что и W, с указанным выше изменением правил соответствия. В частности,

$$\sum_{i} W_{mn}^{\prime 1i} = a \sum_{k} \alpha_{1k} m_{k} + b \left(\sum_{k'} \alpha_{1k'} - \sum_{k''} \alpha_{1k''} \right), \qquad (2.114)$$

где

$$a = S_{mm}^1 - S_{nn}^1, \ b = S_{mn}^1 S_{nm}^1, \ m_k = S_{pp}^k.$$

Первая сумма в правой части равенства (2.114) берется по всем спинам, причем p - квантовое число спина с номером k в состоянии α . Индекс k' нумерует спины, обладающие в состоянии α квантовым числом n, а k'' - квантовым числом m. Далее:

$$\sum_{lj} W_{mn}^{\prime 1l} W_{mn}^{\prime ij} = (a \sum_{k} \alpha_{1k} m_{k})^{2} + a \sum_{k} \alpha_{1k} m_{k} b(\sum_{k'} \alpha_{1k'} - \sum_{k''} \alpha_{1k''}) + b \sum_{k'} \alpha_{1k'} a \sum_{l} \alpha_{k'l} m_{l}$$
$$- b \sum_{k''} \alpha_{1k''} a \sum_{l} \alpha_{k''l} m_{l} + b^{2} (\sum_{k'l'} \alpha_{1k'} \alpha_{k'l'} - \sum_{k'l''} \alpha_{1k'} \alpha_{k'l''} - \sum_{k''l''} \alpha_{1k''} \alpha_{k''l'} + \sum_{k''l''} \alpha_{1k''} \alpha_{k''l''}).$$
(2.115)

Теперь заметим, что в третью двойную сумму в этом выражении наибольший вклад дают те ионы k', которые ближе всего расположены к первому иону, тогда как $\sum \alpha_{k'l} m_l$ можно рассматривать как внутреннее магнитное поле на ионе k'. Допустим, что

$$\sum_{l} \alpha_{k'l} m_l = \sum_{l} \alpha_{1l} m_l. \tag{2.116}$$

Физически это допущение можно истолковать как равенство среднего внутреннего магнитного поля на частицах, окружающих ион 1, значению этого поля на первом ионе. Такое предположение кажется правдоподобным для случая, когда внутреннее поле создается за счет дальнодействующих взаимодействий типа диполь-дипольных. В результате подобных приближений получим вместо (2.115):

$$\sum_{lj} W_{mn}^{\prime li} W_{mn}^{\prime lj} = (\sum_{l} W_{mn}^{\prime ll})^2,$$

и в общем случае

$$\sum_{ij...kl} W_{mn}^{\prime 1i} W_{mn}^{\prime ij} ... W_{mn}^{\prime kl} = \left(\sum_{i} W_{mn}^{\prime 1i}\right)^n = A^n.$$
(2.117)

Заметим, что это соотношение оказывается точным для спин-спиновых взаимодействий типа $\alpha_{ij}^0 S_z^i S_z^j$. Теперь можно просуммировать ряд (2.115):

$$\chi''(\omega) = \sum_{mn\alpha} \frac{I_{mn}}{\pi} n_{\alpha} Re \frac{1}{s_{mn} - iA}.$$
(2.118)

Подавляющая часть возможных состояний спиновой системы приходится на энергии $E_{\alpha} \approx 0$ (квантовые числа *m*, *n*, *k*... распределены поровну между всеми спинами), и за исключением случаев очень низких температур ($k_BT < \omega_{mn}$) именно они дадут основной вклад в сумму (2.116) (см. [35]). Суммирование по α можно заменить интегрированием, обозначая плотность распределения случайной величины *A* через *p*(*A*):

$$\chi''(\omega) = \sum_{mn} \frac{I_{mn}}{\pi} \Gamma_{mn,mn} \int \frac{p(A)dA}{\left(\omega - \omega'_{mn} - A\right)^2 + \Gamma^2_{mn,mn}}.$$
 (2.119)

Предположим, что пространственное распределение спинов образует регулярную решетку как, например, в полностью концентрированном кристалле. Тогда при достаточно большом *k* в (2.114) закон распределения случайной величины *A* согласно классической предельной теореме

вероятностей должен быть близок к нормальному (см., например, [36]). Условия этой теоремы несколько нарушаются здесь вследствие того, что число ближайших соседей парамагнитного иона, которые дают наибольший вклад в сумму (2.114), ограничено. Дисперсия нормального распределения определяется следующей решеточной суммой:

$$\sigma_{mn}^{2} = \frac{1}{2S+1} \sum_{k} [a\alpha_{1k}m_{k} + b\alpha_{1k}(\delta_{kn} - \delta_{km})]^{2}.$$
(2.120)

Если спин S = 1/2, то

$$\sigma^{2} = \frac{1}{2} \sum_{k} \left(\frac{1}{2} \alpha_{1k}^{00} + \alpha_{1k}^{+-} \right)^{2}, \qquad (2.121)$$

где α_{1k}^{00} - коэффициент при $S_z^1 S_z^k$, а α_{1k}^{+-} - при $S_+^1 S_-^k$ в операторе спинспинового взаимодействия.

В предельном случае отсутствия спин-спиновых взаимодействий $p(A) = \delta(A)$, и мы возвращаемся к результатам предыдущего раздела, т.е., спектр состоит из почти лоренцевых линий. В отсутствие спин-решеточного взаимодействия ($\Gamma \rightarrow 0$):

$$\chi''(\omega) = \sum_{mn} I_{mn} p(\omega - \omega_{mn}), \qquad (2.122)$$

и спектр оказывается состоящим из ряда почти гауссовых линий. В общем случае каждая из резонансных линий может быть представлена как наложение лоренцевых кривых, амплитуды которых определяются величиной p(A)dA. Предположение о подобном виде кривых поглощения было сделано еще в работе [37]. Интересно, что с аналогичной формой кривых поглощения приходится сталкиваться и в оптике при одновременном учете уширения за счет столкновений и эффекта Допплера [38]. Как видно, на крыльях линии ведут себя как лоренцевы. Конечно, здесь следует иметь в виду те отклонения от лоренцевой формы, о которых говорилось в предыдущем разделе и которые могут оказаться существенными, если доминируют прямые процессы спинрешеточной релаксации.

2.5.3. Пример расчета двуквантовых процессов

Изучение поведения парамагнитных систем в переменных полях, являющихся наложением полей различных частот (и, возможно, различной природы), является весьма интересным, поскольку, во-первых, оно может послужить указанием на новые методы исследования физических свойств веществ, а, во-вторых, привести к полезным техническим приложениям. Для иллюстрации приложения диаграммной техники к расчету такого рода многоквантовых эффектов вычислим резонансное поглощение энергии переменного магнитного поля, параллельного постоянному, системой спинов S = 1/2 при наличии второго переменного поля, перпендикулярного постоянному. Подробно это явление изучалось Бургетом, Одехналом и др. [39], которые указали на возможность использования его для измерений времен релаксации. Теория явления, данная в их работе, была развита на основе макроскопических уравнений Блоха, так что мы получим дополнительную возможность сравнить следствия этих уравнений с результатами квантовостатистических вычислений.

В рассматриваемом случае $h(t) = kh_1 \cos \omega_1 t + ih_2 \cos \omega_2 t$, и

$$\boldsymbol{h}(\boldsymbol{\omega}) = \frac{\boldsymbol{k}h_1}{2} [\delta(\boldsymbol{\omega} - \boldsymbol{\omega}_1) + \delta(\boldsymbol{\omega} + \boldsymbol{\omega}_1)] + \frac{\boldsymbol{i}h_2}{2} [\delta(\boldsymbol{\omega} - \boldsymbol{\omega}_2) + \delta(\boldsymbol{\omega} + \boldsymbol{\omega}_2)],$$
(2.123)

причем за ось z выбрано направление постоянного магнитного поля **B**. Чтобы рассчитать поглощение энергии поля h_1 , необходимо знать величину поправки к намагниченности M_z :

$$\Delta M_z(t) = \chi'(\omega_1)h_1 \cos \omega_1 t + \chi''(\omega_1)h_1 \sin \omega_1 t + \dots \qquad (2.124)$$

В линейном по полю приближении $\chi''(\omega_1)$ описывает обычное релаксационное поглощение, в третьем приближении получается поправка к нему (если трижды включать поле h_1), а также возникает резонансное поглощение (если один раз включить поле h_1 и дважды – h_2), которое нас и интересует.

Для простоты будем учитывать только спин-решеточную релаксацию; в этих условиях задача снова становится одночастичной. Вклад в χ''(ω₁) диаграмм третьего порядка, изображенных на рисунке 19, после несложных преобразований может быть записан в виде:

$$\chi''(\omega_{1}) = \sum_{mn} \frac{I_{mn}}{\pi} h_{2}^{2} \gamma^{2} (S_{mm}^{z} - S_{nn}^{z}) \times \operatorname{Re} \left\{ \frac{1}{(s_{2})_{mn} (s_{1} + s_{2})_{mn}} - \frac{1}{(s_{2}^{*})_{nm} (s_{1} + s_{2}^{*})_{nm}} \right\} \left\{ \frac{S_{mm}^{z}}{(s_{1})_{mm}} - \frac{S_{nn}^{z}}{(s_{1})_{nm}} \right\}.$$

$$(2.125)$$

Здесь, как и раньше, $(s_2)_{mn} = i(\omega_2 - \omega_{mn}) - \Gamma_{mn,mn}(\omega_2)$ и т.д. Индексы *m*, *n* для спина S = 1/2 принимают, очевидно, лишь два значения, но даже в этом случае выражение (2.125) очень сложно. Можно его упростить, предполагая, что $\omega_1 << \omega_2$ (как это имело место в опытах Бургета и др. [39]). Тогда $\Gamma_{mn,mn}(\omega_2 + \omega_1) \approx \Gamma_{mn,mn}(\omega_2 - \omega_1)$ и выражение (2.125) переходит в следующее:

$$\chi''(\omega_{1}) = -\frac{1}{4}\chi_{0}\omega_{0}h_{2}^{2}\gamma^{2} \times \frac{\omega_{1}(\omega_{2}-\omega)[(2\Gamma_{0}-\Gamma_{1})(\omega_{2}-\omega_{0})^{2}+\Gamma_{1}\omega_{1}^{2}+\Gamma_{0}^{2}(2\Gamma_{0}+3\Gamma_{1})]}{(\omega_{1}^{2}+\Gamma_{1}^{2})[(\omega_{2}-\omega_{0})^{2}+\Gamma_{0}^{2}]\{[(\omega_{0}-\omega_{2})^{2}-\Gamma_{0}^{2}-\omega_{1}^{2}]^{2}+4\Gamma_{0}^{2}(\omega_{0}-\omega_{2})^{2}\}}.$$
(2.126)

Здесь отброшены члены, в знаменателях которых содержались частоты ω₀ + ω₂, и введены обозначения

$$\Gamma_0 = \Gamma_{mn,mn}(\omega_2), \ \Gamma_1 = \Gamma_{mm,mm}(\omega_1) \approx \Gamma_1(0).$$

В условиях резонанса $\omega_2 \approx \omega_0$ и $\Gamma_0 \approx \Gamma_1$, и выражение (2.126) совпадает с полученным из макроскопических уравнений Блоха во втором по h_2 приближении. Как видно, уточнение, достигаемое в результате квантовостатистического расчета, заключается опять в том, что релаксационные параметры оказываются зависящими от частоты, и более подробно этот вопрос обсуждать мы не будем.

В заключение отметим, что диаграммная техника, как видно по приведенным здесь примерам, оказывается удобной в применении к одночастичным задачам теории парамагнитной релаксации, в которых каждый

спин считается взаимодействующим с полем фононов и внешними полями независимо от других спинов. Теплоемкость решетки считается при этом достаточно большой, а связь между отдельными ее подсистемами достаточно сильной, так что температура решетки при расчетах полагается постоянной. В этих условиях сравнительно просто релаксационные процессы любого типа учесть статистически полно (в наших примерах такой учет приводил к замене множителей *s* + *i* ω_{nm} на *s*_{mn}), что сближает диаграммную технику с методом функций Грина и уравнениями Блоха, сохраняя в то же время за ней все преимущества методов теории возмущений. При выводе уравнений Блоха и расцеплении цепочки уравнений для функций Грина приходится ограничиваться определенными типами релаксационных процессов (с участием одного, двух и т.д. фононов), причем сложность применения этих методов резко возрастает с увеличением числа включаемых в рассмотрение фононов. В диаграммном же методе задача учета различных типов релаксационных процессов оказывается вполне самостоятельной – она сводится к вычислению неприводимых частей диаграмм, что можно сделать в любом требуемом приближении.

Кроме того, в рамках диаграммного метода можно поставить и, по крайней мере, частично решить вопрос о парамагнитном поглощении энергии при учете спин-спиновых взаимодействий, что очень трудно сделать при использовании метода функций Грина. Указанная задача, как уже говорилось ранее, решалась Кубо и Томита [32], однако соображения, которые привели их к гауссовой форме линий поглощения, далеки от возможности наглядного пояснения. Поскольку к тому же нелинейная форма диаграммной техники позволяет рассматривать эффекты насыщения и многоквантовые (перекрестные) эффекты, можно заключить, что эта техника в ряде отношений является более гибкой, чем другие.

Глава 3. Спин-решеточная релаксация

Непосредственное использование уравнения для матрицы плотности спиновой системы рассмотрении спин-решеточной релаксации становится при затруднительным для систем, состоящих ИЗ большого числа взаимодействующих между собой парамагнитных ионов. В случае достаточно больших концентраций парамагнитных ионов спин-спиновые взаимодействия могут играть заметную роль даже при сравнительно высоких температурах.

В явной форме спин-спиновые взаимодействия рассматриваются при исследовании двухчастичных механизмов релаксации типа механизма Валлера, при исследовании передачи энергии спинов в решетку через пары ионов, связанных сильным обменным взаимодействием [40], либо же через другие быстро релаксирующие центры. В таких случаях время релаксации обычно оценивается как величина, обратная некоторым образом усредненной по спиновой системе вероятности релаксационного перехода отдельного парамагнитного иона, и естественно поэтому попытаться более строго подойти к этому вопросу.

Основой для такого более строгого подхода является понятие спиновой температуры, которая в процессе спин-решеточной релаксации меняется, температуре решетки. Разумеется, при приближаясь К подразделении парамагнетика, как статистической системы, лишь на две подсистемы, каждая из которых постоянно находится в состоянии внутреннего равновесия, остается в стороне вопрос о том, как происходит установление равновесия внутри спинсистемы и решетки. Исследование релаксации системы, каждая подсистема которой характеризуется при помощи своей собственной температуры, может быть проведено методом неравновесного статистического оператора [41]. Но для наших целей вполне достаточно более ранних результатов Гортера [42] и Сликтера [43], касающихся релаксации системы, описываемой спиновой температурой. Время релаксации в этом случае включает вероятности переходов между всеми уровнями спиновой системы, и для практических целей

оно должно быть сведено к некоторым инвариантным выражениям, так, например, как это сделали при рассмотрении ядерной релаксации в металле Хэбел и Сликтер [44].

Мы покажем в настоящей главе, что время релаксации может быть записано в виде свертки некоторых спектральных функций, относящихся к спиновой системе и к решетке. Расчет времени спин-решеточной релаксации сводится к вычислению корреляционных функций для изолированных друг от друга спиновой системы и решетки. В простых ситуациях спектральная функция спиновой системы выражается через функцию формы резонансной линии. Затем мы подробно рассматриваем температурную зависимость времен спин-решеточной релаксации, связанную с различными релаксационными процессами в случае разбавленных парамагнитных систем с эффективным спином $S = \frac{1}{2}$. В конце данного раздела мы рассмотрим вопрос о полевой зависимости времени спин-решеточной релаксации.

3.1. Общая формула для времени спин-решеточной релаксации

Если спин-спиновое взаимодействие в парамагнетике значительно сильнее спин-решеточного, то после снятия внешнего возмущения прежде всего устанавливается равновесие внутри спиновой системы, которое затем сохраняется в процессе установления равновесия между спинами и решеткой. В этом случае можно ввести спиновую температуру T_s , недиагональные элементы матрицы плотности спиновой системы оказываются равными нулю, а уравнения для диагональных элементов этой матрицы (населенностей уровней спиновой системы) становятся уравнениями, определяющими изменение со временем спиновой температуры. При не слишком низких температурах T_s и T (температура решетки), превышающих в соответствующих единицах энергии отдельных спинов, выравнивание обратных температур происходит по экспоненциальному закону, причем время релаксации равно [28,42,43]:

$$\tau^{-1} = \frac{\sum_{m,n} w_{mn} \omega_{mn}^2}{2\sum_{m} \omega_{m}^2}.$$
 (3.1)

Индексами *m*, *n* обозначены стационарные состояния спиновой системы, w_{mn} - вероятность перехода между состояниями *m* и *n*, обусловленная спинрешеточным взаимодействием. Предполагается, что Sp $H_S = 0$, где H_S - гамильтониан спиновой системы.

Формула (3.1), предложенная впервые Гортером [42], очень просто может быть использована тогда, когда в качестве спиновой системы выступает отдельный парамагнитный ион. Для одного иона с эффективным спином $S = \frac{1}{2}$ и стационарными состояниями $|\pm\rangle$ она переходит в известное выражение

$$\tau^{-1} = w_{+-} + w_{-+} \,. \tag{3.2}$$

Именно этот случай подробно рассматривается в следующем параграфе. Для системы, состоящей из большого числа взаимодействующих между собой парамагнитных ионов, невозможно найти стационарные состояния, и эта формула становится практически бесполезной. Мы сейчас видоизменим ее так, чтобы связать время релаксации с величинами, которые, по крайней мере, принципиально могут быть исследованы теоретически и экспериментально [45].

Запишем вероятность перехода между состояниями *m* и *n* в виде:

$$w_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{A,B} p_A |\langle mA | H_1 | nB \rangle|^2 \,\delta(\omega_{mn} + \omega_{AB}), \qquad (3.3)$$

где H_1 - гамильтониан спин-решеточного взаимодействия, $|A\rangle$, $|B\rangle$ - начальное и конечное состояния решетки, p_A - вероятность нахождения решетки в состоянии $|A\rangle$. Далее,

$$\sum_{mn} w_{mn} (E_n - E_m)^2 =$$

$$= -\frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{mnAB} p_A \langle mA | [H_S, H_1] | nB \rangle \langle nB | [H_S, H_1] | mA \rangle \delta(\omega_{mn} + \omega_{AB}),$$
(3.4)

где H_s - гамильтониан спиновой системы. При написании формулы (3.1) использовалось высокотемпературное приближение, $\hbar \omega_{mn} \ll kT_s$, для любой пары уровней. Как отметил Сликтер [43], достаточно, чтобы это условие выполнялось для спектра отдельно взятого спина. В этом приближении вероятность нахождения спиновой системы в состоянии *m* упрощается:

$$p_m = e^{-\beta E_m} / \sum_n e^{-\beta E_n} \approx 1/Z,$$

где $\beta = (kT_S)^{-1}$, а Z - число состояний спиновой системы. Имея это в виду, мы можем в равенстве (3.4) внести под знак суммы фактор Zp_m . Но тогда, по определению (см., например, [46]), правая часть (3.4) – не что иное, как спектральная функция для оператора [H_S , H_1]:

$$\sum_{mn} w_{mn} (E_m - E_n)^2 = -\frac{2\pi}{\hbar} ZJ([H_s, H_1], [H_s, H_1], 0), \qquad (3.5)$$

и мы приходим к следующему выражению для времени релаксации:

$$\tau^{-1} = -\frac{\pi}{\hbar} \frac{ZJ([H_s, H_1], [H_s, H_1], 0)}{SpH_s^2}.$$
(3.6)

Гамильтониан спин-решеточного взаимодействия возьмем в форме (см. (1.36)):

$$H_1 = \sum_{\alpha} V_{\alpha} Q_{\alpha}, \qquad (3.7)$$

где V_{α} - спиновые операторы, а Q_{α} - решеточные (в общем случае – операторы термостата). В эффективных гамильтонианах операторы V_{α} могут содержать в качестве множителей компоненты внешнего магнитного поля. Воспользовавшись еще следующим представлением δ-функции

$$\delta(\omega_{mn} + \omega_{AB}) = \int \delta(\omega_{mn} + \omega) \delta(\omega_{AB} - \omega) d\omega, \qquad (3.8)$$

перепишем формулу (3.6) в виде:

$$\tau^{-1} = \frac{\pi Z}{SpH_s^2} \sum_{\alpha\beta} \int J_s([H_s, V_\alpha], [H_s, V_\beta], \omega) J_l(Q_\alpha, Q_\beta, -\omega) d\omega, \qquad (3.9)$$

где спектральные функции J_S и J_l относятся, соответственно, к спиновой системе и решетке. Иногда более полезной может оказаться запись времени релаксации через соответствующие корреляционные функции:

$$\tau^{-1} = \frac{Z}{2SpH_s^2} \sum_{\alpha\beta} \int \langle [H_s, V_\alpha](t), [H_s, V_\beta](0) \rangle_s \langle Q_\alpha(t), Q_\beta(0) \rangle_l dt. \quad (3.10)$$

Выражение для вероятности перехода отдельного спина через корреляционную функцию решеточных переменных широко используется в теории парамагнитной релаксации в жидкостях (см., например, [28], где эти переменные являются случайными функциями времени. В применении к спинрешеточной релаксации в твердом теле метод решеточных спектральных функций был развит Александровым [47]. Спиновые переменные в виде следа записывались Хэбелем и Сликтером [44]. Формулы (3.9), (3.10) можно рассматривать как дальнейшее обобщение этих методов, в результате которого и спиновые, и решеточные переменные в выражении для времени спинрешеточной релаксации записываются в виде спектральных плотностей определенных корреляционных функций.

При выводе формул (3.9), (3.10) мы разбивали парамагнетик на спиновую систему и решетку, но не обязательно под решеткой понимать только систему нормальных колебаний кристалла. Это может быть и система электронов проводимости, и система быстро релаксирующих центров – любая часть термостата, которая наиболее эффективно связана со спиновой системой. Поскольку не накладывалось особых ограничений и на механизмы спинрешеточной релаксации, то указанные формулы могут служить отправным пунктом для рассмотрения самых разнообразных моделей релаксации.

При исследовании релаксации за счет взаимодействия с колебаниями кристаллической решетки можно упростить выражение (3.9), используя дебаевское приближение для описания нормальных мод решетки и рассматривая только однофононные процессы. Тогда, выбирая в качестве Q_{α} комбинации компонент тензора деформации, преобразующиеся при поворотах

как сферические гармоники второго порядка, получаем, как подробнее будет показано в следующем параграфе, следующее выражение:

$$J_{l}(Q_{\alpha}, Q_{\beta}, -\omega) = \delta_{\alpha\beta} A \omega^{2}, \quad A = \frac{kT}{15\pi^{2} d} \left(\frac{1}{v_{l}^{5}} + \frac{3}{2v_{t}^{5}} \right), \quad (3.11)$$

где *d* - плотность кристалла, *v_b*, *v_t* - скорости продольного и поперечного звука. После этого интеграл в формуле (3.9) оказывается равным второму моменту спектральной функции спиновой системы, и время релаксации записывается в очень простом виде:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\pi A}{SpH_s^2} \sum_{\alpha} \int \sum_{mn} \langle m | [H_s, V_{\alpha}] | n \rangle \langle n | [H_s, V_{\alpha}] | m \rangle \delta(\omega_{mn} + \omega) \omega^2 d\omega =
= \frac{\pi A}{\hbar^4} \sum_{\alpha} \left(Sp[H_s[H_s, V_{\alpha}]]^2 / SpH_s^2 \right).$$
(3.12)

Применительно к системе частиц с эффективным спином $S = \frac{1}{2}$ во внешних полях *B*, много больших, чем локальные поля, оказывается возможным переписать это выражение в виде

$$\tau^{-1} = \frac{kT}{15\pi d\hbar} (cB)^2 \left(\frac{1}{v_l^5} + \frac{3}{2v_t^5}\right) \int f(\omega) \omega^2 d\omega.$$
(3.13)

Интеграл здесь представляет собой второй момент (нецентральный) функции формы линии $f(\omega) = 8J_{xx}/N$, где N – число парамагнитных ионов (см. [45]).

3.2. Температурная зависимость времен спин-решеточной релаксации

Исследуем подробнее температурную зависимость времен спинрешеточной релаксации разбавленных В важном частном случае парамагнитных кристаллов, в которых парамагнитные ионы представляют собой частиц, взаимодействующих систему несвязанных между С кристаллической решеткой, рассматриваемой как термостат с заданной температурой Т. Обычно приходится изучать двухуровневые системы с

эффективным спином $S = \frac{1}{2}$; чаще всего это крамерсовы дублеты – основные состояния парамагнитных ионов с нечетным числом *d*- или *f* -электронов в кристаллических полях с осевой симметрией. В этом случае, как отмечалось в предыдущем параграфе, обратное время релаксации определяется формулой (3.2), где для крамерсовых ионов $|+\rangle u |-\rangle$ в нулевом по внешнему магнитному полю приближении представляют собой крамерсово-сопряженные состояния.

Будем рассматривать одно- и двухфононные релаксационные переходы. Эти переходы обусловлены гамильтонианами электрон-фононного взаимодействия (1.27), которые можно представить в виде

$$H_1 = \sum_{\alpha} V_{\alpha} Q_{\alpha}, \quad H_2 = \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} Q_{\alpha} Q_{\beta}, \quad (3.14)$$

где V_{α} , $V_{\alpha\beta}$ – электронные операторы, Q_{α} - линейные по смещениям ионов величины; это могут быть нормальные координаты комплекса, содержащего парамагнитный ион, либо компоненты тензора деформации. Для полноты картины отметим, что релаксационные переходы могут быть вызваны оператором неадиабатичности (1.23). Соответствующий гамильтониан записывается приближенно в виде [48]:

$$\hat{L} = -\boldsymbol{v}_p \cdot \sum_i \boldsymbol{p}_i, \qquad (3.15)$$

где \mathbf{v}_p - скорость движения ядра парамагнитного иона, суммируются импульсы парамагнитных электронов. Отметим, что подобные вклады в гамильтониан, хотя и гораздо меньшие по величине, возникают при квантово-полевом рассмотрении взаимодействия движущихся зарядов посредством обмена фотонами (поправки Дарвина-Брейта к кулоновскому взаимодействию; см. [49]). Матричные элементы оператора \hat{L} отличны от нуля лишь между состояниями конфигураций с противоположными четностями и могут поэтому играть определенную роль лишь при наличии двух таких близких по энергии конфигураций.

Для получения вероятности однофононного перехода парамагнитного иона из состояния *n* в состояние *k* с излучением (поглощением) одного фонона

полагаем в выражении (2.74) $O = |n, ..., n_{qs} ... \rangle$, $N = |k, ..., n_{qs} \pm 1 ... \rangle$, $U_{NO} = \langle N | H_1 | O \rangle$, суммируем по всем фононам и результат усредняем по начальным состояниям фононов:

$$w_{kn}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{qs} \left| \sum_{\alpha} \langle k | V_{\alpha} | n \rangle \langle n_{qs} \pm 1 | Q_{\alpha} | n_{qs} \rangle \right|^2 \delta(\omega_{nk} \mp \omega_{qs}), \quad (3.16)$$

где в конечном выражении должны быть взяты средние числа фононов

$$n_{qs} = \left(\exp\frac{\hbar\omega_{qs}}{kT} - 1\right)^{-1}$$

После подстановки разложений Q_{α} по нормальным координатам и замены суммирования по волновым векторам фононов интегрированием получаем

$$w_{kn}^{(1)} = \frac{\omega_0^3(n_{\omega_0} \pm 1)}{2\pi\hbar d} \sum_{s\alpha\beta} \langle k | V_\alpha | n \rangle \langle n | V_\beta | k \rangle \frac{\langle q_\alpha(s)q_\beta(s) \rangle}{v_s^5}, \qquad (3.17)$$

где угловыми скобками обозначено усреднение по углам, и $\omega_0 = |\omega_{nk}|$. В соответствии с (3.2) температурный фактор для обратного времени релаксации оказывается равным

$$2n_{\omega_0} + 1 = \coth\frac{\hbar\omega_0}{2kT} ,$$

т.е., скорость релаксации линейна по температуре при $kT > \hbar\omega_0$ и перестает от нее зависеть при более низких температурах. Среднее по углам обращается в нуль, если α и β соответствуют разным строчкам неприводимых представлений группы симметрии системы. Если рассматриваются изотропные и однородные системы (дебаевское приближение) и Q_{α} - одинаково нормированные комбинации компонент тензора смещений (см. (1.45)), преобразующиеся как скаляр ($Q_1 = (u_{xx} + u_{yy} + u_{zz})/\sqrt{3}$), сферические функции второго порядка ($Q_2,...Q_6$), вектор ($Q_7 = (u_{yz} - u_{zy})/\sqrt{2}$, $Q_8 = (u_{zx} - u_{xz})/\sqrt{2}$, $Q_9 = (u_{xy} - u_{yx})/\sqrt{2}$,), то простые расчеты показывают, что

$$\sum_{s} \frac{\langle q_{\alpha}^{2}(s) \rangle}{v_{s}^{5}} = \frac{1}{3} a_{\alpha} v_{m}^{-5}, \quad v_{m}^{-5} = \frac{2}{5} \left(v_{l}^{-5} + \frac{3}{2} v_{t}^{-5} \right), \quad a_{1} = \left(\frac{v_{m}}{v_{l}} \right)^{5}, \quad a_{2-6} = 1, \quad a_{7-9} = \left(\frac{v_{m}}{v_{t}} \right)^{5}$$

(3.18)

где *v*_l и *v*_t - скорости продольного и поперечного звука.

Отметим, что матричные элементы операторов, не меняющих своего знака при обращении времени, между крамерсово сопряженными состояниями $|+\rangle$ и $|-\rangle$ равны нулю и принимают конечное значение лишь при учете поправок к этим состояниям за счет магнитного поля. Эти поправки можно представить в форме

$$\sum \frac{g_J \mu_B \boldsymbol{B}}{\Delta_m} \mid m \rangle \langle m \mid \boldsymbol{J} \mid \pm \rangle,$$

где $|m\rangle$ - возбужденные состояния парамагнитного иона, отделенные от основного дублета $|\pm\rangle$ интервалами Δ_m , $g_J \mu_B J$ - оператор магнитного момента иона. Это означает появление в выражении τ^{-1} дополнительного множителя B^2 , так что при высоких температурах можно представить скорость релаксации в виде

$$\tau^{-1} = AB^4T. \tag{3.19}$$

Перейдем к рассмотрению двухфононных процессов с излучением одного и поглощением другого фонона. Процессы с одновременным излучением (поглощением) двух фононов в парамагнитной релаксации несущественны, поскольку вследствие малости ω_0 в них могут участвовать лишь длинноволновые фононы с малой плотностью распределения. Согласно формулам (2.74), (2.81) вероятность комбинационного перехода $n \rightarrow k$ равна

$$w_{kn}^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar^{2}} \sum_{qsq's'} |\langle k, n_{qs} + 1, n_{q's'} - 1 | H_{2} | n, n_{qs}, n_{q's'} \rangle + \sum_{m} (\frac{\langle k, n_{qs} + 1 | H_{1} | m, n_{qs} \rangle \langle m, n_{q's'} - 1 | H_{1} | n, n_{q's'} \rangle}{E_{k} - E_{m} + \hbar \omega_{qs} + i\hbar \gamma_{mm} / 2} + \frac{\langle k, n_{q's'} - 1 | H_{1} | m, n_{q's'} \rangle \langle m, n_{qs} + 1 | H_{1} | n, n_{qs} \rangle}{E_{k} - E_{m} - \hbar \omega_{q's'}})|^{2} \delta(\omega_{kn} + \omega_{qs} - \omega_{q's'}).$$

$$(3.20)$$

Часто относительная энергия промежуточного состояния $\Delta_m = E_m - E_k$ намного превышает предельные частоты фононов, и в этом случае знаменатели в формуле (3.20) сводятся к $-\Delta_m$. Ввиду малости ω_0 можно пренебречь различием частот излучаемого и поглощаемого фононов. Тогда

$$w_{kn}^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{qsq's'} \left| \sum_{\alpha\beta} \langle k | W_{\alpha\beta} | n \rangle \langle n_{qs} + 1 | Q_{\alpha} | n_{qs} \rangle \langle n_{q's'} - 1 | Q_{\beta} | n_{q's'} \rangle \right|^2 \delta(\omega_{qs} - \omega_{q's'}),$$

$$W_{\alpha\beta} = 2V_{\alpha\beta} - \sum_{m} \frac{V_{\alpha} | m \rangle \langle m | V_{\beta} + V_{\beta} | m \rangle \langle m | V_{\alpha}}{\Delta_m}.$$
(3.21)

В дебаевской модели решетки это сводится к выражению

$$w_{kn}^{(2)} = \frac{1}{72\pi^3 d^2 v_m^{10}} \sum_{\alpha\beta} a_{\alpha} a_{\beta} |\langle k | W_{\alpha\beta} | n \rangle|^2 I_6, \ I_6 = \int_0^{\omega_0} \omega^6 n_{\omega} (n_{\omega} + 1) d\omega, \ (3.22)$$

где $\omega_{\rm D}$ - дебаевская частота. При $\hbar \omega >> kT$, I_6 пропорционально седьмой степени температуры, с ростом температуры эта зависимость ослабевает и достигает T^2 при $kT > \hbar \omega_{\rm D}$.

Если $|n\rangle$ и $|k\rangle$ - крамерсово сопряженные состояния, то матричный элемент $\langle n|W_{\alpha\beta}|k\rangle$ опять равен нулю. Он становится отличным от нуля при учете магнитного поля, при этом вероятность перехода по сравнению с аналогичной величиной для некрамерсова дублета приобретает дополнительный малый фактор ($g_J\mu_BB/\Delta_m$). Однако имеется более эффективная возможность получить ненулевую вероятность перехода, отмеченная еще Ван Флеком [50], а именно,

учет частот фононов в знаменателях выражения (3.20). Если привести к общему знаменателю выражение под знаком суммы по m, то получится формула аналогичная (3.22), с заменой I_6 на I_8 , а оператора $W_{\alpha\beta}$ на

$$W_{\alpha\beta}' = \hbar \sum_{m} \frac{V_{\alpha} \mid m \rangle \langle m \mid V_{\beta} - V_{\beta} \mid m \rangle \langle m \mid V_{\alpha}}{\Delta_{m}^{2}}.$$
(3.23)

В этом случае при низких температурах скорость релаксации пропорциональна T^9 , а при высоких – снова T^2 .

Если эффективный спин парамагнитного центра превышает $\frac{1}{2}$, то в качестве промежуточных состояний *m* могут выступать состояния спина, отличные от *n* и *k*. В этом случае $\hbar\omega_D \gg \Delta_m$ и в знаменателях выражения (3.20) можно оставить только частоты фононов. Тогда вероятность комбинационного процесса сводится к (3.22) с заменой I_6 на I_4 и оператора $W_{\alpha\beta}$ на оператор

$$W_{\alpha\beta}^{\prime\prime} = \hbar^{-1} \sum_{m} \left(V_{\alpha} \mid m \rangle \langle m \mid V_{\beta} - V_{\beta} \mid m \rangle \langle m \mid V_{\alpha} \right).$$
(3.24)

При низких температурах это приводит к скорости релаксации, пропорциональной T^{5} .

Если $\hbar\omega_D >> \Delta_m$, мы сталкиваемся с ситуацией, когда первое слагаемое в сумме по промежуточным состояниям *m* в выражении (3.20) обладает резким максимумом при $\hbar\omega_{qs} = \Delta_m$. При некоторых условиях вклад в вероятность перехода за счет этой особенности оказывается доминирующим, и для группы близких по энергии состояний с $\Delta_m \approx \Delta$ этот вклад в вероятность перехода можно представить в виде [51]:

$$w_{kn}^{(2)} = \frac{\Delta^6 n_{\Delta}(n_{\Delta}+1)}{72\pi^3 \hbar^2 d^5 v_m^{10}} \sum_{\alpha\beta} a_{\alpha} a_{\beta} \int \left| \sum_m \frac{\langle k | V_{\alpha} | m \rangle \langle m | V_{\beta} | n \rangle}{\omega - \omega_{mk} + i\gamma_{mm}/2} \right|^2 d\omega. \quad (3.25)$$

В особенно простой форме рассматриваемый вклад в вероятность записывается в случае, если уровень *E_m* не вырожден [23,24]:

$$w_{kn}^{(2)} = \frac{1}{\gamma_m} w_{km}^{(1)} w_{mn}^{(1)}, \quad \gamma_m \approx w_{km}^{(1)} + w_{nm}^{(1)}. \quad (3.26)$$

Вероятность (3.26) оказывается в точности такой, как если бы переход $n \to k$ представлял собой последовательность двух независимых однофононных переходов $n \to m$ и $m \to k$ (процесс типа резонансной флюоресценции, или двухступенчатый процесс). При низких температурах ($kT << \Delta$) зависимость этой вероятности от температуры оказывается экспоненциальной, ~ exp(- Δ/kT), а при температурах $kT > \Delta$ линейной, ~ T.

Мы уже показывали в предыдущей главе, что особенность при $\hbar\omega_{qs} = \Delta_m$ в (3.20) действительно имеет место, если амплитуды $b_N(t)$ вероятностей перехода из начального состояния O в состояние N рассчитываются на временах $\gamma_{n,k}^{-1} \cdot >> t >> \gamma_m^{-1}, \omega_0^{-1}$, что возможно лишь при условии $\gamma_m >> \gamma_{n,k}$. Это условие, очевидно, не выполняется, если промежуточный уровень располагается близко от основного дублета *n*, *k* парамагнитного иона, $\Delta_m \sim \omega_0$. Но на временах $t \ll \gamma_m^{-1}$, как вытекает из предыдущего рассмотрения, указанная особенность не возникает, и вклад соответствующих фононов при интегрировании по частотам можно просто «вырезать».

Таким образом, для системы парамагнитных центров с эффективным спином $S = \frac{1}{2}$ (крамерсовы дублеты) изложенная теория предсказывает температурную зависимость скорости спин-решеточной релаксации в виде

$$\tau^{-1} = aB^{4}T + b\exp(-\Delta/kT) + cT^{9}, \qquad (3.27)$$

где *а,b,с* – параметры подгонки к экспериментальным результатам, которые также могут быть рассчитаны приведенным формулам с ПО выше модели кристаллического поля. Для использованием той ИЛИ иной некрамерсовых дублетов первое слагаемое пропорционально B^2T , кроме того, T^9 следует заменить на T^7 . Более широкий температурный интервал можно охватить, если вместо T^9 (T^7) использовать I_8 (I_6). С помощью формулы (3.27) удалось интерпретировать значительный экспериментальный материал (результаты до 1972 г. систематизированы в монографии Альтшулера и Козырева [26]). Однако очень часто экспериментальные результаты не вписываются в рамки стандартной формулы (3.27), и особенно это касается низкотемпературных измерений. Возможные причины такого положения связаны с неполным учетом особенностей колебаний решетки, недостаточностью рассмотрения всего окружения парамагнитных центров как единого термостата, находящегося все время в равновесии при одной температуре *T*, наличием других подсистем в кристалле, взаимодействующих со спинами, кроме колебаний решетки.

В любом сложном кристалле помимо акустических существуют оптические колебания, иногда с достаточно узким частотным спектром около некоторого значения Δ/\hbar . Взаимодействие спинов с такими колебаниями приводит к вкладу в скорость релаксации такого же вида, как второе слагаемое в (3.27). Зависимость $\tau^{-1} = b \exp(-\Delta/kT)$ с $\Delta = 87.5$ сm⁻¹ наблюдалась в системах KY₃F₁₀, активированных ионами Ce³⁺, Nd³⁺, Yb³⁺, в области температур ~ 7 – 30 К [52,53], что явно указывает на сильную связь спинов с оптическими фононами соответствующей частоты, существующими в этом кристалле. Двухступенчатые процессы здесь исключаются, поскольку в штарковском спектре ни одного из трех ионов нет возбужденного состояния с энергией Δ .

В этих же системах при низких температурах наблюдалась скорость релаксации $\tau^{-1} \sim T^n$ с n = 1.6 - 4, что было приписано взаимодействию спинов с двухуровневыми системами. Отметим, что в кристалле KY₃F₁₀ имеются хорошие условия для образования двухуровневых центров, поскольку в структуре содержатся кубооктаэдрические комплексы F₁₂, в центре которых может разместиться еще один ион фтора, нецентральный.

колебаний в кристалле могут существовать Помимо оптических колебания, обусловленные локальные И квазилокальные различными дефектами, в том числе, и примесными парамагнитными ионами. Если спектр колебаний достаточно узок, их взаимодействие со спинами снова приводит к вкладу скорость В релаксации типа $bexp(-\Delta/kT)$. Нелинейная температурная зависимость скорости релаксации при низких температурах может еще быть обусловлена недостаточно сильной связью низкочастотных фононов, участвующих в однофононных процессах, с

остальными фононами решетки («узкое фононное горло») [26]. В этом случае скорость спин-решеточной релаксации оказывается зависящей от концентрации спинов.

Таким образом, температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации весьма многообразна. Ее исследование позволяет составить определенное представление о свойствах кристаллов, структуре примесных центров, их взаимодействии с окружением.

3.3. Полевая зависимость времени спин-решеточной релаксации

Формулы (3.6, 3.9, 3.10, 3.12) удобны для исследования зависимости времени спин-решеточной релаксации от величины и направления внешнего магнитного поля. Когда релаксация обусловлена механизмом Кронига-Ван Флека, для обсуждения зависимости от величины поля можно использовать и (3.13).Если более простую формулу рассмотреть систему невзаимодействующих спинов S = 1/2, то $f(\omega) \sim \delta(\omega - \omega_0)$, $\hbar \omega_0 = g_J \mu_B B$, и время релаксации оказывается пропорциональным B^4 . Очевидно, близкая к этой зависимость будет получаться каждый раз, когда имеется резкая резонансная линия с быстро ниспадающими крыльями. Если же, скажем, линия обладает лоренцевой формой с шириной σ и обрезается на частоте $\Delta >> \omega_0$, то в дополнение к слагаемому, пропорциональному B^4 , время релаксации будет содержать и член ~ $B^2 \sigma \Delta$. Как следует из экспериментов Песковацкого [54,55], предположение о достаточно большой протяженности крыльев резонансной линии нельзя считать лишенным всяких оснований. Если это предположение верно, то, как видно, отклонение ОТ закона $\tau^{-1} \sim B^4$ можно объяснить даже в рамках механизма Кронига-Ван Флека.

Уместно отметить здесь, что функция $f(\omega)$ в формуле (3.13) представляет форму линии, определяемую спин-спиновыми взаимодействиями, и тот факт, что за счет спин-решеточного взаимодействия даже для системы изолированных спинов получается почти лоренцева линия, крылья которой

тянутся до частот порядка дебаевской частоты, не дает ничего нового для полевой зависимости времени спин-решеточной релаксации [19]. По существу, влияние на релаксацию уширения спиновых уровней за счет спин-фононного взаимодействия является многофононным эффектом (см. гл. 2. раздел 2.3). Для расчета его необходимо учитывать вклад в релаксационные параметры диаграмм типа 3 – 14 на рисунке 14. Вычисления показывают, что при удалении от центра линии различные диаграммы начинают гасить друг друга. Таковы, например, диаграммы 7 и 8, 11 и 12. Таким образом, для прямых процессов, даже при учете спин-фононного уширения, оказываются важными только фононы резонансной частоты.

Что касается ориентационной зависимости τ^{-1} , то она очень просто определяется при помощи одних лишь соображений инвариантности относительно группы симметрии кристалла. Ввиду того, что числитель и знаменатель в правых частях формул (3.6), (3.9) являются полиномами небольших степеней относительно *B*, расчеты сводятся к составлению инвариантов из таких полиномов. Рассмотрим опять для определенности систему спинов *S* = 1/2, предполагая, что зеемановская энергия значительно превышает энергию спин-спиновых взаимодействий. Тогда

$$SpH_{s}^{2} \propto g_{\alpha\beta}g_{\alpha\gamma}B_{\beta}B_{\gamma} = g_{\alpha\beta}g_{\alpha\gamma}n_{\beta}n_{\gamma}B^{2} = g^{2}B^{2},$$

$$J_{s}([H_{s}, H_{1}], [H_{s}, H_{1}], 0) \propto B_{\alpha}B_{\beta}B_{\gamma}B_{\delta},$$
(3.28)

где $g_{\alpha\beta}$ - «g-тензор», и время релаксации переписывается в виде

$$\tau^{-1} = \frac{1}{g^4} A_{\alpha\beta\gamma\delta} n_\alpha n_\beta n_\gamma n_\delta, \qquad (3.29)$$

где величины $A_{\alpha\beta\gamma\delta}$ от ориентации магнитного поля не зависят.

Любопытно, что функциональная форма ориентационной зависимости оказывается в точности такой же, как и для системы изолированных друг от друга спинов [56]. Различие проявляется лишь в величине констант, на которые умножаются различные инварианты группы симметрии, составленные из тензора $n_{\alpha}n_{\beta}n_{\gamma}n_{\delta}$.

В заключение отметим, что практически без всяких изменений изложенную схему можно использовать и для рассмотрения двухфононных процессов в первом порядке по спин-решеточному взаимодействию и во втором порядке, если промежуточные уровни парамагнитных ионов отделены от основных интервалами, значительно превышающими предельную энергию фононов.

3.4. Спин-фононное взаимодействие и спин-решеточная релаксация в кристаллах LiYF₄, активированных редкоземельными ионами

В качестве примера реализации представленной выше методики расчета параметров электрон-фононного взаимодействия и скоростей релаксации мы представим в данном параграфе результаты вычислений для кристаллов LiYF₄, содержащих примесные редкоземельные ионы. Спектральные и магнитные свойства активированных редкоземельными ионами кристаллов двойных фторидов лития-иттрия интенсивно исследуются уже в течение нескольких десятилетий. Эти кристаллы являются модельными системами в теоретической спектроскопии и широко используются как эффективные лазерные материалы.

Кристаллы LiYF₄ имеют тетрагональную структуру (пространственная группа C_{4h}^{6}), элементарная ячейка содержит две формульные единицы. Векторы трансляции объёмно-центрированной решетки Браве равны (мы используем здесь и далее кристаллографическую систему координат): $a_1 = (a, a, -c)/2, a_2 =$ $(a, -a, c)/2, a_3 = (-a, a, -c)/2, a = 0.5164$ нм, c = 1.0741 нм [57]. Редкоземельные Y^{3+} ионы В (0. ионы замещают узлах \mathbf{Y}_1 0. c/2)И Y_2 (0, a/2, -c/4), с локальной симметрией S_4 , связанных операцией инверсии и, соответственно, магнитно-эквивалентных. Координаты четырех ближайших ионов фтора на расстоянии $R_1 = 0.2244$ нм относительно иона Y^{3+} в узле Y_1 равны $(x \ y \ z)$, $(-x \ -y \ z)$, $(y \ -x \ -z)$, $(-y \ x \ -z)$, где $x = (t - 1/2) \ a$, $y = (1/2 - p) \ a$, z = -q c, и p = 0.2817, t = 0.1645, q = 0.0813. Вторая координационная сфера из фтора С радиусом $R_2 = 0.2297$ нм также представляет собой ИОНОВ

деформированный тетраэдр с параметрами x = t a, y = (1/2 - p) a, z = (q - 1/4) c). Ионы Li⁺ находятся в узлах с координатами Li₁(0 0 0) и Li₂ (0, a/2, c/4).

 $4f^n$ оболочки Мультиплеты незаполненной электронной некрамерсовых редкоземельных ионов, содержащей чётное число электронов *n*, В кристаллическом (отвечающие расщепляются поле на синглеты неприводимым представлениям Γ_1 и Γ_2 точечной группы S_4) и дублеты Γ_{34} . Мультиплеты крамерсовых ионов расщепляются на дублеты, отвечающие неприводимым представлениям Г₅₆ и Г₇₈. Внешнее постоянное магнитное поле В смещает штарковские подуровни мультиплетов и расщепляет дублеты.

Гамильтониан редкоземельного иона, обладающего ядерным спином I, определенный в пространстве (2 J + 1) (2 I + 1) электронно-ядерных состояний основного мультиплета с полным электронным угловым моментом J, можно записать в виде

$$H_0 = H_{CF} + H_{RCF} + g_J \mu_B B J - \gamma \hbar B I + A J I + H_Q. \qquad (3.30)$$

Первое слагаемое в правой части (3.30) - оператор энергии иона в кристаллическом поле, определенный семью независимыми параметрами B_0^2 , B_0^4 , B_0^6 , $\operatorname{Re}B_4^4$, $\operatorname{Im}B_4^4$, $\operatorname{Re}B_4^6$, $\operatorname{Im}B_4^6$. Второе слагаемое соответствует взаимодействию со случайным кристаллическим полем, которое проявляется, в основном, в спектральных характеристиках некрамерсовых ионов, параметры случайного кристаллического поля обсуждаются в следующей главе. Третье и четвертое слагаемые в (3.30) соответствуют электронной И ядерной зеемановской энергии. Последние два слагаемых представляют сверхтонкое (магнитное и квадрупольное) взаимодействие электронной оболочки иона с его ядром. Параметры кристаллического поля, действующего на различные редкоземельные ионы в кристалле LiYF₄, были определены из анализа оптических и ЭПР спектров [58-61 (Ho³⁺), 62 (Er³⁺, Dy³⁺), 63 (Nd³⁺), 64 (Tb³⁺), 65 (Ce³⁺), 66 (Tm³⁺)]. Из сравнения параметров кристаллического поля, вычисленных в рамках модели обменных зарядов (см. параграф 1.1), с экспериментальными данными были определены параметры модели G_s, G_o, G_n,

использование которых даёт удовлетворительное согласие между теорией и экспериментом (см. таблицу 2).

Ln ³⁺		B_0^2	B_0^4	B_0^6	$\operatorname{Re}B_4^4$	$\operatorname{Im} B_4^4$	$\operatorname{Re}B_4^6$	$\operatorname{Im} B_4^6$
$G_s G_\sigma G_\pi$			-					
Ce ³⁺	экспер.	433	-1068	-67.2	-1144	655	-1095	458
Nd ³⁺	экспер.	372	-974	-20	-1116	598	-1020	200
2.5 4 2	расчет	360	-814	-55	-979	560	-620	259
Tb ³⁺	экспер.	388	-766	-57	-798	690	-645	390
Dy ³⁺	экспер.	330	-704	-70.4	-709	613	-527	319
Ho ³⁺	экспер.	381	-626	-52	-628	544	-519	317
5.6 5.6 2.8	расчет	308	-712	-33	-669	682	-459	378
Er ³⁺	экспер.	380	-640	-36.8	-699	662	-517	316
777	расчет	328	-723	-41.1	-683	696	-395	325
Tm ³⁺	экспер.	342	-664	-64	-626	641	-492	352
8 8 4	расчет	320	-682	-40	-644	656	-372	306
Yb ³⁺	экспер.	372	-616	-28.8	-561	568	-413	282

Таблица 2. Параметры кристаллического поля B_q^k (см⁻¹) в кристаллах LiYF₄: Ln³⁺ в кристаллографической системе координат

В расчетах параметров кристаллического поля были использованы постоянные экранирования σ_k из работ [5,67], моменты радиальной плотности 4f электронов <r^k> из [68]. Зависимости интегралов перекрывания (вычисленных на радиальных волновых функциях 4f электронов [68,69] и 2s, 2p функциях ионов фтора из [70]) от расстояния *R* между ионами были аппроксимированы функциями $S_0 \exp(-bR^c)$ (см. таблицу 3). Решеточные суммы были вычислены по методу Эвальда. Следует отметить, что энергии подуровней мультиплетов и gфакторы состояний редкоземельных дважды вырожденных ионов В S_4 кристаллическом поле симметрии определяются лишь шестью независимыми параметрами кристаллического поля (в частности, можно повернуть систему координат вокруг тетрагональной оси симметрии так, чтобы параметр $\text{Im} B_4^4$ обратился в ноль, из анализа спектров, как правило, определяется лишь модуль параметра B_4^4). Однако для корректного описания откликов редкоземельных ионов на внешние возмущения (одноосное сжатие, сильное магнитное поле) и процессов релаксации нужно использовать гамильтониан ионов, определенный в фиксированной (кристаллографической, например) системе координат. Приведенные в таблице 2 знаки и относительные величины параметров $\operatorname{Re} B_4^4$ и $\operatorname{Im} B_4^4$, $\operatorname{Re} B_4^6$ и $\operatorname{Im} B_4^6$ соответствуют результатам вычислений в модели обменных зарядов.

Температурные зависимости времен спин-решеточной релаксации в основных состояниях ионов Ce^{3+} , Nd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} в кристалле LiYF₄ были измерены в работе [71] в области температур 1.5 – 40 К.

При рассмотрении низкотемпературной динамики намагниченности редкоземельных ионов можно учитывать только нижнюю часть спектра электронно-ядерных состояний |*LSJJ*_z>|*II*_z>, относящихся к OCHOBHOMV мультиплету, и ограничиться рассмотрением взаимодействия 4f электронов с акустическими фононами (энергии оптических фононов в LiYF₄ превышают 100 К [72]). Произвольную деформацию решетки LiYF₄ можно описать линейными комбинациями компонент тензора деформации, преобразующимися фактор группы C_{4h} : $e(A_a^1) = e_{zz}$; неприводимым представлениям по $e(A_g^2) = (e_{xx} + e_{yy})/2;$ $e(B_g^1) = e_{xx} - e_{yy};$ $e(B_g^2) = e_{xy};$ $e_1(E_g) = e_{xz};$ $e_2(E_g) = e_{yz}.$ Гамильтониан электрон-фононного взаимодействия, обусловленного модуляцией кристаллического поля упругими волнами, линейный по операторам рождения и уничтожения фононов, имеет вид (1.62) (отметим, что имеют место следующие соотношения совместности неприводимых представлений фактор-группы решетки C_{4h} и точечной группы симметрии S₄ редкоземельных ионов: $A_g, B_u \to \Gamma_1, B_g, A_u \to \Gamma_2, E_g, E_u \to \Gamma_{34}$), где $B_q^k(A_g^1) = B_{q,zz}^k$, $B_a^k(A_a^2) = B_{a,xx}^k + B_{a,yy}^k,$

$$B_q^k(B_g^1) = (B_{q,xx}^k - B_{q,yy}^k)/2, B_q^k(B_g^2) = 2B_{q,xy}^k, B_{q,1}^k(E_g) = 2B_{q,xz}^k, B_{q,2}^k(E_g) = 2B_{q,yz}^k.$$

Постоянные связи $B_{q,\lambda}^k(\Gamma_j^l)$ можно определить из
пьезоспектроскопических исследований [73-75] (мы не учитываем ниже

Таблица 3. Интегралы перекрывания $S = a \exp(-bR^c)$ 4*f* волновых функций ионов Ln³⁺ и 2*s*, 2*p* -функций ионов фтора F⁻ (*R* - расстояние между ионами в ангстремах).

Ln ³⁺	S _s			Sσ			\mathbf{S}_{π}		
	а	b	С	а	b	С	а	b	С
Ce ³⁺	0.33488	0.65731	1.62120	0.09989	0.22334	2.07519	0.90879	1.47320	1.10467
Pr^{3+}	0.32212	0.69683	1.61116	0.10845	0.29579	1.91706	0.90405	1.54832	1.09520
Nd^{3+}	0.30215	0.70753	1.62630	0.09926	0.27942	1.99212	0.92860	1.63321	1.08021
$\mathrm{Sm}^{\mathrm{3+}}$	0.28373	0.73455	1.64708	0.09951	0.30976	1.98306	0.93520	1.73174	1.07254
Eu^{3+}	0.29881	0.80485	1.60737	0.12033	0.43077	1.77644	1.53409	2.16677	0.96511
Gd^{3+}	0.28250	0.80499	1.62612	0.10791	0.39108	1.86857	1.16750	1.99753	1.01853
Tb^{3+}	0.30001	0.85897	1.60209	0.12965	0.49358	1.73280	1.57569	2.26222	0.96229
Dy^{3+}	0.30021	0.88348	1.59959	0.12356	0.47896	1.77320	1.50574	2.25892	0.97182
Ho ³⁺	0.36766	1.03883	1.50990	0.15360	0.61729	1.62408	3.40013	2.97068	0.84070
Er^{3+}	0.33402	1.01515	1.53893	0.14760	0.61612	1.64202	2.19550	2.65421	0.90430
Tm^{3+}	0.33789	1.05503	1.52924	0.19678	0.81048	1.48051	2.91064	2.93065	0.86240
Yb ³⁺	0.35739	1.13291	1.49469	0.18340	0.79648	1.50568	2.95344	3.00332	0.85498

возможных локальных изменений упругих свойств кристаллической решетки вблизи примесных ионов). Энергию упруго деформированной решетки запишем в виде (на единицу объёма)

$$E_{lat} = \frac{1}{2} \sum_{\Gamma_j \lambda ll'} C_{\lambda}(\Gamma_j^{ll'}) e_{\lambda}(\Gamma_j^{l}) e_{\lambda}(\Gamma_j^{l'}) - \sum_{\Gamma_j \lambda l} \sigma_{\lambda}(\Gamma_j^{l}) e_{\lambda}(\Gamma_j^{l}).$$
(3.31)

Здесь $\sigma_{\lambda}(\Gamma_{i}^{l})$ - компоненты тензора напряжений,

$$C(A_g^{11}) = C_{33}, \quad C(A_g^{12}) = 2C_{13}, \quad C(A_g^{22}) = 2(C_{11} + C_{12}), \quad C(B_g^{11}) = (C_{11} - C_{12})/2,$$

$$C(B_g^{12}) = 2C_{16}, \quad C(B_g^{22}) = 4C_{66}, \quad C_1(E_g) = C_2(E_g) = 4C_{44}.$$

Упругие постоянные C_{ij} кристалла LiYF₄ при температурах 300 К ($C_{11} = 121, C_{12} = 60.9, C_{13} = 52.6, C_{16} = -7.7, C_{33} = 156, C_{44} = 40.9, C_{66} = 17.7$ (ГПа)) и 4.2 К ($C_{11} = 124.6, C_{12} = 63.4, C_{13} = 56.3, C_{16} = -8.5, C_{33} = 162.2, C_{44} = 43.3, C_{66} = 19.7$ (ГПа)) были измерены в работе [76].

Одноосное сжатие кристалла в направлении, заданном направляющими косинусами n_{α} , индуцирует напряжения $\sigma_{\alpha\beta} = -pn_{\alpha}n_{\beta}$, где p – давление. Соответствующие деформации решетки равны

$$e_{\lambda}(\Gamma_{j}^{l}) = \sum_{l'} S_{\lambda}(\Gamma_{j}^{ll'}) \sigma_{\lambda}(\Gamma_{j}^{l'}), \qquad (3.32)$$

где $S = C^{-1}$ – тензор упругих податливостей, $\sigma(A_g^1) = -pn_z^2$, $\sigma(A_g^2) = -p(n_x^2 + n_y^2)$, $\sigma(B_g^1) = -p(n_x^2 - n_y^2)/2$, $\sigma(B_g^2) = -2pn_xn_y$, $\sigma_1(E_g) = -2pn_xn_z$, $\sigma_2(E_g) = -2pn_yn_z$. В частности, сжатие кристалла вдоль оси симметрии индуцирует только полносимметричные деформации $e(A_g^1) = -pS(A_g^{11}) = -p(C_{11} + C_{12})/\Delta(A_g)$, $e(A_g^2) = -pS(A_g^{12}) = pC_{13}/\Delta(A_g)$, $\Delta(A_g) = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2$.

При сжатии кристалла в базисной плоскости под углом
$$\varphi$$
 к оси *а* индуцируются деформации A_g и B_g симметрии:

$$e(A_g^1) = -pS(A_g^{12}); \quad e(A_g^2) = -pS(A_g^{22}) = -pC_{33}/2\Delta(A_g);$$
 (3.33)

$$e(B_g^1) = -p[S(B_g^{11})\cos(2\varphi)/2 + S(B_g^{12})\sin(2\varphi)]; \qquad (3.34)$$

$$e(B_g^2) = -p[S(B_g^{12})\cos(2\varphi)/2 + S(B_g^{22})\sin(2\varphi)]; \qquad (3.35)$$

здесь $S(B_g^{11}) = 2C_{66} / \Delta(B_g), \ S(B_g^{12}) = -C_{16} / \Delta(B_g),$ $S(B_g^{22}) = (C_{11} - C_{12}) / 4\Delta(B_g), \ \Delta(B_g) = (C_{11} - C_{12})C_{66} - 2C_{16}^2.$

Взаимодействие редкоземельных ионов с полносимметричными деформациями определяется четырнадцатью независимыми постоянными связи $B_0^2(A_g^l)$, $B_0^4(A_g^l)$, $B_0^6(A_g^l)$, $\operatorname{Re}B_4^4(A_g^l)$, $\operatorname{Im}B_4^4(A_g^l)$, $\operatorname{Re}B_4^6(A_g^l)$, $\operatorname{Im}B_4^6(A_g^l)$ (*l*=1,2). В работе [73] были измерены смещения линий поглощения в кристалле LiYF₄:Er³⁺, отвечающие переходам из подуровней основного мультиплета на подуровни мультиплета ⁴I_{11/2} при одноосном сжатии кристалла (*p* = 160 МПа) вдоль оси *c* и в плоскости (001) при температурах 4.2 и 77 K (см. рисунок 28).



Рис. 28. Уровни энергии иона Er³⁺ в кристалле LiYF₄. Стрелками указаны переходы, соответствующие линиям поглощения, на которых измерены индуцированные одноосным сжатием смещения.

Разности смещений линий, отвечающих переходам с общим начальным либо конечным состоянием, определяют индуцированные сжатием изменения
энергетических интервалов между подуровнями основного и верхнего мультиплетов (см. таблицу 4). Результаты измерений удовлетворительно описываются разностями соответствующих диагональных матричных электрон-деформационного элементов оператора взаимодействия с параметрами, приведенными в столбцах 4, 7 таблицы 5, вычисленными с собственными функциями оператора Гамильтона волновыми иона В кристаллическом поле.

Таблица 4. Разности смещений уровней энергии $\delta(E(\Gamma)-E(\Gamma'))$ при одноосном сжатии кристалла LiYF₄:Er³⁺ (см⁻¹/100 МПа)

мультиплет	$p \parallel c$		$p\perp c$		
Γ - Γ'	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	
${}^{4}\mathrm{I}_{15/2}\ \Gamma_{78}{}^{1}\text{-}\ \Gamma_{56}{}^{1}$	-0.18	-0.170	0.08	0.083	
${}^{4}\mathrm{I}_{15/2} \ \Gamma_{56}{}^{2}\text{-}\ \Gamma_{78}{}^{1}$	0.23	0.211	-0.12	-0.117	
${}^{4}\mathrm{I}_{15/2}$ $\Gamma_{78}{}^{2}$ - $\Gamma_{56}{}^{2}$	-0.01	-0.014	0.06	0.038	
${}^{4}\mathrm{I}_{11/2} \ \Gamma_{56}{}^{1}$ - $\Gamma_{78}{}^{1}$	-0.03	-0.043	0.05	0.043	
${}^{4}I_{11/2} \Gamma_{56}{}^{2} \Gamma_{56}{}^{1}$	0.02	0.022	0.05	0.050	
${}^{4}I_{11/2} \Gamma_{56}{}^{3} \Gamma_{56}{}^{2}$	-0.04	-0.004	0.04	0.016	
${}^{4}I_{11/2} \Gamma_{78}{}^{2} - \Gamma_{56}{}^{3}$	0.01	0.012	-0.04	-0.004	

В анализе экспериментальных данных в качестве «затравочных» использовались результаты вычислений постоянных электрон-фононного взаимодействия в рамках модели обменных зарядов (см. столбцы 2, 3 и 5, 6 таблицы 5). В соответствии с формулами (1.70), (1.71), (1.42-1.44) были вычислены постоянные связи с макро- $(B_q^{ik}(A_g^l))$ и микро-деформациями решетки (при деформациях A_g симметрии индуцируются три типа смещений подрешеток ионов фтора, пропорциональных изменениям введенных выше структурных параметров p, t и q), затем были вычислены перенормированные постоянные связи с макродеформациями $B_q^k(A_g^l)$ в соответствии с (1.61),

элементы динамической матрицы решетки a(ss') и матрицы b(s), определяющей взаимодействие макро- и микро-деформаций, были вычислены с использованием параметров модели динамики решетки LiYF₄ [72,77]. Перенормировка, обусловленная взаимосвязью микро- и макроскопических деформаций, приводит к существенному отличию «затравочных» $B'_q^k(\Gamma_g^l)$ и эффективных постоянных связи $B_q^k(\Gamma_g^l)$, которые могут отличаться на порядок величины и иметь разные знаки.

ka	$B'^k_q(A^1_g)$	$B_q^k(A_g^1)$		$B'^k_q(A^2_g)$	B_q^k ((A_g^2)	
кү	расчёт	расчёт экспер.		расчёт	расчёт	экспер.	
1	2	3	4	5	6	7	
2 0	32	1248	700	-1710	-2800	-1800	
4 0	2440	1432	1120	2856	4240	4000	
6 0	1712	1392	1440	-1408	-656	-800	
4 4, Re	2036	2237	2200	3086	2300	2295	
4 4, Im	-1635	-1487	-1482	-3435	-722	-765	
6 4, Re	1651	1088	998	2070	2132	1853	
6 4, Im	-716	-300	-428	-1950	-2389	-1568	

Таблица 5. Постоянные связи (см⁻¹) с деформациями A_g симметрии в кристалле LiYF₄:Er³⁺

эффективных Результаты расчета постоянных весьма критичны относительно используемых параметров модели динамики решетки. По этой причине, хотя приведённые в данном параграфе вычисленные величины постоянных электрон-деформационного взаимодействия составляют основу для количественного анализа различных эффектов, обусловленных взаимодействием примесных редкоземельных ионов с длинноволновыми акустическими фононами в кристалле LiYF₄, необходимо корректировать результаты вычислений, сравнивая их с данными измерений.

Одноосное сжатие кристаллов LiYF₄ в базисной плоскости решетки расщепляет дублеты с волновыми функциями $|\Gamma_{34} \pm \rangle$ в спектрах примесных некрамерсовых ионов. В линейном приближении по давлению соответствующие расщепления равны

$$\Delta(\Gamma_{34}, \varphi) = 2| < \Gamma_{34} + |\sum_{qk, i=1,2} B_q^k(B_g^i) e(B_g^i) C_q^{(k)} | \Gamma_{34} - >|.$$
(3.36)

С целью определения шестнадцати независимых параметров связи с деформациями решетки B_g -симметрии $B_q^k(B_g^l)$ в работах [74,75] были измерены индуцированные сжатием расщепления дублетов в спектрах ионов Tm³⁺ и Ho³⁺ при различных направлениях давления относительно кристаллографических осей в плоскости (001) (см. таблицу 6).

Таблица 6. Пьезоиндуцированные расщепления дублетов ионов Ho^{3+} и Tm^{3+} в кристалле LiYF₄ (см⁻¹/100 МПа)

Ион, мультиплет							
энергия	φ=	= 5°	$\varphi = \hat{x}$	$\varphi = 30.7^{\circ}$		$\phi = 45^{\circ}$	
дублета (см ⁻¹)							
	экспер.	расчет	экспер.	расчет	экспер.	расчет	
$Ho^{3+5}I_8$ 0	0.33	0.30	0.67	0.46	0.53	0.40	
$Ho^{3+5}I_8$ 72	1.12	1.28	1.50	1.68	1.14	1.33	
$Ho^{3+5}I_6$ 8686	0.62	0.70	0.71	0.73	0.38	0.50	
$Ho^{3+5}I_6$ 8783	1.90	1.53	2.20	2.03	2.00	1.62	
$Ho^{3+5}I_5$ 11240	0.34	0.38	0.44	0.45	0.34	0.34	
$Ho^{3+5}I_5$ 11248	0.43	0.33	0.50	0.26	0.53	0.28	
$Ho^{3+5}I_5$ 11327	1.45	1.42	1.95	1.83	1.60	1.43	
Ho ^{3+ 5} F ₅ 15491	0.52	0.41	0.67	0.36	0.62	0.32	
$Ho^{3+5}F_5$ 15620	1.01	1.04	1.18	1.25	0.82	0.95	
$Tm^{3+3}H_6$ 30	5.10	5.48	6.70	7.00	5.40	5.48	
Tm ^{3+ 3} H ₅ 8299	4.50	4.66	5.86	5.85	4.70	4.54	
Tm ^{3+ 3} H ₄ 12643	2.40	2.32	3.00	2.78	2.40	2.09	
$Tm^{3+3}F_3$ 14518	1.40	1.30	1.90	1.78	1.70	1.45	
$Tm^{3+3}F_2$ 15202	1.60	1.59	2.30	2.27	1.90	1.92	

Расщепления оптических линий, отвечающих синглет-дублетным переходам, были измерены непосредственно в σ-поляризованных спектрах поглощения либо по сигналам линейного дихроизма. Полученные из анализа

экспериментальных данных постоянные связи приведены в таблице 7. Следует отметить, что вследствие существенной зависимости расщеплений, вычисляемых в соответствии с (3.36), от структуры волновых функций ионов в кристаллическом поле, возможных погрешностей в ориентации образцов и ошибок в измерениях малых расщеплений найденные величины постоянных связи могут заметно отличаться от реальных характеристик рассматриваемых кристаллов. Как видно из таблицы 7, результаты расчета постоянных связи качественно согласуются с результатами спектральных исследований.

Дополнительная информация о постоянных связи редкоземельных ионов с деформациями решетки была получена из измерений индуцированных одноосным сжатием смещений линий ЭПР ΔB (изменений резонансного магнитного поля при фиксированной частоте СВЧ поля) кристаллов LiYF₄, активированных ионами Er^{3+} , Dy^{3+} [78].

В кристаллографической системе координат эффективный спиновый гамильтониан крамерсова дублета (1.72) принимает вид

$$\begin{split} H_{S} &= \mu_{B} \{ [g_{\parallel} + \sum_{l=1,2} \overline{G}(A_{g}^{l})e(A_{g}^{l})]S_{z}B_{z} + [g'_{\perp} + \sum_{l=1,2} G'(A_{g}^{l})e(A_{g}^{l})](S_{x}B_{x} + S_{y}B_{y}) + \\ [g''_{\perp} + \sum_{l=1,2} G''(A_{g}^{l})e(A_{g}^{l})](S_{x}B_{y} - S_{y}B_{x}) + \sum_{l=1,2} G'(B_{g}^{l})e(B_{g}^{l})(S_{x}B_{x} - S_{y}B_{y}) + \\ \sum_{l=1,2} G''(B_{g}^{l})e(B_{g}^{l})(S_{x}B_{y} + S_{y}B_{x}) + \overline{G}(E_{g})S_{z}[B_{x}e_{1}(E_{g}) + B_{y}e_{2}(E_{g})] + \\ B_{z}e_{1}(E_{g})[G'(E_{g})S_{x} - G''(E_{g})S_{y}] + B_{z}e_{2}(E_{g})[G'(E_{g})S_{y} + G''(E_{g})S_{x}] + \\ (1 - \frac{g_{\parallel}}{g_{J}})[(g'_{\perp}S_{x} - g''_{\perp}S_{y})(\theta_{z}B_{y} - \theta_{y}B_{z}) + (g'_{\perp}S_{y} + g''_{\perp}S_{x})(\theta_{x}B_{z} - \theta_{z}B_{x})] + \\ (g_{\parallel} - \frac{|g_{\perp}|^{2}}{g_{J}})S_{z}(\theta_{y}B_{x} - \theta_{x}B_{y})\}. \end{split}$$

 $g_{\parallel} = 2g_J < + |J_z| + >, g_{\perp} = 2g_J < + |J_x| - > = g'_{\perp} + ig''_{\perp},$ постоянные спин-фононного взаимодействия можно записать в виде линейных электрон-деформационного комбинаций параметров взаимодействия, используя второе приближение теории возмущений по сумме энергии взаимодействия с внешним магнитным полем и оператора (1.62). В частности, для основного состояния:

а

Здесь

Таблица 7. Постоянные связи (10^3 см⁻¹) с деформациями B_g симметрии в кристаллах LiYF₄:Ln³⁺, определенные из пьезоспектроскопических исследований

	l = 1				<i>l</i> = 2					
			Er	3+				Er	3+	
	Dy^{3+}	Ho ³⁺	экспер.	расчет	Tm ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	экспер.	расчет	Tm ³⁺
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\operatorname{Re} B_2^2(B_g^l)$	1.67	1.71	1.61	1.47	1.63	3.36	3.36	3.32	2.93	3.91
$\operatorname{Im} B_2^2(B_g^l)$	-1.88	-1.84	-1.76	-1.69	-1.76	0.72	0.56	0.56	1.32	0.58
$\operatorname{Re}B_2^4(B_g^l)$	-1.08	-1.04	-1.04	-0.98	-1.04	-1.97	-2.72	-2.60	-2.50	-2.72
$\operatorname{Im} B_2^4(B_g^l)$	-1.83	-2.21	-2.46	-4.63	-2.84	-1.80	-1.55	-1.55	-2.40	-2.05
$\operatorname{Re}B_2^6(B_g^l)$	-0.21	0.21	0.38	0.36	-0.34	-0.82	-0.82	-0.82	-1.14	-0.90
$\operatorname{Im} B_2^6(B_g^l)$	0.70	0.71	0.48	0.81	0.48	0.82	1.13	0.69	1.11	1.08
$\operatorname{Re}B_6^6(B_g^l)$	-0.64	-0.53	-0.62	-0.78	-0.79	-0.98	-1.08	-1.82	-1.84	-1.40
$\operatorname{Im} B_6^6(B_g^l)$	0.73	0.73	0.94	1.04	0.94	1.10	1.31	1.26	2.11	1.73

$$\overline{G}(A_g^l) = -4g_J \operatorname{Re} \sum_{kq} B_q^k(A_g^l) \sum_j \varepsilon_j^{-1} < + |C_q^{(k)}| j > < j |J_z| + >, \qquad (3.38)$$

$$G(A_g^l) = -4g_J \sum_{kq} B_q^k (A_g^l) \sum_j \varepsilon_j^{-1} < + |J_x| j > < j | C_q^{(k)} | ->,$$
(3.39)

$$G(B_g^l) = -4g_J \sum_{kq} B_q^k(B_g^l) \sum_j \varepsilon_j^{-1} < -|C_q^{(k)}| j > < j |J_x| + >,$$
(3.40)

$$G(E_g) = -4g_J \sum_{kq} B_{q,1}^k(E_g) \sum_j \varepsilon_j^{-1} < + |J_z| j > < j |C_q^{(k)}| ->,$$
(3.41)

$$\overline{G}(E_g) = -4g_J \operatorname{Re} \sum_{kq} B_{q,1}^k(E_g) \sum_j \varepsilon_j^{-1} < + |J_x| j > < j | C_q^{(k)} | + >, \qquad (3.42)$$

где $G'(\Gamma) = \operatorname{Re} G(\Gamma), G''(\Gamma) = \operatorname{Im} G(\Gamma), |j> и |\varepsilon_{j>} - волновые функции и энергии возбужденных состояний.$

Если магнитное поле и ось сжатия лежат в базисной плоскости решетки под углами ψ и ϕ , соответственно, относительно оси *a*, изменение эффективного *g*-фактора крамерсова дублета равно

$$\Delta g_{\perp} = \Delta g_{\perp}(A_g) + \Delta g_{\perp}(B_g), \qquad (3.43)$$

где

$$\Delta g_{\perp}(A_g) = \operatorname{Re}[g_{\perp}^* \sum_{l=1,2} G(A_g^l) e(A_g^l)] / |g_{\perp}|, \qquad (3.44)$$

$$\Delta g_{\perp}(B_g) = \sum_{l=1,2} e(B_g^l) [\operatorname{Re}\tilde{G}(B_g^l) \cos(2\psi) + \operatorname{Im}\tilde{G}(B_g^l) \sin(2\psi)], \quad (3.45)$$

 $\tilde{G}(B_g^l) = g_{\perp}G(B_g^l) / |g_{\perp}|$, и компоненты тензора деформации определены формулами (3.33)-(3.35). Сдвиг линии ЭПР связан с изменением *g*-фактора соотношением $\Delta B = -B\Delta g_{\perp} / |g_{\perp}|$. Поскольку в соответствии с (3.45)

$$\Delta g_{\perp}(B_g,\psi) + \Delta g_{\perp}(B_g,\psi \pm \pi/2) = 0,$$

разность смещений линий при изменении направления магнитного поля на $\pi/2$ определяется только постоянными связи с деформациями B_g симметрии. Чтобы найти четыре постоянных связи $\operatorname{Re} \tilde{G}(B_g^l)$, $\operatorname{Im} \tilde{G}(B_g^l)$ (*l*=1,2), измерения были выполнены при сжатии образцов вдоль осей [100] и [110] (при давлении до 50

МПа) в магнитных полях, направленных под углами $\psi = 0, \pi/4, \pi/2, 3\pi/4$ (см. таблицу 8). Используя измеренные сдвиги *g*-факторов, получаем из уравнений (3.45) величины эффективных постоянных спин-фононного взаимодействия таблицу 9). Приведенные таблице (см. В 7 параметры электрондеформационного взаимодействия крамерсовых получены для ионов варьированием результатов вычислений с учетом линейных соотношений (3.40) между этими параметрами и измеренными постоянными спин-фононного взаимодействия.

Таблица 8. Индуцированные B_g - деформациями относительные изменения gфакторов в основном состоянии примесных ионов Ln^{3+} в кристалле LiYF₄ при различных ориентациях магнитного поля и направления сжатия.

		$\Delta g_{\perp}($	MПa)			
Ψ	φ	$Dy^{3+} g_{\perp}$	=9.219	$\mathrm{Er}^{3+} \mid g_{\perp}$	$ g_{\perp} = 8.105$	
		экспер.	расчет	экспер.	расчет	
0	0	-1.86	-1.53	1.46	1.48	
$\pi/4$	$\pi/4$	5.19	6.87	1.66	1.63	
0	-π/4	7.76	6.17	-1.92	-1.86	
π/4	0	-4.16	-3.69	1.90	1.89	

Вычисленные параметры связи иона Er^{3+} с E_g деформациями приведены в таблице 10.

Таблица 9. Параметры спин-фононного взаимодействия в кристаллах LiYF₄:Ln³⁺

	Dy	y ³⁺	Er ³⁺		
	экспер.	расчет	экспер.	расчет	
$\operatorname{Re}\tilde{G}(B_g^1)$	-18.0	-11.6	-45.6	-47.5	
$\operatorname{Im} \tilde{G}(B_g^1)$	317	317	-71.0	-70.9	
$\operatorname{Re}\tilde{G}(B_g^2)$	506	401	-82.5	-78.3	
$\mathrm{Im}\tilde{G}(B_g^2)$	-508	-615	-53.8	-52.4	

k q	$\operatorname{Re}B_{q,1}^k(E_g)$	$\operatorname{Re}B_{q,2}^k(E_g)$	$\operatorname{Im} B_{q,1}^k(E_g)$	$\operatorname{Im} B_{q,2}^k(E_g)$
21	-796	-1468	-1468	796
41	1839	1785	1785	-1839
61	1479	330	330	-1479
43	-7900	-5625	5625	-7900
63	-1634	1307	-1307	-1634
65	2297	182	182	-2297

Таблица 10. Параметры взаимодействия иона Er^{3+} с деформациями E_g симметрии (см⁻¹)

Вероятность перехода в единицу времени между состояниями парамагнитного иона m и f с поглощением или излучением низкочастотного акустического фонона в общем случае можно представить в виде (см. (1.66)-(1.69), (3.16))

$$W_{m \to f} = \frac{\omega_{mf}^{3}}{8\pi^{2}\hbar d} \sum_{\nu=\nu_{ac}} \int \frac{\sin\theta d\theta d\phi}{\nu_{\nu}^{5}(\theta\phi)} | \langle f | \sum_{kq,lj\lambda} B_{q,\lambda}^{k}(\Gamma_{j}^{l})[e_{\lambda}(\Gamma_{j}^{l})]C_{q}^{(k)} + i[\theta_{\gamma}][H_{CF},J_{\gamma}]|m\rangle|^{2} [n(\omega_{mf})+1].$$

$$(3.46)$$

Здесь $\omega_{mf} = (E_m - E_f)/\hbar$, E_m и E_f – энергии соответствующих состояний, частота резонансных фононов равна $|\omega_{mf}|$, $v_v(\theta \varphi)$ – скорость звука в направлении волнового вектора фонона q, заданном угловыми координатами θ и φ . Если электрон-деформационного взаимодействия постоянные И параметры кристаллического поля известны, расчет вероятностей переходов сводится к вычислению матричных элементов сферических операторов на собственных (3.30).иона Усреднение по функциях гамильтониана направлениям распространения акустических фононов с различными поляризациями может быть выполнено численно с использованием решений уравнений для упругих кристаллической решетке. Для кристалла LiYF₄ волн В интегралы

$$<[a][b] >= \sum_{v=v_{ac}} \int [a][b] v_v^{-5} \sin \theta d\theta d\phi \text{ равны (в единицах } 10^{-18} (сек/м)^5) [79]$$

$$<[e(A_g^1]^2 >= 4.38; \quad <[e(A_g^1][e(A_g^2)] > = -2.47; \quad <[e(A_g^2]^2 >= 2.02;$$

$$<[e(B_g^1]^2 >= 35.44; <[e(B_g^1][e(B_g^2)] > = 9.56; \quad <[e(B_g^2]^2 >= 15.00;$$

$$<[\theta_x]^2 >= 7.09; \quad <[\theta_z]^2 > = 21.83; \quad <[e_\lambda(E_g]^2 >= 4.624;$$

$$<[\theta_x][e_2(E_g)] >= -<[\theta_y][e_1(E_g)] >= -1.46.$$

Скорость спин-решеточной релаксации T_{1d}^{-1} , характеризующую время установления равновесия между подуровнями основного дублета крамерсова иона при низких температурах, обусловленную прямыми переходами между этими подуровнями, можно вычислить без обращения к численным методам диагонализации матриц, рассматривая в качестве возмущения динамический спиновый гамильтониан (в частности, линейные по переменным решетки слагаемые оператора (3.37)).

Рассмотрим более детально скорость спин-решеточной релаксации крамерсовых редкоземельных ионов в кристалле LiYF₄ во внешнем магнитном поле $B = (B \cos \varphi, B \sin \varphi, 0)$, направленном в базисной плоскости решетки под углом φ к оси *a*. В этом случае расщепление дублета равно $|g_{\perp}| \mu_B B = \hbar \omega_0$, а волновые функции зеемановских подуровней равны

$$\psi_{1} = (|+> -e^{i(\varphi - \vartheta_{0})}|->)/\sqrt{2},$$

$$\psi_{2} = (e^{-i(\varphi - \vartheta_{0})}|+> -|->)/\sqrt{2},$$
(3.47)

где \mathcal{G}_0 - аргумент комплексного *g*-фактора g_{\perp} . Вероятности переходов $w_{1\rightarrow 2}$ и $w_{2\rightarrow 1}$ определяются матричными элементами оператора (3.37) на функциях (3.47). Используя разложения динамических деформаций по нормальным координатам решетки (см. (1.66), (1.67)), получаем

$$T_{1d}^{-1} = \frac{\hbar\omega_0^5}{32\pi^2 d |g_{\perp}|^2} \operatorname{cth}\left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}\right) [W - R\cos(4\varphi) - I\sin(4\varphi)], \quad (3.48)$$

где

$$\begin{split} W &= \left(1 - \frac{g_{\parallel}}{g_{J}}\right)^{2} |g_{\perp}|^{2} < [\theta_{z}]^{2} > + \left(g_{\parallel} - \frac{|g_{\perp}|^{2}}{g_{J}}\right)^{2} < [\theta_{x}]^{2} > + \\ \overline{G}(E_{g})^{2} < [e_{1}(E_{g})]^{2} > - \left(g_{\parallel} - \frac{|g_{\perp}|^{2}}{g_{J}}\right) \overline{G}(E_{g}) < [\theta_{x}][e_{2}(E_{g})] > + \\ (\operatorname{Im} \tilde{G}(A_{g}^{1}))^{2} < [e(A_{g}^{1})]^{2} > + (\operatorname{Im} \tilde{G}(A_{g}^{1}))^{2} < [e(A_{g}^{2})]^{2} > + \qquad (3.49) \\ 2 \operatorname{Im} \tilde{G}(A_{g}^{1}) \operatorname{Im} \tilde{G}(A_{g}^{2}) < [e(A_{g}^{1})][e(A_{g}^{2})] > + |\tilde{G}(B_{g}^{1})|^{2} < [e(B_{g}^{1})]^{2} > /2 + \\ |\tilde{G}(B_{g}^{2})|^{2} < [e(B_{g}^{2})]^{2} > /2 + |\tilde{G}(B_{g}^{1})\tilde{G}(B_{g}^{2})| < [e(B_{g}^{1})][e(B_{g}^{2})] > , \\ R &= \frac{1}{2} \operatorname{Re}(\tilde{G}(B_{g}^{1})^{2} < [e(B_{g}^{1})]^{2} > + \tilde{G}(B_{g}^{2})^{2} < [e(B_{g}^{2})]^{2} > + \\ 2\tilde{G}(B_{g}^{1})\tilde{G}(B_{g}^{1}) < [e(B_{g}^{1})][e(B_{g}^{2})] >), \\ I &= \frac{1}{2} \operatorname{Im}(\tilde{G}(B_{g}^{1})^{2} < [e(B_{g}^{1})]^{2} > + \tilde{G}(B_{g}^{2})^{2} < [e(B_{g}^{2})]^{2} > + \\ 2\tilde{G}(B_{g}^{1})\tilde{G}(B_{g}^{1}) < [e(B_{g}^{1})][e(B_{g}^{2})] >). \end{split}$$

Здесь $\tilde{G}(A_g^l) = g_{\perp}^* G(A_g^l) / |g_{\perp}|$. Зависимость скорости релаксации от направления магнитного поля имеет вид характерной для тетрагональной симметрии четырёх-лепестковой розетки.

С учётом индуцируемых колебаниями решетки переходов из зеемановских подуровней основного дублета на подуровни β возбужденных дублетов (последние пронумеруем индексом *j*) с энергиями Δ_j скорость релаксации разности заселенностей состояний ψ_1 и ψ_2 равна $T_1^{-1} = T_{1d}^{-1} + \sum_j w(j)$, где (см. (3.26))

$$w(j) = \sum_{\beta \in j} \frac{w_{1 \to \beta} w_{\beta \to 2} + w_{2 \to \beta} w_{\beta \to 1}}{w_{\beta \to 1} + w_{\beta \to 2}}.$$
(3.52)

При низких температурах скорость релаксации (3.52) можно записать в виде (см. (3.27))

$$w(j) = R_j \exp(-\Delta_j / k_B T). \tag{3.52a}$$

Предполагая, что для фононов с энергиями Δ_i остаётся справедливым длинноволновое приближение, вероятности однофононных переходов в (3.52) формулу (3.46). используя Анизотропия скорости можно вычислить, релаксации, обусловленной резонансной флуоресценцией фононов, в основном определяется коэффициентами смешивания состояний |+, j>, |-, j> волновых функциях зеемановских подуровней дублетов (см. (3.47)), которые являются функциями направляющих косинусов магнитного поля. В частности, в рассматриваемом нами случае, когда магнитное поле перпендикулярно оси симметрии решетки LiYF₄, вероятности переходов с одного из подуровней возбуждённого дублета на подуровни основного дублета можно представить в виде

$$w_{\beta \to \frac{1}{2}} = a \pm b \cos(2\varphi - \vartheta_0 - \vartheta_j) \pm c \sin(2\varphi - \vartheta_0 - \vartheta_j), \qquad (3.53)$$

где \mathcal{G}_{j} - аргументы комплексных *g*-факторов дублетов. Подставив (3.53) в (3.52), получаем зависимость скорости релаксации w(j) от направления магнитного поля в виде, подобном (3.48):

$$w(j) = \{A_j + B_j \cos[4(\varphi - \varphi_j)]\} \exp(-\Delta_j / k_B T).$$
(3.54)

Вычисленные в соответствии с (3.39), (3.41) и (3.42) постоянные связи с A_{g} - и E_{g} -деформациями для ионов Er^{3+} в LiYF₄ равны $\tilde{G}(A_{g}^{1}) = 4.7 - 7.2i$, $\tilde{G}(A_{g}^{1})$ = 0.4 + 13.5i, $\tilde{G}(E_{g}) = g_{\perp}^{*}G(E_{g})/|g_{\perp}| = -130.9 + 6.6i$, $\overline{G}(E_{g}) = -112$ (использованы приведённые в таблицах 5, 10 параметры электрондеформационного взаимодействия). Подставив в (3.48)-(3.51) плотность кристалла d = 4 г/см³, g-факторы $g_{J} = 6/5$, $g_{\parallel} = 3.137$, $|g_{\perp}| = 8.105$ [79], постоянные связи $\tilde{G}(B_{g}^{l})$ из таблицы 9, получаем (скорости релаксации приведены ниже в единицах c⁻¹)

$$T_{1d}^{-1} = \{0.459 - 0.326 \cdot \sin[4(\varphi - 1.3^{\circ})]\} \left(\frac{\omega_0}{2\pi \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}}\right)^5 \operatorname{cth}\left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}\right). (3.55)$$

Отметим, что доминирующий вклад в скорость релаксации (3.55) вносит взаимодействие с B_g -деформациями. Вычисленные скорости релаксации хорошо согласуются с данными низкотемпературных исследований (*T*=1.5-2 K) спин-решеточной релаксации в кристаллах LiYF₄:Er³⁺ (с концентрацией ионов эрбия 0.2-1 %) на частотах $\omega_0/2\pi = 15-36$ ГГц [79]:

$$(T_{1d}^{-1})_{\text{экспер}} = \{0.530 - 0.370 \cdot \sin[4(\varphi + 0.5^{\circ})]\} \left(\frac{\omega_0}{2\pi \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}}\right)^5 \operatorname{cth}\left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}\right).$$
(3.56)

В магнитном поле, параллельном оси симметрии кристалла, вклад прямых процессов в скорость спин-решеточной релаксации равен (в данном случае расщепление дублета равно $\hbar \omega_0 = g_{\parallel} \mu_B B$)

$$T_{1d}^{-1} = \frac{\hbar \omega_0^5}{16\pi^2 dg_{\parallel}^2} \operatorname{cth}\left(\frac{\hbar \omega_0}{2k_B T}\right) \{ |\tilde{G}(E_g)|^2 < [e_1(E_g)]^2 > + |g_{\perp}|^2 \left(1 - \frac{g_{\parallel}}{g_J}\right)^2 < [\theta_x]^2 > + 2\left(1 - \frac{g_{\parallel}}{g_J}\right) \operatorname{Re}\tilde{G}(E_g) < [\theta_x][e_2(E_g)] > \}.$$
(3.57)

Вычисленные в соответствии с (3.57) скорости релаксации ионов Er³⁺

$$T_{1d}^{-1} = 1.33 \cdot \left(\frac{\omega_0}{2\pi \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}}\right)^5 \operatorname{cth}\left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}\right)$$
(3.58)

превышают данные измерений при температурах ниже 2 К (см. [79]) в 1.5 раза, что может быть обусловлено завышенной (примерно на 20 %) величиной рассчитанной постоянной связи $|\tilde{G}(E_g)|$, либо эффектом «узкого фононного горла» [80], который, как следует из экспериментальных данных [79], наиболее ярко проявляется в процессах релаксации через возбужденные состояния.

Энергия первого возбужденного дублета ионов Er^{3+} в кристалле LiYF₄ равна 17 см⁻¹. Процессы релаксации с возбуждением подуровней этого дублета

становятся эффективными при температурах T > 2 К. Вычисленные величины пред-экспоненциального множителя в выражении для скорости релаксации (3.52a) в магнитном поле $B \parallel c R_1 = 52.1 \cdot 10^7 c^{-1}$ и в поле $B \perp c R_1 = \{48.2 4.9 \cdot \sin[4(\varphi - 8^{\circ})] \cdot 10^7$ с⁻¹ значительно превышают (на один-два порядка) значения R_1 , полученные из анализа температурных зависимостей скорости спин-решеточной релаксации, образцах измеренных В с различной концентрацией ионов Er^{3+} . Максимальная величина $R_1 = 4.7 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$ была измерена на линии сверхтонкой структуры в спектре изотопа ¹⁶⁷Er (с естественным содержанием 22.9 %) в образце с концентрацией ионов эрбия 0.013 % [79]. Таким образом, даже при малой концентрации парамагнитных ионов порядка 0.002 % поток энергии из неравновесной спиновой системы в резервуар резонансных фононов с относительно большими частотами не компенсируется потоком энергии из кристалла в гелиевый термостат. В следующей главе мы рассмотрим влияние фононного узкого горла на динамику намагниченности в разбавленных парамагнетиках более подробно.

Глава 4. Кросс-релаксация и эффект узкого фононного горла в динамике намагниченности

4.1 Теория динамической магнитной восприимчивости разбавленного парамагнетика

Динамическая восприимчивость $\chi(\omega)$ взаимодействующего с термостатом парамагнитного иона во внешнем магнитном поле $B = B_0 + B_1(\omega, t)$, где $B_1(\omega, t) = B_1^0 \exp(-i\omega t)$, определяется следующим выражением:

$$\chi_{\alpha\beta}(\omega) = \operatorname{Sp}\left[\rho(t)\Delta m_{\alpha}\right] / B_{1\beta}(\omega, t).$$
(4.1)

Здесь $\Delta m = m - \langle m \rangle_0$ – оператор флуктуаций магнитного момента иона *m*, скобки <...>0 означают усреднение с одноионной равновесной матрицей плотности $\rho_0(H_0 - mB_0)$ в отсутствие зависящего от времени поля. Эволюция матрицы плотности $\rho(t)$, определенной в пространстве собственных функций |n>гамильтониана иона H_0 -*m***B**₀ с соответствующими собственными значениями E_k , может быть описана кинетическим уравнением для диагональных матричных элементов экспоненциальной $\rho_{n n} = \rho_n$ И зависимостью от времени для недиагональных элементов (см. (2.48), справедливость этого приближения обсуждается, в частности, в монографии [81]):

$$\frac{\partial \rho_n}{\partial t} = \sum_k W_{nk} \rho_k \,, \tag{4.2}$$

$$\frac{\partial \rho_{nk}}{\partial t} = -(\gamma_{nk} + i\omega_{nk})\rho_{nk} + \frac{i}{\hbar} [\mathbf{mB}_1(\omega, t), \rho]_{nk}, \quad (n \neq k), \qquad (4.3)$$

где $\omega_{nk} = (E_n - E_k)/\hbar$. В уравнениях (4.2) и (4.3) неявно подразумевается, что равновесное состояние устанавливается в термостате быстрее, чем в спиновой подсистеме. Более того, мы пренебрегаем в правой части (4.2) слагаемым -2 Im $\sum_{k \neq n} m_{nk} B_1(\omega, t) \rho_{kn} / \hbar$, которое не даёт вклада в линейный отклик на слабое переменное поле $B_1(\omega, t)$. Недиагональные элементы матрицы

релаксации $W_{kn} = W_{n\to k}$ представляют собой вероятности переходов, индуцированных взаимодействием с термостатом (например, электронфононным взаимодействием). В случае однофононных переходов, если частота перехода $\omega_{mk} > 0$, $W_{m\to k} = w_{mk} [n(\omega_{mk}) + 1]$, и $W_{m\to k} = w_{mk} n(\omega_{mk})$, если $\omega_{mk} < 0$, где w_{mk} – вероятность спонтанного перехода и $n(\omega_{mk})$ - числа заполнения фононов. Диагональный элемент $W_{nn} = -\Sigma_k W_{kn}$ определяет время жизни состояния *n*, а скорость распада когерентности равна

$$\gamma_{nk} = -\frac{1}{2}(W_{nn} + W_{kk}) + \Gamma_{nk}, \qquad (4.4)$$

где первое слагаемое обусловлено конечным временем жизни состояний n и k, Γ_{nk} представляет все дополнительные вклады в однородную ширину перехода $n \to k$.

Рассматривая энергию взаимодействия иона с зависящим от времени полем $-m B_1(\omega, t)$ в качестве возмущения, решаем уравнения движения (4.2), (4.3) в линейном приближении:

$$\rho_n(t) = \rho_{0n} + \Delta \rho_n(\omega) \boldsymbol{B}_1^0 \exp(-i\omega t), \qquad (4.5)$$

$$\rho_{nk}(t) = \Delta \boldsymbol{\rho}_{nk}(\omega) \boldsymbol{B}_{1}^{0} \exp(-i\omega t), \qquad (4.6)$$

где $\Delta \boldsymbol{\rho}_n(0) = \rho_{0n} (\boldsymbol{m}_{nn} - \langle \boldsymbol{m} \rangle_0) / k_B T.$

Постулируя стремление к равновесному состоянию, отвечающему мгновенному значению магнитного поля вследствие взаимодействия иона с термостатом, т.е. налагая на изменения матрицы релаксации в переменном магнитном поле $\Delta W(B_1)$ условие $\Sigma_k [W_{nk} + \Delta W(B_1)_{nk}] \rho_{0k} (H_0 - m B_0 - m B_1) = 0$, получаем из уравнений (4.2, 4.3)

$$\Delta \rho_{\beta,n}(\omega) = \sum_{k,p} (i\omega \mathbf{I} + \mathbf{W})_{nk}^{-1} W_{kp} \Delta m_{\beta,pp} \rho_{0p} / k_B T, \qquad (4.7)$$

$$\Delta \rho_{\beta,nk}\left(\omega\right) = \frac{m_{\beta,nk}\left(\rho_{0k} - \rho_{0n}\right)}{\hbar\left(\omega_{nk} - \omega - i\gamma_{nk}\right)}.$$
(4.8)

Динамическая восприимчивость (4.1) принимает вид

$$\chi_{\alpha\beta}(\omega) = \chi_{\alpha\beta}^{0} - i\omega \sum_{n\,k} \Delta m_{\alpha,n\,n} \left(i\omega \mathbf{I} + \mathbf{W} \right)_{nk}^{-1} \Delta m_{\beta,kk} \rho_{0k} / k_{B}T + \sum_{n,\,k\neq n} m_{\alpha,nk} m_{\beta,kn} \left(\rho_{0k} - \rho_{0n} \right) \left[\frac{1}{\hbar \left(\omega_{nk} - \omega - i\gamma_{nk} \right)} - \frac{1}{\hbar \omega_{nk}} \right],$$

$$(4.9)$$

где

$$\chi^{0}_{\alpha\beta} = \sum_{n} \frac{\Delta m_{\alpha,n\,n} \Delta m_{\beta,n\,n} \rho_{0n}}{k_{B}T} + \sum_{n,\,k\neq n} \frac{m_{\alpha,n\,k} m_{\beta,k\,n}}{\hbar \omega_{nk}} \left(\rho_{0k} - \rho_{0n}\right) \quad (4.10)$$

 хорошо известное выражение для статической восприимчивости. Первая строчка в (4.9) совпадает с выражением, приведенным в [82].

В случае конечной концентрации парамагнитных ионов существенную роль в отклике кристалла на переменное магнитное поле при низких температурах может играть взаимодействие между ионами (диполь-дипольное, обменное, через поле фононов) и конечная скорость теплообмена между резонансными фононами и гелиевым термостатом (эффект узкого фононного горла).

Конечную скорость релаксации фононной подсистемы можно учесть, записав уравнения движения для чисел заполнения фононов:

$$\frac{dn(\omega_{mk})}{dt} = -\frac{n(\omega_{mk}) - n_0(\omega_{mk})}{\tau_{ph}(\omega_{mk})} + \frac{w_{mk}N}{P_{mk}\Delta\omega_{mk}} \left\{ \rho_m \left[n(\omega_{mk}) + 1 \right] - \rho_k n(\omega_{mk}) \right\},$$
(4.11)

где $n_0(\omega_{mk})$ – равновесные числа заполнения фононов на резонансной частоте $\omega_{mk} > 0$ в полосе с шириной $\Delta \omega_{mk}$, τ_{ph} – время жизни фононов, N – число парамагнитных ионов в единице объема, P_{mk} – плотность состояний фононов (для низкочастотных акустических фононов $P_{mk} = 3\omega_{mk}^2/2 \pi^2 v^3$, где v – средняя скорость звука). Стационарное решение линеаризованных уравнений (4.2) и (4.11) совпадает с решением уравнения (4.2) (см. (4.7)), в котором вероятности переходов перенормированы вследствие конечного времени жизни фононов:

$$W_{n \to m}^{(r)} = W_{n \to m} \left[1 + \frac{2\pi^2 v^3 \tau_{ph}(\omega_{mn}) N w_{mn} |\rho_{0m} - \rho_{0n}|}{3\omega_{mn}^2 \Delta \omega_{mn} [1 + i\omega \tau_{ph}(\omega_{mn})]} \right]^{-1}, \ m \neq n.$$
(4.12)

Взаимодействие между парамагнитными ионами приводит к обмену энергией (кросс-релаксация), и в кинетическом уравнении (4.2) появляются дополнительные слагаемые [83,84]:

$$\frac{\partial \rho_n}{\partial t} = \sum_m W_{nm} \rho_m + \sum_{m,p,l} \left(W_{np,lm}^{CR} \rho_p \rho_m - W_{pn,ml}^{CR} \rho_l \rho_n \right).$$
(4.13)

Здесь $W_{np,lm}^{CR}$ – вероятность одновременного перехода $m \rightarrow l$ и $p \rightarrow n$ двух ионов. Эти переходы изменяют как заселенности одночастичных состояний, так и полную намагниченность кристалла. Процессы кросс-релаксации в изолированной системе парамагнитных ионов обеспечивают установление равновесного распределения заселенностей, соответствующего спиновой температуре T_s , которая может отличаться от температуры T термостата.

В соответствии с теорией квантовых переходов в непрерывном спектре вероятность перехода $W_{np,lm}^{CR}$ можно записать в виде:

$$W_{np,lm}^{CR} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \left\langle n, l \left| H_{12} \right| p, m \right\rangle \right|^2 \delta\left(\omega_{pn} - \omega_{lm} \right), \tag{4.14}$$

где H_{12} - энергия взаимодействия ионов, горизонтальная черта означает конфигурационное среднее по распределению парамагнитных ионов в кристаллической решетке, усреднение по начальному состоянию системы при фиксированных состояниях *m* и *p* пары ионов и суммирование по конечным состояниям при фиксированных *n* и *l*.

С учетом конечной ширины уровней энергии парамагнитных ионов, ограничиваясь лишь рассмотрением магнитного диполь-дипольного взаимодействия между ионами (1.14), можно записать вероятность перехода (4.14) в виде:

$$W_{np, lj}^{CR} = \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} g_{\alpha\beta\gamma\delta}^{CR} (\omega_{pn} - \omega_{lj}) k_{\alpha\beta\gamma\delta} (\langle n \mid m_{1\alpha} \mid p \rangle \langle l \mid m_{2\beta} \mid j \rangle \times \langle p \mid m_{1\gamma} \mid n \rangle \langle j \mid m_{2\delta} \mid l \rangle + c.c),$$

$$(4.15)$$

где $g^{CR}_{\alpha\beta\gamma\delta}(\omega)$ – форма линии кросс-релаксации, и $k_{\alpha\beta\gamma\delta}$ – средние значения соответствующих решеточных сумм, которые пропорциональны концентрации парамагнитных ионов в разбавленном парамагнетике [85]. Гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия содержит только симметричные произведения компонент магнитного момента ионов, и, в общем случае, число отличных от нуля независимых параметров $k_{\alpha\beta\gamma\delta}$ равно 21. Однако число независимых параметров быть существенно может меньше В высокосимметричных решетках (аналогично числу компонент тензора упругих постоянных). Следует отметить, что кросс-релаксационные переходы могут быть индуцированы также взаимодействием парамагнитных ионов через поле упругих деформаций решетки и электрическим мультиполь-мультипольным взаимодействием [8].

Если состояние системы не сильно отличается от равновесного состояния, уравнения (4.11), (4.13) можно линеаризовать. Выражение (4.9) для динамической восприимчивости остаётся справедливым, но в матрице вероятностей переходов появляются дополнительные слагаемые:

$$W_{nm} = W_{m \to n}^{(r)} + W_{nm}^{CR},$$
 (4.16)

где

$$W_{nm}^{CR} = \sum_{l, p} (W_{np, lm}^{CR} \rho_{0p} + W_{nm, lp}^{CR} \rho_{0p} - W_{pn, lm}^{CR} \rho_{0n}), \quad (n \neq m).$$
(4.17)

Таким образом, для вычисления восприимчивости необходимо, прежде всего, рассмотреть элементы матрицы релаксации *W*, то есть вероятности переходов между каждой парой состояний парамагнитного иона, индуцированные электрон-фононным взаимодействием и взаимодействиями между ионами. Введенные выше параметры кросс-релаксации и времена жизни фононов можно найти из сравнения вычисленных и измеренных реальной и мнимой составляющих восприимчивости (4.9).

Если в подсистеме парамагнитных ионов устанавливается (квази)равновесное состояние, определяемое температурой *T_s*, вероятности прямых и обратных кросс-релаксационных переходов должны удовлетворять условию динамического равновесия [84]

$$\frac{W_{i \to f}^{CR}}{W_{f \to i}^{CR}} = \exp(E_i - E_f)/k_B T_S.$$
(4.18)

Это условие выполняется, если форму линии кросс-релаксации представить в виде

$$g^{CR}(\omega_{pn}-\omega_{lm}) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}\Delta} \exp\left[-(\omega_{pn}-\omega_{lm}-\frac{\hbar\Delta^2}{k_B T_S})^2/4\Delta^2\right]. \quad (4.19)$$

В частности, выражение (4.19) можно получить, предполагая нормальное распределение с дисперсией $(\hbar\Delta)^2$ для смещений эеемановских уровней энергии системы парамагнитных ионов, обусловленных диполь-дипольным взаимодействием. Квадрат ширины распределения (4.19) в разбавленном парамагнетике пропорционален концентрации парамагнитных ионов [85].

Следует отметить, что представленная выше теория справедлива лишь для сильно разбавленных парамагнетиков, когда можно пренебречь корреляциями магнитных моментов парамагнитных ионов и резонансно взаимодействующих с ними фононов.

4.2. Скорости спин-решеточной релаксации в системе

с антипересекающимися уровнями энергии

Квантовые эффекты в динамике намагниченности наиболее ярко проявляются в системах с (анти)пересекающимися уровнями энергии. В качестве примера такой системы мы рассмотрим ионы гольмия в кристалле LiYF₄. Магнитные свойства кристаллов LiYF₄:Ho³⁺ представляют большой интерес, поскольку наблюдаемые в них в свипируемых магнитных полях при

температурах ниже 0.1 К ступенчатые петли гистерезиса демонстрируют квантовое туннелирование намагниченности [86].

Анализ динамических свойств магнитной подсистемы основывается, прежде всего, на рассмотрении схемы энергетических уровней парамагнитных ионов во внутреннем кристаллическом и внешнем магнитном полях. Гамильтониан ионов Ho³⁺ имеет вид (3.30). Вычисленные с приведенными в таблице 2 параметрами кристаллического поля энергии электронных состояний иона Ho³⁺, принадлежащих мультиплету ⁵I₈ и классифицированных по неприводимым представлениям точечной группы *S*₄, равны (в см⁻¹): 0; 73 (72); 273; 299 (306) (дублеты Γ_{34}), 6.846 (6.85); 21.3 (23.3); 283; 314 (314) (синглеты Γ_2), 50 (48); 59 (57); 216 (213); 276; 297 (синглеты Γ_1). Как и вычисленный *g*-фактор *g*₁₁ = 13.28 основного дублета, они практически совпадают с данными измерений (энергии подуровней из работ [59-61] приведены выше в скобках).

Гольмий имеет только один изотоп ¹⁶⁵Но с ядерным спином I=7/2, постоянная магнитного сверхтонкого взаимодействия равна A=795 МГц [60], квадрупольный ядерный момент равен $239 \cdot 10^{-30}$ м² [87]. На рисунке 29 приведены вычисленные энергии 24 нижних электронно-ядерных подуровней иона Ho³⁺ в зависимости от напряженности магнитного поля **B** || *с*.

Пренебрегая сверхтонким квадрупольным взаимодействием, запишем энергии электронно-ядерных подуровней $|\pm,m>$ ($m = I_z$) основного состояния в первом приближении по магнитному полю и магнитному сверхтонкому взаимодействию

$$E(\pm,m) = \pm g_{\parallel}(\mu_B B_z + Am/g_J)/2.$$
(4.20)

Спектр состоит из двух почти эквидистантных групп электронно-ядерных подуровней с положительным и отрицательным наклоном. Электронно-ядерные подуровни пересекаются (E(+,m) = E(-,m')) в магнитных полях с напряженностью $B_z \cong |m'+m| \Delta B$, где, в первом приближении по постоянной A, $\Delta B = A/2 g_J \mu_B$. Мы можем выделить нечетные (C_{odd} , $|m'-m| = \Delta m = 2k$) и четные

 $(C_{even}, |m'-m| = \Delta m = 2k+1)$ точки пересечения в магнитных полях $B_z = (2n+1)\Delta B$ и $B_z = 2n\Delta B$, соответственно, (k, n = 0, 1, 2, 3).



Рис. 29. Сверхтонкая структура основного состояния и первого возбужденного подуровня мультиплета ${}^{5}I_{8}$ иона Ho³⁺ в LiYF₄ во внешнем магнитном поле *B* || *с* (Δm - разность между z-компонентами ядерного спина пересекающихся уровней).

Вклады в энергию электронно-ядерных состояний более высокого порядка по сверхтонкому взаимодействию приводят к возникновению расщеплений (антипересечений) в нечётных точках пересечений. Наибольшие щели появляются между пересекающимися подуровнями с $\Delta m = m - m' = 2$ [m, m' = -3/2, 1/2; -5/2, -1/2; и -7/2, -3/2 (см. рисунок 29)]. Ширина щелей может быть оценена следующим образом

$$\Delta \varepsilon_{m}^{(+2)} = 2 \left| \sum_{k} \frac{\langle +, m | AJ_{+}I_{-}/2 | \Gamma_{2}^{k}, m+1 \rangle \langle \Gamma_{2}^{k}, m+1 | AJ_{+}I_{-}/2 | -, m+2 \rangle}{E(\Gamma_{2}^{k}) - E(\Gamma_{34})} \right|. (4.21)$$

Согласно уравнению (4.21) наибольшее значение ширины щели равно 0.3– 0.4 ГГц. Эта оценка согласуется с результатами измерений спектров субмиллиметрового ЭПР [60]. При изменении внешнего магнитного поля наблюдалось специфическое изменение (ослабление и исчезновение) сигналов ЭПР на частотах переходов между подуровнями основного дублета и ближайшего синглета, близких к частотам переходов в нулевом магнитном поле, с периодом $\Delta B \sim 0.024$ Т.

Помимо антипересечений при $\Delta m = 2$ щели сравнимой величины (порядка $220 \pm 50 \text{ M}\Gamma$ ц) были обнаружены в точках нечётных пересечений электронноядерных подуровней с $\Delta m = 0$ в спектрах ЭПР изотопически обогащенного образца ⁷LiYF₄:Ho³⁺ (0.1 %). Механизмы образования этих щелей и щелей, рассмотренных в предыдущем разделе, существенно различаются. Щели на пересечениях $\Delta m = 0$ могут быть обусловлены компонентами случайного кристаллического поля симметрии Γ_2

$$H_{RCF}(\Gamma_2) = B_2^2 C_2^{(2)} + B_2^4 C_2^{(4)} + \left(B_2^6 C_2^{(6)} + B_6^6 C_6^{(6)}\right) + \text{ s.c.}$$
(4.22)

(э.с. – эрмитово-сопряженное). Предположим, что имеет место нормальное распределение вероятностей для реальных и мнимых частей матричного элемента $a = \langle + | H_{RCF} (\Gamma_2) | - \rangle$ оператора (4.22) на волновых функциях основного дублета $|+\rangle$ и $|-\rangle$ (a_1 =Rea, a_2 =Ima):

$$dW(a_k) \sim \exp(-a_k^2/2\delta_{cf}) da_k \qquad (k = 1,2)$$
(4.23)

с одинаковой дисперсией δ_{cf} . В точке пересечения электронно-ядерных состояний |+, m> и |-, m>, где напряженность магнитного поля равна $B_m = -A m / g_J \mu_B$, щель между этими состояниями равна $2 \Delta = 2 \left(a_1^2 + a_2^2\right)^{1/2}$. Распределение вероятностей для расщеплений имеет вид

$$dW(\Delta) \sim \Delta \exp(-\Delta^2/2\delta_{cf}) d\Delta, \qquad (4.24)$$

и плотность этого распределения имеет максимум в точке $\Delta = \delta_{cf}$. Таким образом, измеренные значения щелей характеризуют дисперсию параметров случайного кристаллического поля. Приняв во внимание только квадрупольную компоненту случайного кристаллического поля, получаем ИЗ оценок наблюдаемых щелей среднеквадратичные значения параметров случайного поля $<(\operatorname{Re}B_2^2)^2>^{1/2}$, $<(\operatorname{Im}B_2^2)^2>^{1/2}$ порядка 0.5 - 0.8 см⁻¹. Детальное сравнение проинтегрированного сигнала ЭПР с рассчитанной огибающей спектра поглощения на частотах, близких к антипересечениям $\Delta m = 0$ позволило определить следующие наиболее вероятные значения параметров случайного кристаллического поля: Re $B_2^2 = \mp 0.37$, Im $B_2^2 = \pm 0.39$ см⁻¹. Наблюдение в спектре ЭПР кристалла LiYF₄:Ho³⁺ (1%) запрещенных переходов между компонентами основного дублета в коллинеарных постоянном и переменном магнитных полях дало возможность оценить из анализа интенсивностей этих переходов наиболее вероятные значения $|\text{Re}B_2^2| \sim |\text{Im}B_2^2| \sim 1$ см⁻¹, которые примерно в 2.5 раза больше соответствующих величин, характеризующих случайные поля в кристалле LiYF₄:Ho³⁺ (0.1%) [88]. Неоднородность является следствием случайных кристаллического поля деформаций кристаллической решетки, которые могут индуцироваться как собственными дефектами решетки, так и примесными ионами. Увеличение средних характеристик случайного кристаллического поля с концентрацией ионов гольмия указывает на то, что, по-видимому, несмотря на малое различие ионных радиусов ионов Y³⁺ и Ho³⁺, примесные ионы Ho³⁺ возмущают кристаллическую решетку.

Как будет показано ниже, случайные деформации решетки обусловливают также некоторые особенности полевых зависимостей динамической магнитной восприимчивости.

Взаимодействия между ионами Ho³⁺ играют важную роль в низкотемпературной релаксации связанной электронно-ядерной системы. На

рисунке 30 представлены энергии нижних 256 электронно-ядерных состояний пары невзаимодействующих между собой ионов Ho^{3+} (суммы одноионных энергий подуровней основного дублета Γ_{34}) в зависимости от напряженности магнитного поля, параллельного оси *с*. В расчете спектра было учтено взаимодействие со случайным кристаллическим полем (H_{RCF}) с приведёнными выше параметрами.



Рис. 30. Электронно-ядерные подуровни пары невзаимодействующих ионов гольмия в магнитном поле *B* || *с*. Стрелками указаны "полуцелые" пересечения.

Тонкая структура приведенных на рисунке 30 подуровней с интервалами порядка 0.01 см⁻¹ обусловлена неэквидистантной сверхтонкой структурой В спектра отдельных ИОНОВ. спектре парных центров появляются дополнительные пересечения электронно-ядерных подуровней, среди которых наиболее интересны "полуцелые" пересечения (C_{hi}) при значениях напряженности магнитного поля $B \cong (n + \frac{1}{2}) \Delta B$, где n=0,1...6.

Эволюция заселенностей электронно-ядерных состояний определяется

собственными значениями введённой в предыдущем параграфе матрицы релаксации W. В соответствии с определением матрица W сингулярная, всегда имеется одно нулевое собственное значение, отвечающее стационарному состоянию системы. Скорость релаксации намагниченности, как правило, определяется модулем наименьшего отличного от нуля собственного значения матрицы релаксации. При низких температурах, когда k_BT меньше энергии первого возбужденного синглета, и в основном заселён только основной электронный дублет ионов гольмия, достаточно учитывать взаимодействие Ho^{3+} ионов только с низкочастотными акустическими фононами, индуцирующими электронно-ядерными переходы между подуровнями основного дублета и ближайшего синглета. Ниже мы рассмотрим результаты вычислений скоростей релаксации в кристаллах LiYF₄:Ho³⁺, выполненных с использованием гамильтониана электрон-фононного взаимодействия в виде (3.31).формулы (3.46) для вероятностей однофононных переходов И приведенных в таблицах 5, 7, 10 параметров электрон-деформационного взаимодействия.

Расчет скоростей релаксации в зависимости от температуры и магнитного поля включает несколько этапов. Сначала численно диагонализируется матрица гамильтониана H_0 (см. (3.30)) при фиксированных величинах напряженности магнитного поля. Затем вычисляются вероятности переходов для каждой пары состояний и диагонализируется матрица вероятностей переходов W.

На рисунке 31(а) приведены зависимости собственных значений матрицы релаксации, построенной в подпространстве 16 электронно-ядерных состояний основного дублета, от магнитного поля при температуре 2 К. В этом случае переходы индуцируются в основном динамическими деформациями B_g симметрии между состояниями с одинаковыми проекциями ядерного спина.

Переходы с изменением проекции ядерного спина оказываются возможными вследствие смешивания магнитным сверхтонким взаимодействием волновых функций основного дублета с волновыми функциями возбужденных синглетов.



Рис. 31. Скорости электрон-фононной релаксации ионов Ho^{3+} при температуре 2 К в магнитном поле **B** || с. (а) – собственные значения матрицы релаксации, определенной в пространстве 16 электронно-ядерных состояний основного дублета, (b) – скорости релаксации, соответствующие однофононным переходам между 24 подуровнями основного дублета и первого синглета.

В сильных магнитных полях (*B* > 0.18 T) имеются два типа собственных значений матрицы релаксации, включающих по восемь ветвей, соответствующих (быстрая разрешенным релаксация скоростью, co превышающей 10³ сек⁻¹) и запрещенным (медленная релаксация со скоростью меньше $10^2 \, \text{сек}^{-1}$) переходам. В области слабых полей на рисунке 31(а) видны специфические изменения четырех нижних ветвей в точках антипересечений $\Delta m = 0$ и трех нижних ветвей в точках антипересечений $\Delta m = 2$, указанных на рисунке 29.

Узкие дополнительные пики на фоне широких максимумов обусловлены антипересечениями $\Delta m = -2$, которые смещены относительно антипересечений $\Delta m = 2$ вдоль оси магнитного поля вследствие неэквидистантности спектра.

Величины и характер зависимостей скоростей релаксации от постоянного магнитного поля существенно изменяются (см. рисунок 31 (b)), когда учитываются переходы между основным дублетом и первым возбужденным синглетом. Эти переходы индуцируются деформациями решетки *E*_g симметрии. В этом случае при той же температуре 2 К имеются так же две группы ветвей с медленными скоростями релаксации, быстрыми И но все скорости порядка увеличиваются на один-два величины, минимумы при антипересечениях $\Delta m = 0$ исчезают, но появляются шесть дополнительных максимумов на нижних ветвях вследствие антипересечений подуровней первого возбужденного синглета Г₂, которые показаны на рисунке 29. Из результатов вычислений скоростей релаксации следует, что при температурах жидкого гелия можно было бы ожидать максимума на частотной зависимости мнимой части восприимчивости ионов Ho^{3+} на частотах порядка 10^5-10^6 Гц, но наблюдался этот максимум на частотах, меньших 10³ Гц (см. следующий параграф).

Более того, из данных измерений динамической восприимчивости следует, что положение максимума мнимой части восприимчивости зависит от концентрации ионов гольмия [75]. Одночастичный механизм электронфононного взаимодействия не может по определению быть причиной какойлибо зависимости скорости спин-решеточной релаксации от концентрации парамагнитных ионов. Однако при достаточно большой концентрации парамагнитных ионов зависимость скорости релаксации намагниченности от концентрации может проявиться вследствие конечной скорости теплообмена резервуара резонансных фононов с гелиевым термостатом (эффект узкого фононного горла).

Концентрационная зависимость перенормированных вероятностей

переходов (4.12) определяется величинами $P_{mk} = 2\pi^2 v^3 \tau_{ph}(\omega_{mk}) N/3 \Delta \omega_{mk}$. При использовании средней скорости звука v =3.10³ м/сек [76], числа парамагнитных ионов на единицу объема N = 2c/V (V – объем ячейки, которая может содержать два иона гольмия в позициях Y^{3+} , *с* – концентрация), и ширин спектральных распределений резонансных фононов $\Delta \omega_{mk} = 2\gamma_{mk} = 300$ МГц (определенных по ширине синглет-дублетных переходов в спектрах ЭПР) оказалось необходимым ввести два различных независящих от температуры динамической фононов описания измеренной времени жизни для восприимчивости образца с концентрацией c = 0.1 % [75]. В расчетах были использованы времена жизни $\tau_{ph}(\omega) = \tau_g \sim 1.7$ мкс для фононов с низкими частотами. соответствующими переходам между электронно-ядерными подуровнями основного дублета (для образца с размерами порядка миллиметра это время сравнимо со временем прохождения звука между границами образца), и $\tau_{ph}(\omega) = \tau_s \sim 0.17$ мкс для фононов с высокими частотами, соответствующими переходам между возбужденным синглетом и основным дублетом.

С целью иллюстрации влияния узкого фононного горла на скорости релаксации на рисунке 32(а) представлены вычисленные скорости релаксации для образца с концентрацией c = 0.1 % в зависимости от магнитного поля. По сравнению со скоростями релаксации, представленными на рисунках 31(a,b), перенормированные скорости релаксации сосредоточены в существенно более узком интервале. Эффект подавления релаксации вблизи пересечений $\Delta m = 0$ (минимумы, которые присутствуют на рисунке 31(а), отсутствуют на рисунке 31(б)) частично восстанавливается вследствие сильного уменьшения вероятностей синглет-дублетных переходов при учете конечного времени жизни фононов.

Отметим, что на нижних ветвях спектра скоростей релаксации на рисунке 32(а) вблизи точек пересечений отсутствуют какие-либо заметные особенности, которых следовало бы ожидать в соответствии с данными измерений полевых зависимостей динамической восприимчивости (см. параграф 4.3).



Рис. 32. Скорости релаксации при учете эффекта фононного узкого горла (а) и кросс-релаксации (b) при температуре 2 К в кристалле LiYF₄:Ho³⁺ (0.1 %), $\boldsymbol{B} \parallel c$.

Наиболее естественное объяснение наблюдаемая аномальная динамика намагниченности в магнитных полях, соответствующих (анти)пересечениям уровней энергии парамагнитного иона, получает при учете процессов кроссрелаксации. Скорости кросс-релаксации были вычислены в предположении Гауссовой формы линии С шириной Δ, зависящей ОТ концентрации парамагнитных ИОНОВ (СМ. выражение (4.19), величиной $\hbar \Delta / k_B T$ при температурах жидкого гелия можно пренебречь). В соответствии с (4.15) и с кристаллической учетом тетрагональной симметрии решётки получаем (рассматриваем переходы как с изменениями магнитных моментов обоих взаимодействующих ионов, так и переходы с переворотом момента только

одного иона)

$$W_{np,lm}^{CR} = \delta^{2} \{ g_{11}^{CR} (\omega_{pn} - \omega_{lm}) k_{11} (|J_{x,np}J_{x,lm}|^{2} + |J_{y,np}J_{y,lm}|^{2}) + g_{12}^{CR} (\omega_{pn} - \omega_{lm}) k_{12} (J_{x,np}J_{x,lm}J_{y,pn}J_{y,ml} + c.c.) + g_{13}^{CR} (\omega_{pn} - \omega_{lm}) k_{13} [J_{z,np}J_{z,lm} (J_{x,pn}J_{x,ml} + J_{y,pn}J_{y,ml}) + c.c.] + g_{33}^{CR} (\omega_{pn} - \omega_{lm}) k_{33} |J_{z,np}J_{z,lm}|^{2} + g_{44}^{CR} (\omega_{pn} - \omega_{lm}) k_{44} [|J_{x,np}J_{z,lm} + J_{z,np}J_{x,lm}|^{2} + |J_{y,np}J_{z,lm} + J_{z,np}J_{x,lm}|^{2}] + g_{66}^{CR} (\omega_{pn} - \omega_{lm}) k_{66} |J_{x,np}J_{y,lm} + J_{x,lm}J_{y,np}|^{2} \} + g_{ph}^{CR} (\omega_{pn} - \omega_{lm}) \varepsilon^{2} |C_{2,np}^{(2)} C_{-2,lm}^{(2)} + C_{-2,np}^{(2)} C_{2,lm}^{(2)}|^{2},$$

$$(4.25)$$

где $\delta = (2\pi c)^{1/2} (g_J \mu_B)^2 / a^3 \hbar = c^{1/2} \cdot 2.17 \cdot 10^9 \,\mathrm{cek}^{-1}$ (*a* - постоянная решетки, *c* – парамагнитных концентрация ионов). Отметим, что ΜЫ включили дополнительное слагаемое в (4.25), соответствующее взаимодействию между ионами Ho³⁺ через поле фононов (последняя строчка в (4.25)). Виртуальный обмен фононами может вносить существенный вклад во взаимодействие между ионами гольмия в основном состоянии, в частности, вследствие сильной связи с динамическими деформациями решетки Bg симметрии. Введенные в (4.25) безразмерные параметры k_{ab} связать с суммами по можно узлам редкоземельных подрешёток:

$$k_{44} = a^{6} \sum_{r} \frac{9x^{2} z^{2}}{r^{10}}, \qquad k_{66} = a^{6} \sum_{r} \frac{9x^{2} y^{2}}{r^{10}},$$

$$k_{33} = a^{6} \sum_{r} \frac{(r^{2} - 3z^{2})^{2}}{r^{10}}, \qquad k_{11} = a^{6} \sum_{r} \frac{(r^{2} - 3x^{2})^{2}}{r^{10}}, \qquad (4.26)$$

$$k_{13} = -k_{33}/2, \qquad k_{12} = a^{6} \sum_{r} \frac{(r^{2} - 3x^{2})(r^{2} - 3y^{2})}{r^{10}}.$$

Суммы (4.26) быстро сходятся, прямым суммированием получаем k_{11} = 30.9; k_{12} = -21.9; k_{13} = -8.96; k_{33} = 17.9; k_{44} = 36.6; k_{66} = 4.78. Основные вклады в суммы (4.26) дают ближайшие соседи, однако поскольку энергия взаимодействия ближайших ионов существенно больше ширины спектра диполь-дипольного резервуара, они не могут обмениваться энергией с этим резервуаром. Следовательно, приведенные выше величины решеточных сумм дают лишь верхнюю оценку вероятностей кросс-релаксационных переходов. Более реальные оценки получаем, учитывая лишь слагаемые, удовлетворяющие условию, что абсолютная величина энергии магнитного диполь-дипольного взаимодействия ионов Ho³⁺ в основном состоянии $(g_{\parallel}\mu_B)^2 |1-3z^2/r^2|/4r^3$ меньше полуширины сверхтонких подуровней (порядка 100 МГц): k_{11} = 0.446; k_{12} = -0.375; k_{13} = -0.071; k_{33} = 0.142; k_{44} = 0.586; k_{66} = 0.325.

В анализе экспериментальных данных величины k_{ab} и є рассматривались как феноменологические параметры и были определены, как и ширина Δ линий кросс-релаксации g_{ab}^{CR} , из сопоставления результатов вычислений с данными измерений динамической восприимчивости и скоростей спин-решеточной релаксации ядер фтора (см. параграф 5.2).

Число параметров представленной модели кросс-релаксации, для нахождения которых требуется привлечение экспериментальных данных, велико. Однако оказывается возможным получить достаточно надежные оценки, поскольку различные параметры оказываются наиболее значимыми в различных пересечениях и на различных частотах переменного поля.

На полуцелых пересечениях в спектре пар ионов Ho³⁺ (см. рисунок 30) экстремумы малой интенсивности в полевых зависимостях χ' и χ'' обусловлены кросс-релаксационными переходами между электронно-ядерными подуровнями основных дублетов двух ионов гольмия. Интенсивности этих экстремумов достаточно точно определяют величину параметра k_{44} (из сравнения рисунка 33(b) с рисунками 33(a,c,d) видно, что при нулевом значении этого параметра экстремумы на полуцелых пересечениях исчезают).

Взаимодействие через поле фононов в равной степени эффективно на всех целых пересечениях (см. рисунок 33(а)). На частотах $\omega \leq 10^4$ Гц вероятности кросс-релаксационных переходов (4.25), определяемые параметрами k_{33} и k_{13} , практически не влияют на зависимость динамической

магнитного поля (как видно на рисунке восприимчивости OT 33(c), соответствующие вероятности переходов эффективны только на трех пересечениях при $B = \Delta B$, $3\Delta B$, $5\Delta B$). Однако они оказываются существенными в области частот выше 10^6 Гц, и параметры k_{33} и k_{13} были определены по результатам анализа ядерной спин-решеточной релаксации (см. Главу 5). Далее, было предположено, что параметры k_{11} , k_{12} и k_{66} пропорциональны приведенным выше оценкам (эти параметры наиболее существенны для описания динамической восприимчивости вблизи целых пересечений, см. рисунок 33(d)).



Рис. 33. Скорости релаксации при учете различных механизмов кроссрелаксации при температуре 2 К в кристалле LiYF₄:Ho³⁺ (0.1 %), **B** || *c*. (a) – учтено только взаимодействие между ионами Ho³⁺ через поле фононов, (b) – $k_{44} \neq 0$, (c) – $k_{33} \neq 0$, $k_{13} \neq 0$, (d) - $k_{11} \neq 0$, $k_{12} \neq 0$, $k_{66} \neq 0$.

Из сопоставления результатов расчетов с данными измерений были

получены в итоге следующие значения параметров кросс-релаксации: k_{11} = 0.798; k_{12} = -0.675; k_{13} = -0.00385; k_{33} = 0.0079; k_{44} = 0.13; k_{66} = 0.586; ϵ = 87.7·10⁶ $c^{1/2}$ ·сек⁻¹.

На рисунке 32(b) приведены вычисленные скорости релаксации (собственные значения матрицы релаксации W) с учетом процессов кроссрелаксации. Как хорошо видно, последние играют доминирующую роль на всех пересечениях уровней энергии одиночных ионов гольмия. Наиболее важный результат процессов кросс-релаксации – появление низкочастотных ветвей $(10^2-10^3 \text{ сеk}^{-1})$ в спектре скоростей релаксации с четкими максимумами в точках пересечений.

Пересечения электронно-ядерных подуровней основного дублета имеют место в магнитных полях $B \le 7\Delta B$. Однако, как видно на рисунках 31(b), 32 и 33, вычисленные скорости релаксации в пространстве состояний основного дублета и ближайшего возбужденного синглета имеют четкие максимумы и в области более высоких полей. Эти максимумы соответствуют антипересечениям электронно-ядерных подуровней возбужденного синглета (см. рисунок 29).

4.3. Динамическая восприимчивость кристаллов LiYF₄:Ho³⁺

В 1968 г. в работе [89] было обнаружено необычное немонотонное изменение магнитной динамической восприимчивости кристалла LaCl₃:Но при температуре ~1 К в параллельных постоянном и переменном магнитных полях с узкими максимумами при величинах напряженности постоянного поля, отвечающих точкам пересечения электронно-ядерных подуровней основного состояния примесных ионов Ho³⁺ на частотах переменного поля в интервале 10^2 -5·10³ Гц. Аналогичные результаты были получены при измерениях динамической восприимчивости разбавленного парамагнетика LiYF₄:Ho³⁺ (0.1%) в работах [90,91]. Наблюденные в [89-91] особенности поведения магнитной восприимчивости были предсказаны Н. Бломбергеном с сотрудниками в их

классическом исследовании кросс-релаксации в спиновых системах [83]: "...восприимчивость обычно рассматривается при фиксированной частоте как функция постоянного магнитного поля. На этой зависимости может появиться максимум, поскольку при некоторых значениях внешнего поля для некоторых пар уровней разности энергии могут стать почти равными".

Рассмотрим на основе теории, представленной в параграфе 4.2, результаты исследований динамической магнитной восприимчивости кристаллов LiYF₄:Ho³⁺, в которых использовался СКВИД-магнетометр [90] и лазерный поляриметр [91].

При использовании СКВИД-магнетометра измеряется непосредственно намагниченность образца, изменяющаяся с частотой внешнего переменного поля. Эксперименты были выполнены на трех монокристаллических образцах LiY_{1-c}Ho_cF₄ в интервале частот от 20 до 1200 Гц в области температур 1,75 – 4 К в коллинеарных постоянном и переменном (с амплитудой $4 \cdot 10^{-4}$ T) магнитных полях, параллельных оси *с* решетки. Концентрация гольмия в этих образцах *c* = 0.104%, 0.157%, 0.27% была определена из сравнения измеренной реальной части низкочастотной восприимчивости с вычисленной одноионной статической восприимчивостью.

Метод лазерной поляриметрии основывается на связи между намагниченностью парамагнетика и фарадеевским вращением плоскости поляризации пропускаемого через него света лазера. Измерения магнитнополевых зависимостей синфазных (χ ') и несинфазных (χ '') компонент Фарадеевского вращения были выполнены на двух монокристаллических образцах LiYF₄, содержащих номинально 0.1 % и 0.3 % гольмия, в интервале частот 80-20000 Гц в магнитных полях с напряженностью до 0.2 Т. Рассмотренные в параграфе 4.2 антипересечения электронно-ядерных подуровней в спектре ионов Но³⁺ находятся в этой области значений напряженности магнитного поля.

Вычисления динамической восприимчивости были выполнены в соответствии с формулой (4.9). Прежде всего, численно диагонализируется

матрица гамильтониана иона H_0 (см. (3.30)), определенного в пространстве 136 электронно-ядерных состояний основного мультиплета ${}^{5}I_{8}$, при фиксированных значениях напряженности постоянного магнитного поля. Далее вычисляются матричные элементы оператора магнитного момента электронных И необходимых построении W. операторов, при матрицы релаксации Вероятности однофононных переходов между всеми парами электронноядерных подуровней основного дублета и двух ближайших синглетов были вычислены в соответствии с формулой (3.46) с использованием параметров электрон-деформационного взаимодействия, приведенных в параграфе 3.4. Вычисленные синфазной $(\chi'(\omega) = \operatorname{Re} \chi_{zz}(\omega))$ И значения несинфазной $(\chi''(\omega)=Im\chi_{zz}(\omega))$ восприимчивостей при различных частотах ω и температурах сравниваются ниже с данными измерений.

Рассмотрим частотную и температурную зависимости восприимчивости в области значений постоянного магнитного поля, удаленной от точек (анти)пересечений. Результаты измерений восприимчивости в зависимости от частоты при шести различных температурах в магнитном поле 38,5 мТ, отличающемся от ближайшей точки антипересечения $2\Delta B = 47$ мT на величину 8,5 мТ, превышающую ширину антипересечения, представлены на рисунках 34 и 35. Измеренные частотные зависимости имеют вид, характерный для нерезонансной дебаевской восприимчивости ($\chi(\omega) \sim (1 + i\omega \tau)^{-1}$, где τ - время релаксации). При $\omega \rightarrow 0$ реальная часть восприимчивости сильно разбавленного парамагнетика приближается снизу к сумме статических одноионных восприимчивостей парамагнитных ионов, а мнимая часть стремится к нулю. Максимум мнимой части восприимчивости на частоте $\omega_{\text{Max}} = 1/\tau$ смещается в область высоких частот с увеличением температуры. Это смещение является следствием увеличения скоростей релаксации, обусловленных электрон-фононным взаимодействием. Частоты ω_{Max} при температурах жидкого гелия лежат в области $10^2 - 10^3 2\pi$ Гц и примерно на одинскоростей релаксации, обусловленных порядка величины меньше два

процессами резонансной флуоресценции фононов с ближайших к основному состоянию возбужденных синглетов с энергиями 7 и 23 см⁻¹ (см. рисунок 31(b)). Кроме того, как видно на рисунке 35, максимумы $\chi''(\omega)$ смещаются в область высоких частот также при увеличении концентрации парамагнитных ионов.



Рис. 34. Измеренные (черные кружочки - χ ', белые кружочки - χ '') и вычисленные (сплошные кривые) частотные зависимости динамической восприимчивости кристалла LiYF₄:Ho³⁺ (0.104 %) при различных температурах (**B** || *c*, *B* = 38,5 мT)

Как уже было продемонстрировано в параграфе 3.4, скорость спинрешеточной релаксации в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}$, обусловленной реальными однофононными переходами из основного дублета в возбужденные состояния с энергией ~17 см⁻¹, существенно подавлена вследствие конечного времени
жизни резонансных акустических фононов. эффектом узкого фононного горла. Аналогичный эффект имеет место и в кристаллах LiYF₄:Ho³⁺. Скорости релаксации в кристалле LiYF₄:Ho³⁺ с концентрацией гольмия c = 0.1 %, вычисленные с учетом перенормировки вероятностей однофононных переходов (см. (4.12)), рассмотрены в предыдущем параграфе.



Рис. 35. Измеренные (символы) и вычисленные (сплошные кривые) частотные зависимости мнимой части восприимчивости кристаллов $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ при различных температурах и концентрациях ионов гольмия ($\boldsymbol{B} \parallel c, B = 38,5 \text{ MT}$).

Величины параметров $P_{mk} = 2\pi^2 v^3 \tau_{ph}(\omega_{mk}) N/3 \Delta \omega_{mk}$ для переходов между подуровнями дублета ($P_{mk}=P_d$) и для переходов дублет-синглет ($P_{mk}=P_s$), приведенные в таблице 11, были получены из условия совпадения вычисленной

и измеренной частоты максимума мнимой части восприимчивости при температуре 1.75 К. Вычисленные частотные зависимости восприимчивости образцов с более высокими концентрациями ионов гольмия согласуются с данными измерений, если параметры P_d и P_s уменьшить в 1.5 (c = 0.157 %) и 2.7 (c = 0.27 %) раза по сравнению с соответствующими величинами для образца с концентрацией c = 0.104 % (см. таблицу 11).

Таблица 11. Параметры электрон-фононной и кросс-релаксации в кристаллах LiY_{1-c}Ho_cF₄.

	Единицы измерения	Концентрация с ионов Но ³⁺ (в %)					
		0.104	0.13	>0.1	0.157	0.27	>0.3
P_s	$(2\pi \cdot 10^9)^2 \mathrm{cek}^{-1}$	5.2	4.4	4	3.6	2.0	1.2
P_d	$(2\pi \cdot 10^9)^2 \mathrm{cek}^{-1}$	55	45	40	36	18	15
Δ	ΜΓц	185	185	185	220	240	250

Таким образом, в области концентраций c > 0.1 % с увеличением концентрации парамагнитных ионов эффект фононного узкого горла ослабляется вследствие уширения спектра частот и, возможно, уменьшения времени жизни резонансных фононов. Как видно на рисунках 34 и 35, вычисленные с приведенными выше параметрами частотные зависимости синфазной и несинфазной восприимчивостей хорошо согласуются с данными измерений при различных температурах.

Измеренные магнитно-полевые зависимости восприимчивости (см. рисунок 36) имеют немонотонный характер с ярко выраженными максимумами и минимумами в точках пересечений электронно-ядерных уровней энергии ионов гольмия. Резонансный характер этих зависимостей обусловлен существенным возрастанием эффективных скоростей релаксации в точках пересечений.



Рис. 36. Измеренные (символы) и вычисленные (сплошные кривые) зависимости динамической восприимчивости кристалла LiYF₄:Ho³⁺ (0.157 %) от магнитного поля при различных температурах ($\omega = 2\pi \cdot 800$ Гц, **B** || c).

Результаты вычислений зависимостей χ' и χ'' от напряженности магнитного поля в рамках различных приближений иллюстрирует рисунок 37. Кривые 1 и 2, полученные с использованием приведенных в Главе 3 параметров электрон-фононного взаимодействия, не соответствуют экспериментальным данным (см. рисунки 36, 38, 39). Кривые 3 и 4 получены с использованием перенормированных за счет конечного времени жизни фононов вероятностей однофононных переходов (характеристики узкого фононного горла определены из анализа измеренных частотных зависимостей восприимчивости, см. таблицу 11). Эти кривые содержат некоторые характерные особенности измеренных

зависимостей (максимумы и минимумы появляются вблизи нечетных пересечений), но «интенсивности» соответствующих экстремумов существенно меньше измеренных, и отсутствуют полностью дополнительные экстремумы на четных и полуцелых пересечениях.



Рис. 37. Вычисленные восприимчивости кристалла LiYF₄:Ho³⁺ (0.27 %) на частоте 800 Гц при температуре 2 К в магнитном поле B, отклоненном на один градус от оси c. a – вероятности однофононных переходов вычислены в соответствии с (3.46), b – вероятности переходов перенормированы в соответствии с (4.12), c – учтены процессы кросс-релаксации.

Результаты вычислений кардинально изменяются при учете кроссрелаксации (в расчетах использованы параметры кросс-релаксации, приведенные в предыдущем параграфе): в этом случае все точки пересечений проявляются как экстремумы восприимчивости (кривые 5, 6), и форма вычисленных кривых совпадает с измеренными зависимостями. Процессы кросс-релаксации играют роль только вблизи пересечений электронно-ядерных подуровней, между пересечениями значения $\chi'(\omega)$ и $\chi''(\omega)$ определяются параметрами фононного горла P_s, P_d .



Рис. 38. Измеренные (тонкие линии) и вычисленные (толстые линии) восприимчивости кристалла LiYF₄:Ho³⁺ (~0.1 %) при температуре 2 К в магнитном поле, параллельном оси *с*.

Вычисленные зависимости реальной и мнимой частей динамической восприимчивости от магнитного поля на различных частотах и при различных температурах в кристаллах LiYF₄ с различными концентрациями ионов гольмия сравниваются с экспериментальными данными на рисунках 36, 38 и 39. Отметим, что результаты вычислений хорошо согласуются с измеренной мнимой частью восприимчивости в области минимума при $B\sim 2\Delta B$ (см. рисунок 36) только при учете кросс-релаксации, обусловленной взаимодействием ионов Ho³⁺ через поле фононов. На рисунках приводятся восприимчивости, нормированные на моль гольмия. Некоторые различия между теоретическими и экспериментальными результатами на рисунках 38 и 39 могут быть обусловлены тем, что точная величина концентрации ионов гольмия в исследованных на лазерном поляриметре образцах не известна, и данные измерений, содержащие диамагнитный вклад, были скорректированы на основании вычислений.

Как видно на рисунке 36, с увеличением температуры максимумы мнимой части восприимчивости как функции постоянного магнитного поля при фиксированной частоте переменного поля преобразуются в минимумы на полуцелых пересечениях, а на рисунках 38, 39 все минимумы мнимой части восприимчивости преобразуются в максимумы с увеличением частоты при постоянной температуре. Такое поведение динамической восприимчивости типично для систем со скоростью магнитной релаксации, сравнимой с частотой собственных или вынужденных колебаний системы. В зависимости от частоты переменного поля максимум скорости релаксации проявляется как минимум или максимум несинфазной восприимчивости.

Если эффективная скорость релаксации превышает частоту переменного поля, χ'' имеет минимум (в частности, скорости релаксации возрастают с температурой, что обусловливает преобразования "максимум-минимум"), а если скорость релаксации меньше частоты поля, χ'' имеет максимум в точке пересечения.

Доминирующая роль кросс-релаксации в формировании осциллирующих полевых зависимостей динамической восприимчивости подтверждается сдвигом в область высоких частот области конверсии минимум-максимум мнимой части восприимчивости с увеличением концентрации ионов Ho³⁺.



Рис. 39. Измеренные (тонкие линии) и вычисленные (толстые линии) восприимчивости кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (~0.3 %) при температуре 2 К в магнитном поле, параллельном оси *с*.

Как видно на рисунках 38 и 39, основные особенности полевых зависимостей динамической восприимчивости, измеренных на лазерном

поляриметре на частотах, различающихся в пределах двух порядков величины, хорошо воспроизводятся вычислениями.

Как следует из вычислений, экстремумы в полевых зависимостях χ' и χ'' в области значений напряженности поля $B \sim 8 \Delta B$ и на полуцелых пересечениях являются результатом совместного действия случайного кристаллического поля Таким образом, величина параметра k_{44} , и процессов кросс-релаксации. определяемая из анализа поведения восприимчивости в области полуцелых пересечений C_{hi}, зависит от величин параметров, характеризующих случайное кристаллическое поле. Наилучшее описание измеренных полевых зависимостей восприимчивости в полях *В*~8 ΔB было достигнуто при использовании параметров случайного поля $\operatorname{Re} B_2^2$ и $\operatorname{Im} B_2^2$, увеличенных в 1.5, 1.8 и 3.3 раза для образцов (с естественным содержанием изотопов лития) с концентрацией гольмия 0.104 %, 0.157 % и 0.27 %, соответственно, по сравнению с соответствующими параметрами образца ⁷LiYF₄:Но (0.1%) (см. параграф 4.2). Следует отметить, что все расчеты восприимчивости выполнены при величинах (наиболее вероятных значениях) параметров фиксированных случайного кристаллического поля, тогда как данные измерений следует сравнивать с результатами соответствующего усреднения по распределению вероятностей этих параметров.

Из расчетов следует также, что в поперечном магнитном поле, обусловленном, в частности, небольшим отклонением направления поля от оси симметрии кристалла, дополнительный узкий максимум должен отщепляться от максимума при $B \sim 8\Delta B$ (кривая 5 на рисунке 37). Поскольку этот максимум не наблюдался, можно утверждать, что образец был ориентирован с погрешностью не более чем 1°. Дополнительные экстремумы в вычисленных синфазной и несинфазной восприимчивостях (кривые 5,6 на рисунке 37) в области полей $B > 9\Delta B$ обусловлены антипересечениями электронно-ядерных подуровней первого возбужденного синглета (см. рисунок 29).

Таким образом, наблюдаемые особенности в полевой зависимости

вещественной и мнимой части восприимчивости при пересечениях (антипересечениях) электронно-ядерных подуровней объясняются, если принять во внимание эффект узкого фононного горла и процессы кроссрелаксации, обусловленной магнитным диполь-дипольным взаимодействием между парамагнитными ионами и взаимодействием через поле фононов.

Глава 5. Ядерная спин-решеточная релаксация в парамагнитных кристаллах

5.1 Теория ядерной спин-решеточной релаксации в разбавленных парамагнитных кристаллах

В данной главе представлена микроскопическая модель релаксации ядерной намагниченности в сильно разбавленных парамагнетиках, основанная на теории динамической восприимчивости (см. параграф 4.1) и теории спиновой диффузии [92, 93].

В разбавленных парамагнетиках скорости релаксации ядер, входящих в состав кристаллической решетки, зависят от положения этих ядер относительно ближайшего парамагнитного Наблюдаемая ядерной иона. эволюция намагниченности кристалла является результатом усреднения ядерных мезоскопическому объему, магнитных моментов ПО соответствующему среднему расстоянию между парамагнитными ионами. В случае малой концентрации парамагнитных ионов процессы спиновой диффузии, обусловленные ядерной кросс-релаксацией, конкурируют прямой С релаксацией удаленных ядер [28,94-96]. На различных интервалах времени (зависящих от параметров конкретной системы) может наблюдаться как неэкспоненциальная, так и обычная экспоненциальная эволюция объемной ядерной намагниченности.

В диэлектрическом кристалле, содержащем парамагнитные ионы, время спин-решеточной релаксации T_1 ядер со спином I = 1/2, входящих в состав

кристаллической решетки, определяется вероятностями переходов между ядерными состояниями |+> и |->, обусловленными флуктуациями локального магнитного поля (|+> и |-> - собственные функции проекции ядерного спина на направление локального магнитного поля B_{loc} на ядре). Введем локальную систему координат с осью z', параллельной B_{loc} , и осью x', лежащей в плоскости, содержащей кристаллографическую ось z и B_{loc} . Вероятность перехода можно представить через спектральную плотность корреляционных функций поперечных компонент локального магнитного поля:

$$w = \frac{\gamma^2}{4\hbar^2} \Big\{ J_{\Delta B_{loc,x'}\Delta B_{loc,x'}}(\omega) + J_{\Delta B_{loc,y'}\Delta B_{loc,y'}}(\omega) \Big\},$$
(5.1)

где γ - ядерное гиромагнитное отношение, локальная резонансная частота $\omega = \gamma B_{loc}, J_{AB}(\omega)$ - спектральная плотность корреляционной функции $\langle A(t)B(0) \rangle$. Угловые скобки означают усреднение с равновесной матрицей плотности отдельного парамагнитного иона при температуре *T*. Локальное магнитное поле на ядре, обусловленное магнитным диполь-дипольным взаимодействием, равно

$$\boldsymbol{B}_{loc} = \boldsymbol{B} + \sum \left[- \langle \boldsymbol{m} \rangle + 3\boldsymbol{r}(\boldsymbol{r} < \boldsymbol{m} \rangle) / r^2 \right] / r^3, \qquad (5.2)$$

где *B* – внешнее магнитное поле. Суммирование распространяется на примесные парамагнитные ионы с магнитными моментами *m*, *r* – радиусвектор, соединяющий ядро и парамагнитный ион. Мы пренебрегаем здесь переносом спиновой плотности с парамагнитного иона на лиганды.

Флуктуации локального магнитного поля вдоль осей х' и у' равны

$$\Delta B_{loc,x'} = \sum \{\Delta m_x [(1-3\frac{x^2}{r^2})\cos\theta_l\cos\varphi_l - 3\frac{xy}{r^2}\cos\theta_l\sin\varphi_l + 3\frac{xz}{r^2}\sin\theta_l] + \Delta m_y [(1-3\frac{y^2}{r^2})\cos\theta_l\sin\varphi_l - 3\frac{xy}{r^2}\cos\theta_l\cos\varphi_l + 3\frac{yz}{r^2}\sin\theta_l] + \Delta m_z [-(1-3\frac{z^2}{r^2})\sin\theta_l - 3\frac{xz}{r^2}\cos\theta_l\cos\varphi_l - 3\frac{yz}{r^2}\cos\theta_l\sin\varphi_l]\}/r^3,$$
(5.3)

$$\Delta B_{loc,y'} = \sum \{ \Delta m_x [-(1-3\frac{x^2}{r^2})\sin\varphi_l - 3\frac{xy}{r^2}\cos\varphi_l] + \Delta m_y [(1-3\frac{y^2}{r^2})\cos\varphi_l + 3\frac{xy}{r^2}\sin\varphi_l] + \Delta m_z [3\frac{xz}{r^2}\sin\varphi_l - 3\frac{yz}{r^2}\cos\varphi_l] \}/r^3.$$
(5.4)

Здесь $\Delta m = m - \langle m \rangle$; θ_l и φ_l – сферические координаты вектора B_{loc} , Δm_{α} и x, y, z – координаты в кристаллографическом базисе векторов Δm и r, соответственно. Используя (5.3) и (5.4) и пренебрегая корреляциями между магнитными моментами различных примесных ионов, из (5.1) получаем

$$w = \sum C(\boldsymbol{r} / r, \boldsymbol{B}, T) / 2r^{6}, \qquad (5.5)$$

где

$$C(\mathbf{r}/r, \mathbf{B}, T) = \frac{\gamma^2}{2} \left\{ J_{\Delta \mathbf{m} \Delta \mathbf{m}}(\omega) + 3J_{\Delta m_r \Delta m_r}(\omega) - J_{\Delta(m_B - 3m_r e_{rB})\Delta(m_B - 3m_r e_{rB})}(\omega) \right\}$$
(5.6)

и $\Delta m_r = \Delta m r / r$, $\Delta m_B = \Delta m B_{loc} / B_{loc}$, $e_{rB} = r B_{loc} / r B_{loc}$. Согласно флуктуационно-диссипативной теореме спектральная плотность корреляционной функции электронного магнитного момента отдельного иона связана с динамической восприимчивостью $\chi(\omega)$ парамагнитного иона соотношением:

$$J_{\Delta m_{\alpha} \Delta m_{\beta}}(\omega) = \frac{2k_{B}T}{\omega} \operatorname{Im} \chi_{\alpha\beta}(\omega), \quad (\hbar \omega << k_{B}T).$$
(5.7)

Динамическая восприимчивость определена уравнением (4.9). Из уравнений (5.7) и (4.9) получаем спектральную плотность флуктуаций магнитного момента парамагнитного иона в виде

$$J_{\Delta m_{\alpha},\Delta m_{\beta}}(\omega) = -2\operatorname{Re}\left\{\sum_{nk}\Delta m_{\alpha,nn}(i\omega\mathbf{1} + \mathbf{W})_{nk}^{-1}\Delta m_{\beta,kk}\rho_{kk}\right\} + \frac{4k_{B}T}{\hbar}\sum_{nk}\frac{m_{\alpha,nk}m_{\beta,kn}(\rho_{kk} - \rho_{nn})\omega_{nk}\gamma_{nk}}{(\omega_{nk}^{2} - \omega^{2})^{2} + 4\omega^{2}\gamma_{nk}^{2}}.$$
(5.8)

Вторая строка в уравнении (5.8) представляет вклад прямого обмена энергией между парамагнитными ионами и ядрами.

релаксации Измеряемое время ядерной спин-решеточной T_1 В диэлектрических кристаллах с парамагнитными примесями является сложной функцией вероятностей переходов, обусловленных прямым взаимодействием ядер с парамагнитным ионом на расстоянии r (см. уравнение (5.5)), и скорости распространения (диффузии) неравновесной спиновой поляризации. Явный вид этой функции зависит от скорости спиновой диффузии, концентрации и скорости электронной релаксации примесных ионов. Обозначим через R = $(4\pi N_0/3)^{-1/3}$ радиус сферы с объемом, приходящимся на один парамагнитный ион (N_0 – число парамагнитных ионов в единице объема). Усреднив вероятности переходов (5.5) по направлению вектора *r*, определим прямое время спин-решеточной релаксации для ядер, находящихся на расстоянии r от примесного иона, выражением

$$(1/T_1)_r = C(\boldsymbol{B}, T)_{\rm Av}/r^6.$$
 (5.9)

Здесь

$$C(\boldsymbol{B},T)_{\mathrm{Av}} = \sum C(\boldsymbol{r}/r,\boldsymbol{B},T)/\sum 1,$$

 $r \leq R$ на расстояниях суммирование распространяется на ядра ОТ парамагнитного иона. При больших значениях радиуса R по сравнению с постоянной решетки С_{Ау} не зависит от *R*. После импульсного насыщения ядерной системы резонансным переменным магнитным полем изменение ядерной намагниченности вследствие процессов прямой релаксации описывается уравнением:

$$M(t) - M_0 = [M(0) - M_0] \frac{\sum \exp[-C(\mathbf{r}/r, \mathbf{B}, T)t/r^6]}{\sum 1}$$

$$= [M(0) - M_0] \exp[-(\pi C_{\rm Av}t/R^6)^{1/2}],$$
(5.10)

где M_0 – равновесная намагниченность. Неэкспоненциальное убывание ядерной намагниченности непосредственно после импульса переменного поля наблюдалось ранее во многих системах (в частности, в NH₄HSO₄:Cr³⁺ [94] и

 $CaF_2:Eu^{3+}$ [97]). Однако убывание намагниченности по закону $exp(-\alpha t^{1/2})$ может не наблюдаться на малых временах *t* в случае быстрой диффузии. В любом случае, на больших временах *t* функциональная форма временной зависимости намагниченности определяется спиновой диффузией.

В континуальном приближении, пренебрегая анизотропией скорости прямой релаксации и тензора диффузии, уравнение движения для плотности ядерной намагниченности $M(\mathbf{r},t)$ может быть записано в следующем виде

$$\frac{\partial M(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} = -\sum_{k} (1/T_1)_{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_k|} (M(\boldsymbol{r},t) - M_0) + D(\boldsymbol{r}) \Delta M(\boldsymbol{r},t), \qquad (5.11)$$

где суммирование распространено на все парамагнитные ионы, $D(r<\delta)=0$ и $D(r>\delta)=D$, D – постоянная спиновой диффузии. Радиус δ диффузионного барьера (предполагаемого изотропным) равен расстоянию от парамагнитного иона, на котором вклады в разность между локальными магнитными полями на двух соседних ядрах от парамагнитного иона и ядер ближайших соседей сравнимы, в этом случае δ пропорционально $<m>^{14}$ [96].

Решение уравнения (5.11) можно найти, используя методы квантовой теории рассеяния. Уравнение Шредингера для частицы с массой m и потенциальной энергией $U(\mathbf{r})$

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + U(\mathbf{r})\psi$$

в результате подстановки $\psi(\mathbf{r},t) \to M(\mathbf{r},t) - M_0 = \delta M(\mathbf{r},t), \quad t \to -it,$ $m \to \hbar/2D$ и $U \to \hbar C(\mathbf{B},T)_{Av}/r^6$ совпадает с уравнением (5.11). Введем собственные значения оператора Гамильтона частицы $\varepsilon_k = \hbar^2 k^2/2m$ и соответствующие собственные функции $\psi_k(\mathbf{r})$, удовлетворяющие уравнению

$$(\Delta - a^4 / r^6 + k^2)\psi_k = 0, \qquad (5.12)$$

где $a = [C(B,T)_{Av} / D]^{1/4}$. Используя условие нормировки

$$\int \psi_{k'}^{*}(\boldsymbol{r})\psi_{k}(\boldsymbol{r})dV = \delta(k-k')$$
(5.13)

(в случае дискретных собственных значений δ -функция Дирака заменяется на δ -символ Кронекера) и начальное условие $\delta M(\mathbf{r}, 0) = \delta M = const$, решение уравнения (5.11) можно записать в виде

$$\delta M(\mathbf{r},t) = \delta M \int dV' \sum_{k} e^{-Dk^2 t} \psi_k(\mathbf{r}) \psi_k^*(\mathbf{r}'). \qquad (5.14)$$

Интегрирование по объёму в (5.14) выделяет только сферически симметричное слагаемое в разложении $\psi_k(\mathbf{r})$ по сферическим функциям, удовлетворяющее уравнению

$$\left(\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}r^2\frac{d}{dr} - \frac{a^4}{r^6} + k^2\right)\psi_k(r) = 0.$$
 (5.15)

При $r \to 0$ можно пренебречь в (5.15) слагаемым k^2 . Введём функцию $f_k(x) = \sqrt{r} \psi_k(r)$, где $x = a^2/2r^2$. Уравнение для функции f_k

$$\frac{d^2 f_k}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{df_k}{dx} - \left(1 + \frac{1}{16x^2}\right) f_k = 0$$

является уравнением для функций Бесселя мнимого аргумента $I_{\pm 1/4}(x)$. Общее решение этого уравнения имеет вид $f_k(x) = \alpha \cdot I_{1/4}(x) + \beta \cdot I_{-1/4}(x)$ (α и β - произвольные постоянные). Используя представление функций Бесселя в виде

ряда
$$I_n(x) = \sum_{p=0}^{\infty} (x/2)^{n+2p} / [p!(n+p)!]$$
, при $1/k > r > a$ получаем

$$\psi_k(r) = \alpha \frac{\sqrt{a/2}}{\Gamma(5/4)} \cdot \frac{1}{r} + \beta \frac{\sqrt{2/a}}{\Gamma(3/4)}$$
(5.16)

($\Gamma(x)$ - Гамма функция Эйлера). С другой стороны, при r >> a, можно пренебречь в (5.15) слагаемым a^4/r^6 ; при больших значениях r решение уравнения (5.12), нормированное в соответствии с (5.13), имеет вид

$$\psi_{k}(r) = \frac{1}{\pi\sqrt{2}r} \sin[kr + \delta_{0}(k)],$$
 (5.17)

где фаза δ_0 определяется из сравнения (5.17) при $kr \ll 1$ с (5.16):

$$\tan \delta_0 = \frac{\alpha}{\beta} \frac{\Gamma(3/4)}{\Gamma(5/4)} \frac{a}{2} k.$$
(5.18)

Дополнительное соотношение между постоянными α и β получаем из условия отсутствия потока намагниченности через диффузионный барьер при $r = \delta$: $d\psi_k (r = \delta)/dr = 0$. При $k \to 0$ в соответствии с (5.18) $\delta_0 = -\lambda k$, где

$$\lambda = b \frac{2x_{\delta} I_{3/4}(x_{\delta})}{I_{1/4}(x_{\delta}) + 2x I_{5/4}(x_{\delta})}, \quad x_{\delta} = \frac{a^2}{2\delta^2}, \quad b = \frac{\pi a}{4\sqrt{2}[\Gamma(5/4)]^2}.$$
 (5.19)

Параметр *b* называется радиусом диффузии, λ – характерное расстояние от парамагнитного иона, на котором спиновая диффузия начинает доминировать над прямой релаксацией (в теории рассеяния λ называется длиной рассеяния).

Среднее значение намагниченности на единицу объёма получаем из (5.14):

$$M(t) - M_0 = \frac{1}{V} \int \delta M(\mathbf{r}, t) dV = \delta M \frac{1}{V} \sum_k e^{-Dk^2 t} |\int \psi_k(r) dV|^2, \quad (5.20)$$

где V – объем образца, который можно представить сферой с радиусом r₀. Используя функцию (5.17), интеграл по объёму образца в (5.20) получаем равным

$$\int \psi_k(r) dV = \frac{2\sqrt{2\lambda}}{k}.$$
(5.21)

На больших временах асимптотическое поведение намагниченности определяется малыми величинами k. Собственные значения находим из граничного условия $d\psi_k (r = r_0)/dr = 0$ (отсутствует поток намагниченности через поверхность образца). В соответствии с (5.17) уравнение на собственные значения имеет вид $\tan(kr_0 + \delta_0) = kr_0$. Это уравнение имеет дискретное решение $k_0^2 = 4\pi\lambda/V$ и квазинепрерывный спектр решений $k_n^2 \square (\pi n/r_0)^2$ при $n \ge 1$. Заметим, что

$$\sum_{k} |\int \psi_{k} dV|^{2} = |\int \psi_{k_{0}} dV|^{2} + \sum_{k_{n} \neq k_{0}} |\int \psi_{k_{n}} dV|^{2} = V.$$
 (5.22)

Уравнение (5.20) определяет эволюцию магнитного момента ядер, взаимодействующих только с одним парамагнитным ионом. Если образец содержит $N = N_0 V$ парамагнитных ионов, в соответствии с (5.20) получаем

$$M(t) - M_0 = \delta M \lim_{V \to \infty} \left(\frac{1}{V} \sum_{k} e^{-Dk^2 t} \left| \int \psi_k(r) dV \right|^2 \right)^{N_0 V}.$$
 (5.22)

Заменяя суммирование по квазинепрерывному спектру интегрированием и используя (5.21) и (5.22), получаем

$$\frac{1}{V}\sum_{k}e^{-Dk^{2}t}\left|\int\psi_{k}(r)dV\right|^{2} = \frac{1}{V}\left[Ve^{-Dk_{0}^{2}t} + \sum_{k_{n}\neq k_{0}}\left(e^{-Dk_{n}^{2}t} - 1\right)\frac{8\lambda^{2}}{k_{n}^{2}}\right] = e^{-4\pi\lambda Dt/V}\left[1 + \frac{4\lambda^{2}}{V}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{e^{-D(k_{n}^{2}-k_{0}^{2})t} - 1}{k_{n}^{2}}dk_{n}\right] = (5.23)$$

$$e^{-4\pi\lambda Dt/V}\left[1 - (4\lambda^{2}\sqrt{4\pi Dt})/V\right].$$

(при вычислении интеграла пренебрегаем $k_0^2 \square r_0^{-3}$ по сравнению с $k_n^2 \square r_0^{-2}$ при $n \neq 0$). Теперь предел в (5.22) можно легко вычислить:

$$\lim_{V \to \infty} \left(\frac{1}{V} \sum_{k} e^{-Dk^{2}t} |\int \psi_{k}(r) dV|^{2} \right)^{N_{0}V} = e^{-4\pi\lambda N_{0}Dt} e^{-4\lambda^{2}N_{0}\sqrt{4\pi Dt}} .$$
(5.24)

Таким образом, в случае малой концентрации парамагнитных ионов асимптотическая временная зависимость объемной ядерной намагниченности принимает вид [92]

$$M(t) - M_0 = (M(0) - M_0) \exp(-t/T_1 - (t/T_s)^{1/2}), \qquad (5.25)$$

где

$$1/T_1 = \frac{3D\lambda}{R^3}, \quad \frac{1}{T_s} = \frac{12}{\pi} \left(\frac{\lambda}{R}\right)^3 \frac{1}{T_1} = \frac{4}{9\pi} \left(\frac{\tau_D}{T_1}\right)^3 \frac{1}{T_1}, \quad (5.26)$$

 $\tau_{\rm D} = R^2/D$ – время диффузии, необходимое для распространения намагниченности от парамагнитного иона к границе его сферы влияния. В предельном случае релаксации, ограниченной диффузией, $b >> \delta$, $\lambda = b$ и $1/T_1 \sim$

 $C_{Av}^{1/4}$. В противоположном случае быстрой спиновой диффузии $b << \delta$, $\lambda = C_{Av}/3D\delta^3$ и $1/T_1 \sim C_{Av}$.

Как было указано Александровым [92], уравнение (5.25) справедливо, если $N_0\lambda^3 \ll 1$, и слагаемым (t / T_s)^{1/2} ~ ($N_0\lambda^3$)^{1/2} можно пренебречь. Однако, когда концентрация парамагнитных ионов увеличивается, это слагаемое может существенно изменить характер наблюдаемой эволюции ядерной намагниченности на временах $t \sim T_1$. В любом случае, с увеличением времени наблюдения кинетика намагниченности становится медленнее, чем простая экспоненциальная временная зависимость [93].

5.2. Спин-решеточная релаксация ядер ¹⁹F в кристалле LiYF₄:Ho³⁺. Ядерная спиновая диффузия и электронно-ядерная кросс-релаксация

Спектральные свойства примесных ионов Ho³⁺ в кристалле LiYF₄ описаны в параграфе 4.2. Вычисленная сверхтонкая структура основного Ho^{3+} во электронного дублета ИОНОВ внешнем магнитном поле $B(\sin\theta\cos\varphi,\sin\theta\sin\varphi,\cos\theta)$ с ориентацией, заданной углами $\theta = 27.5^{\circ}$ и $\varphi = 45^{\circ}$ показана на рисунке 40. Спектр практически не зависит от угла φ и состоит из двух почти эквидистантных групп электронно-ядерных подуровней Электронно-ядерные отрицательным с положительным И наклонами. подуровни с различными наклонами пересекаются в магнитных полях $B \approx |m + m'| \Delta B / \cos \theta$, где *m* и *m'* - квантовые числа z-компоненты ядерного спина пересекающихся уровней. В первом приближении по постоянной А магнитной сверхтонкой структуры минимальный интервал между соседними пересечениями равен $\Delta B = A / (2 g_J \mu_B)$. В контексте представленной здесь модели щели на четных пересечениях могут индуцироваться только поперечной компонентой внешнего поля $B \sin \theta$; при величине угла $\theta \approx 30^{\circ}$ наибольшие расщепления, обусловленные поперечным магнитным полем, возникают на пересечениях с $\Delta m = 1$ и сравнимы с щелями на нечетных пересечениях (см. рисунок 40). Дополнительные щели сравнимой величины на

нечетных пересечениях с $\Delta m=0$ индуцируются случайным кристаллическим полем [60].



Рис. 40. Электронно-ядерные подуровни основного дублета иона Ho^{3+} в зависимости от напряженности внешнего магнитного поля *B* ($\theta = 27.5^{\circ}$; $\varphi = 45^{\circ}$). Волновые функции $|\pm,m>$ соответствуют проекции ядерного спина *m*.

В работе [98] измерения спектров ядерного магнитного резонанса ¹⁹F и ядерной намагниченности в зависимости от времени после импульсного насыщения были выполнены на монокристалле с концентрацией гольмия 0.13 %, соответствующей пространственной плотности ионов Ho^{3+} $N_0=1.8 \times 10^{-2}$ нм⁻³ или приблизительно 3100 ядер ¹⁹F на каждый примесный ион. Зависимость скорости ядерной релаксации от магнитного поля изучалась при температурах 1.7-4.2 К в магнитных полях от 0.1 до 0.2 T, ориентированных под различными углами к оси с. Этот интервал значений напряженности магнитного поля включает четыре группы точек пересечений в спектре ионов гольмия (N4-N7,

см. рисунок 40). Измеренные скорости релаксации ядерной намагниченности 19 F в кристалле LiYF₄, активированного гольмием, на две-три порядка величины больше, чем в чистом кристалле LiYF₄.

Восстановление ядерной намагниченности после действия насыщающего импульса при низких температурах удовлетворительно описывается экспоненциальной зависимостью от времени с одним параметром $1/T_1$ (как в предельном случае быстрой диффузии). Измеренная полевая зависимость скорости релаксации $1/T_1$ содержит слабо убывающий с увеличением напряженности магнитного поля фон и максимумы в точках пересечений. Эти максимумы достаточно узкие (полная ширина на полувысоте приблизительно равна 2 мТ) при температурах ниже 1.7 К (см. рисунок 41), но теряют интенсивность относительно фона при повышении температуры и исчезают при T > 4 К.

Увеличение скорости ядерной релаксации в точках пересечений может быть вызвано (1) большими изменениями матрицы релаксации *W* вследствие кросс-релаксации или смешивания волновых функций пересекающихся энергетических уровней, (2) квази-резонансным энергетическим обменом между парамагнитными ионами и ядрами исходной кристаллической решетки (процессы электронно-ядерной кросс-релаксации).

Эффективность последнего механизма определяется матричными элементами электронного магнитного момента между пересекающимися электронно-ядерными состояниями и также зависит от смешивания волновых функций этих энергетических уровней с положительными и отрицательными наклонами. В соответствии с расчетами механизм (2) доминирует в отклике на пересечениях (см. рисунок 41).

Рассмотрим пики в различных точках пересечений. Для достаточно больших θ (в частности, для $\theta = 27,5^{\circ}$, см. рисунки 40 и 41), наибольшие щели в точках пересечений N4-N7 сравнимы по величине. Величины расщеплений характеризуют степень смешивания соответствующих волновых функций, и соответствующие пики имеют сравнимую высоту.



Рис. 41. Скорости ядерной спиновой релаксации, измеренной при температуре 1.7 К в зависимости от внешнего магнитного поля, поле отклонено от оси *с* на 27.5° (символы). Линии представляют результат моделирования с учетом (1) и без учета (2) случайного кристаллического поля. Линия (3) сдвинута вниз для наглядности и получена без учета второго слагаемого в правой части (5.8).

Крайний пик N7 имеет меньшую интенсивность, что обусловлено влиянием случайных кристаллических полей, подробное обсуждение см. ниже. Из вычислений следует, что с уменьшением угла θ щели на нечетных антипересечениях почти не изменяются, тогда как на четных пересечениях щели исчезают. Таким образом, можно экспериментально определить влияние щели на ядерную релаксацию, измеряя угловую зависимость высоты пиков $1/T_1$ вблизи различных антипересечений. Также можно предположить (по аналогии с результатами исследования динамической восприимчивости), что при малых углах θ основной вклад в высоту пиков дают процессы кросс-релаксации. Чтобы ответить на вопрос, является ли электронная кросс-релаксация столь же

важной в процессах релаксации ядерной намагничености, магнитно-полевая зависимость скорости релаксации $1/T_1$ ядер ¹⁹F изучалась при T = 1.7 К при углах $\theta = 27.5^{\circ}$, 20°, 16°, 11° и 2°. Углы θ между магнитным полем и осью с были определены из сравнения измеренных и вычисленных значений соответствующих магнитного поля, пикам В скоростях релаксации. Наблюдаемые формы и высоты пиков в точках антипересечений не изменяются при уменьшении угла θ до 16°, затем интенсивности пиков N6 и N7 убывают (см. рисунок 42) в то время как пик N5 не меняется за исключением небольшого уширения. Угловая зависимости $1/T_1$ в области пересечения N6 однозначно демонстрирует слабое влияние электронной кросс-релаксации на ядерную спин-решеточную релаксацию. Тем не менее, максимум малой интенсивности в области пересечения N6 при $\theta \sim 0$ обусловлен электронной кросс-релаксацией.



Рис. 42. Измеренная полевая зависимость скорости ядерной релаксации (фон вычтен) при T = 1.7 К для различных углов θ между магнитным полем и осью *с* (символы). Сплошные кривые представляют результаты расчетов (см. текст).

Рассмотрим в рамках теории спиновой диффузии результаты измерений температурных зависимостей ядерной намагниченности после насыщения. Эти измерения были выполнены в интервале температур от 4 до 50 К в магнитных полях B = 0.1335 (между точками пересечений), 0.332 и 0.751 Т (вне области пересечений), ориентированных под углом 27.5° относительно оси с. Несколько графиков временной эволюции восстановления ядерной намагниченности показаны на рисунке 43. Видно, что измеренные зависимости не могут быть аппроксимированы экспоненциальной функцией времени.

При очень коротких временах, когда нет градиента плотности намагниченности, прямая релаксация является причиной неэспоненциальной временной зависимости (см. уравнение (5.10)).

При $t > b^2 / D$ спиновая диффузия изменяет характер ЭВОЛЮЦИИ намагниченности, которая в данном случае описывается уравнением (5.25). Подчеркнем что кривые убывания намагниченности в диапазоне 5 - 20 К не поведению даже на больших следуют экспоненциальному временах, предсказанному для сильно разбавленных парамагнитных систем [92]. Вследствие ошибок при измерении малых значений намагниченности трудно параметров T_1 T_{s} . однозначные определить значения И Кривые. аппроксимирующие данные измерений, получены при дополнительном условии $1/T_s = K (1/T_1)^4$, где значение параметра *К* предполагается независящим от температуры и напряженности магнитного поля, как это следует из уравнения (5.26).

Скорости релаксации $1/T_1$ и $1/T_s$, полученные из анализа измеренных кривых перемагничивания с использованием формулы (5.25) с параметром $K = 100 \text{ мc}^3$, представлены на рисунке 44. Полевые зависимости скорости релаксации имеют максимум при температурах T_{Max} , которые повышаются с увеличением напряженности магнитного поля. Значения $k_B T_{\text{Max}}$ близки к энергии первого возбужденного синглета в спектре иона Ho³⁺, эти максимумы являются результатом экспоненциального увеличения скорости релаксации через первый возбужденный синглет.



Рис. 43. Временная эволюция намагниченности ядер фтора в магнитных полях B = 0.751 T (a), 0.332 T (b) и 0.1335 T (c), отклоненных от оси с на 27.5° при различных температурах (символы), v - соответствующая частота ЯМР. Линии представляют функции $\exp(-t / T_1 - (t / T_s)^{1/2})$, где $1/T_s \sim (1/T_1)^4$.

Скорости ядерной релаксации вычислялись с использованием формулы (5.8) для спектральной плотности корреляционных функций магнитного момента иона Ho^{3+} . Элементы матрицы релаксации **W** примесных ионов Ho^{3+} в кристалле LiYF₄ были получены в исследовании динамической восприимчивости (см. параграф 4.2). Вероятности одно-фононных переходов были вычислены для всех переходов между нижними 64 электронно-ядерными

подуровнями иона Ho³⁺ в кристаллическом поле с энергиями возбуждения ниже 100 К.



Рис. 44. Измеренные (символы) и вычисленные (кривые) температурные зависимости скоростей ядерной релаксации ¹⁹F в магнитных полях B = 0.1335 T (1), 0.332 T (2) и 0.751 T (3) отклоненных на 27.5° от оси *с*. Сплошные кривые на вставке представляют вычисленные значения C_{Av} в зависимости от температуры (правая ось ординат).

Расчеты скоростей релаксации отдельных ядер ¹⁹F по формуле (5.5) показывают, что максимальные значения $C(\mathbf{r} / \mathbf{r}, B, T) / r^6$ для различных расстояний r от примесного иона Ho³⁺ описываются функцией $C_{\text{Max}}(B, \theta, T)$, зависящей только от температуры, напряженности магнитного поля и угла между магнитным полем и осью c (см. рисунок 45). Функции $C_{\text{Av}}(\mathbf{B}, T)$ и $C_{\text{Max}}(B, \theta, T)$ связаны соотношением $C_{\text{Av}}(\mathbf{B}, T) = k C_{\text{Max}}(B, \theta, T)$, где коэффициент k = 0.438 не зависит от магнитного поля и температуры. Скорости релаксации ядер ¹⁹F с ларморовской частотой вне диапазона $\gamma B \pm 2 \pi \Delta v$, где $\Delta v = 20$ кГц –

полуширина линии ЯМР, не принимались во внимание. Вычисленные температурные зависимости C_{Av} в магнитных полях, использованных в экспериментах, представлены на вставке на рисунке 44. Температурные зависимости C_{Av} и $1/T_s$ пропорциональны, как и ожидалось в соответствии с определением (5.26) скорости $1/T_s$ для случая релаксации, ограниченной диффузией, однако коэффициент пропорциональности зависит от напряженности магнитного поля. Положения максимумов T_{Max} в рассчитанных и измеренных температурных зависимостях скоростей релаксации согласуются. Следует подчеркнуть, что скорости прямой релаксации при $T = T_{Max}$ на два порядка больше. чем при низких температурах (T = 1.7 - 2 K).

При низких температурах (в частности, при T = 1.7 К) и магнитных полях ($B \sim 0.1-0.2$ Т), когда процессы спиновой диффузии доминируют, значение радиуса диффузионного барьера δ , оцененное по соотношению $\frac{1}{T_1} = \frac{C_{Av}}{(R \ \delta)^3}$ с

использованием измеренных скоростей релаксации и вычисленной функции $C_{Av}(\mathbf{B}, T)$, близко к 0.9 нм; радиус *R* сферического объема приходящегося в среднем на парамагнитный ион (определенный по концентрации примесных ионов) равен 2.4 нм.

Скорость релаксации $1/T_1$ пропорциональна C_{Av} , если $\delta >> b$. Однако оценка постоянной диффузии D (см. ниже) показывает, что в этом диапазоне температур и полей радиус диффузии $b \approx 0.5$ -0.6 нм и лишь не на много меньше δ . В этом случае для описания временной эволюции ядерной намагниченности на основе рассчитанных скоростей прямой релаксации можно использовать аналитическое выражение (5.19) для диффузионной длины λ , с δ и D как подгоночными параметрами.

Рассчитанная полевая зависимость скорости релаксации $1/T_1$ в области антипересечений при T = 1.7 К представлена на рисунке 41. Наблюдаемое экспериментально монотонное убывание фоновой скорости релаксации с увеличением напряженности магнитного поля хорошо описывается при

моделировании, если выбрать (независящие от поля) радиус $\delta = 0.86$ нм и коэффициент диффузии D = 400 нм²/с.



Рис. 45. Вычисленные скорости релаксации 4096 ядер ¹⁹F на расстояниях r < 2.67 нм от иона Ho³⁺ в магнитном поле B = 0.751 T ($\theta = 27.5^{\circ}, \varphi = 45^{\circ}$) при температуре T = 14 K.

Это значение постоянной D сравнимо с измеренными коэффициентами спиновой диффузии 530±30 и 710±50 нм²/с в кубическом кристалле CaF₂ вдоль направлений [111] и [001], соответственно [99]. В работе [100] было получено следующее выражение для среднего значения постоянной диффузии:

$$D = \frac{\sqrt{\pi}}{60} \gamma^2 \hbar \left(\sum_{j} r_{jk}^{-4} \right) \left(< \sum_{j} (1 - 3\cos^2 \theta_{jk})^2 r_{jk}^{-6} > \right)^{-1/2}.$$
 (5.27)

Здесь r_{jk} – вектор, соединяющий два ядра, θ_{jk} – угол между r_{jk} и магнитным полем **B**. Вычислив соответствующую решеточную сумму для кристалла LiYF₄,

получаем величину постоянной диффузии $D = 422 \text{ нм}^2/\text{c}$, которая почти в точности совпадает с результатом анализа измеренных времен релаксации. Отметим, что следующая из теории [100] слабая анизотропия тензора диффузии не изменит существенно результаты вычислений скорости ядерной релаксации.

Максимумы в полевой зависимости скорости ядерной релаксации $1/T_1$ в точках антипересечений связаны с изменениями скоростей релаксации намагниченности ионов Но³⁺. Увеличение скорости ядерной релаксации обусловлено процессами кросс-релаксации В подсистеме примесных парамагнитных ионов и процессами прямого обмена энергией, которым соответствует последнее слагаемое в спектральной плотности (5.8). В расчете намагниченности ионов гольмия спектральной плотности флуктуаций использовалось одинаковое значение однородной ширины $\gamma_{n\,k} = 2 \pi 1.4 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$ для всех переходов. Это значение согласуется с измеренной шириной линии в субмиллиметровом спектре ЭПР кристалла LiYF₄:Ho³⁺ (0.1%) [60]. Как видно на рисунке 41, вычисленная высота и ширина пика N7 чувствительна к выбору параметров случайного кристаллического поля. Случайные кристаллические поля также приводят к уширению пика N5, поскольку пересечения $\Delta m = 0$ и $\Delta m = 2$ смещены относительно друг друга по полю (см. рисунок 40).

предсказывает значительные изменения Теория скорости ядерной релаксации на четных антипересечениях с уменьшением поперечной компоненты внешнего магнитного поля. Когда направление поля приближается к оси с, формы и интенсивности всех пиков на антипересечениях в рассчитанной полевой зависимости скорости релаксации 1/T₁ остаются почти неизменными до значения угла θ между полем и осью *c* приблизительно 11°, при дальнейшем уменьшении угла θ интенсивности пиков на четных пересечениях убывают. На рисунке 42 рассчитанные «неупругий» и кроссрелаксационный вклады в скорости ядерной релаксации сравниваются с экспериментальными данными для трех значений угла θ . Характер поведения пика N6 в вычисленных полевых зависимостях качественно согласуется с результатами измерений. Некоторые различия могут быть объяснены слабой

дезориентацией образца или случайными деформациями кристаллической решетки. Отметим, что согласно измерениям интенсивность пика N7, как и пика N6, также убывает с уменьшением угла θ . Этот эффект может быть связан с высокой чувствительностью этого пика к значению однородной ширины переходов между электронно-ядерными подуровнями основного дублета иона Ho³⁺, которая может изменяться с поперечной компонентой магнитного поля.

Температурные зависимости $1/T_1$ в различных магнитных полях были вычислены с использованием выражения (5.19) для диффузионной длины $\lambda(B, T)$. Результаты вычислений сравниваются с экспериментальными данными на рисунке 44. Радиус диффузионного барьера δ увеличивается с напряженностью магнитного поля и уменьшается с температурой. Чтобы учесть эти изменения, были использованы соотношения

$$\delta(\boldsymbol{B},T) \sim <\boldsymbol{m} >^{1/4}, \tag{5.28}$$

$$\langle m \rangle \sim \left(\sum r^3 | B - \omega(r, B, T) / \gamma | / \sum 1 \right),$$
 (5.29)

где < m > - среднее абсолютное значение эффективного магнитного момента иона Но³⁺, и суммирование проводится по всем ядрам ¹⁹F внутри сферы влияния радиуса *R* с ларморовой частотой $\omega(\mathbf{r}, \mathbf{B}, T)$. Величина радиуса диффузионного барьера $\delta = 0.86$ HM была использована выше при моделировании скорости релаксации в магнитном поле 0.1335 T при T = 1.7 K, из соотношений (5.28), (5.29) получаем при той же температуре $\delta = 1.01$ нм и 1.06 нм в полях 0.332 Т и 0.751 Т, соответственно (все значения относятся к магнитным полям, отклоненным от оси с на 27.5°). При изменении температуры значения δ были вычислены согласно (5.28).

На рисунке 44 видно, что вычисленные скорости релаксации $1/T_1$ хорошо согласуются с экспериментальными данными. Однако, скорости $1/T_s$ неэкспоненциальной релаксации, вычисленные согласно (5.26), хотя и повторяют качественно вид экспериментальной температурной зависимости, больше измеренных скоростей в четыре раза. Это различие показывает, что требуется более совершенная модель спиновой диффузии. В частности, ряд

использованных приближений (предполагаемое однородное распределение парамагнитных ионов в кристалле, пренебрежение анизотропией диффузионного барьера и коэффициента диффузии, пренебрежение шириной распределения скоростей релаксации ядер, находящихся на одинаковом расстоянии от парамагнитного иона) требует дополнительного обоснования.

В заключение отметим, что согласованная интерпретация полевых зависимостей низкочастотной динамической восприимчивости и скорости ядерной релаксации ¹⁹F в кристалле LiYF₄:Ho³⁺ при температурах жидкого гелия достигнута с использованием единого набора параметров, определяющих вероятности переходов, индуцированных магнитными диполь-дипольными взаимодействиями и обменом фононами между парамагнитными ионами. Механизмы релаксации намагниченности парамагнитных ионов, измеренной низкочастотными нерезонансными (измерения электронной намагниченности при частотах менее 10^5 Гц) и высокочастотными резонансными (измерения злектронной намагниченности при частотах выше 10^6 Гц) методами могут отличаться. Выполненный анализ ядерной релаксации в кристаллах LiYF₄:Ho³⁺ может служить основой для развития теории ядерной релаксации в более сложных системах с антипересекающимися уровнями энергии [101].

Литература

- Malkin, B.Z. Crystal field and electron-phonon interaction in rare earth ionic paramagnets / In: Spectroscopy of Solids Containing Rare Earth Ions // A.A. Kaplyanskii and R.M. Macfarlane Eds. – Amsterdam. - North-Holland. - 1987. -Chap. 2. -P. 13-49.
- Ерёмин, М.В. Теория кристаллического поля в диэлектриках. / В сб.: Спектроскопия кристаллов // Ред. А.А. Каплянский. - Ленинград. – Наука. -1989. - С. 30-44.
- Jorgensen, C.K. Do the 'Ligand Field' parameters in lanthanides represent weak covalent bonding? / C.K. Jorgensen, R. Pappalardo, H.H. Schmidtke // J. Chem. Phys. – 1963. – V.39. – P. 1422-1430.
- Аванесов, А.Г. Кристаллическое поле в гетеродесмических соединениях / А.Г. Аванесов, В.В. Жорин, Б.З. Малкин, В.Ф. Писаренко // Физика твердого тела. – 1992. – Т.34, N9. – С. 2899-2906.
- Sternheimer, R.M. Shielding of crystal fields at rare earth ions /R.M. Sternheimer, M. Blume, R.F. Peierls // Phys. Rev. – 1968. – V.173, N2. – P. 376-389.
- Garcia, D. Crystal field parameters in rare earth compounds : Extended charge contribution / D. Garcia, M. Faucher// Phys. Rev. – 1984. – V.30. – P. 1703-1707.
- 7. Garcia, D. Crystal field in non-metallic (rare earth) compounds /D. Garcia,
 M. Faucher // In: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.K.A. Gschneidner and L. Eyring Eds. Elsevier Science. 1995. V.21. –
 P. 263-304.
- Baker, J.M. Interactions between ions with orbital angular momentum in insulators / Rep. Progr. Phys. – 1971. – V.34. – P. 109-173.
- Levy, P.M. Rare earth-iron exchange interaction in the garnets. I. Hamiltonian for anisotropic exchange interaction / Phys. Rev. – 1964. –V.135, N1A. – P. A155-A165.
- Dohm, V. Magnetoelastic interaction in rare earth systems / V. Dohm, P. Fulde // Z. Phys. B. – 1975. – V.21. - P. 369-379.

- Srinivasan, R. Lattice theory of the elastic dielectric / Phys. Rev. B 1968. –
 V.165, N3. P. 1041-1054.
- Файн, В.М. Квантовая радиофизика / В.М. Файн, Я.И. Ханин // Москва. Советское радио.- 1965. – 608 с.
- Finn C.B.P. Spin-lattice relaxation in Cerium Magnesium Nitrate at liquid helium temperature / C.B.P. Finn, R. Orbach, W.P. Wolf // Proc. Phys. Soc.-1961. – V.77. – P. 261-268.
- McCumber D.E. Comments on spin-lattice relaxation / Phys. Rev. 1963. –
 V.130. P. 2271-2276.
- Wangsness R.K. The dynamical theory of nuclear induction / R.K. Wangsness,
 F. Bloch // Phys. Rev. 1953. V.89. P. 728-739.
- Bloch, F. Generalized theory of relaxation / Phys. Rev.- 1957. V.105. –
 P. 1206-1222.
- Константинов, О.В. Графическая техника для вычисления кинетических величин //О.В. Константинов, В.И. Перель // ЖЭТФ. – 1960. – Т. 39. – С. 197-208.
- Аминов, Л.К. К теории формы линии парамагнитного резонанса / ЖЭТФ. 1965. – Т. 48. – С. 1398-1406.
- Аминов, Л.К. Диаграммная техника в применении к задачам теории парамагнитной релаксации / В сб.: Парамагнитный резонанс. – Казань. – Изд. Казанского Ун-та. – 1968. - вып. 3, С. 3-26.
- Kubo, R. Statistical mechanics of irreversible processes. I. General theory and some simple applications to problems of magnetism and electronic conductivity / J. Phys. Soc. (Japan) – 1957. – V.12. - P. 570-587.
- 21. Абрикосов, А.А. Методы квантовой теории поля в статистической физике /
 А.А. Абрикосов, Л.П. Горьков, И.Е. Дзялошинский // Москва. Физматгиз.
 1962. 443 с.
- Замараев, К.И. Спиновый обмен / К.И.Замараев, Ю.Н. Молин,
 К.М. Салихов // Новосибирск. Наука. 1977. 316 с.
- 23. Orbach, R. Spin-lattice relaxation in rare-earth salts / Proc. Roy. Soc. A 1961.

- V.264. - P. 458-484.

Маненков А.А., Прохоров А.М. ЖЭТФ. – 1962. - Т. 42. – С. 1371

Hernandez R., Walker M.B. Canad. J. Phys. - 1972. - V. 50. N5. - P. 440-474.

- 24. Аминов, Л.К. К теории спин-решеточной релаксации в парамагнитных ионных кристаллах / ЖЭТФ. 1962. Т. 42. С. 783-786.
- 25. Гайтлер, В. Квантовая теория излучения /Москва. ИЛ.- 1956. 491 с.
- 26. Альтшулер, С.А. Электронный парамагнитный резонанс / С.А. Альтшулер,
 Б.М. Козырев // Москва. Наука. -1972. 672 с.
- 27. Bloch F. Dynamical theory of nuclear induction. II /Phys. Rev. 1956. V. 102.
 P. 104-135.
- 28. Абрагам, А. Ядерный магнетизм / Москва. Изд. ИЛ. 1963. 551 с.
- Argyres, P.N. Theory of spin resonance and relaxation / P.N. Argyres,
 P.L. Kelley // Phys. Rev. 1964. V.134. P. A98-A111.
- Van Vleck, J.H. The dipolar broadening of magnetic resonance lines in crystals / Phys. Rev. – 1948. – V. 74. – P. 1168-1183.
- 31. Anderson, P.W. Exchange narrowing in paramagnetic resonance /
 P.W. Anderson, P.R. Weiss // Rev. Mod. Phys. 1953. V. 25. P. 269-276.
- 32. Kubo, R. General theory of magnetic resonance absorption / R. Kubo, K. Tomita
 // J. Phys. Soc. (Japan) 1954. V.9. P. 888-904.
- Aminov, L.K. On the kinetics of systems with discrete energy levels / Phys. Status Solidi (b). – 1972. – V.50. – P. 405-412.
- 34. Pryce, M.H.L. The theory of magnetic resonance line widths in crystals / M.H.L. Pryce, K.W.H. Stevens // Proc. Phys. Soc. A. 1951. V. 63. P. 36-51.
- Киттель, Ч. Элементарная статистическая физика / Москва. Изд. ИЛ. 1960. - 278 с.
- 36. Гнеденко, Б.В. Курс теории вероятностей / Москва. Наука. 1965 400 с.
- Альтшулер, С.А. К теории парамагнитной релаксации в перпендикулярных полях / С.А. Альтшулер, Е.К. Завойский, Б.М. Козырев //ЖЭТФ. – 1947. – Т.17. – С. 1122-1123.

- 38. Борн, М. Оптика /Киев. ГОНТИ. 1937. 780 с.
- 39. Burget, J. Double quantum transitions in free radicals / J. Burget, M. Odehnal,
 V. Petricek, J. Sacha, L. Trlifaj // Chech. J. Phys. B 1961. V.11. –
 P. 719-725.
- 40. Van Vleck, J.H. The puzzle of spin-lattice relaxation at low temperatures / In:
 Quantum Electronics. Ed. C.H. Townes. New York. Columbia Univ. Press.
 1960. P. 392-409.
- 41. Зубарев, Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика / Москва. Наука. - 1971. – 415 с.
- 42. Гортер, К. Парамагнитная релаксация / Москва. Изд. ИЛ. 1949. 116 с.
- 43. Сликтер, Ч. Основы теории магнитного резонанса / Москва. Мир. 1967.
 324 с.
- 44. Hebel, L.C. Nuclear spin relaxation in normal and superconducting aluminum/
 L.C. Hebel, C.P. Slichter // Phys. Rev. 1959. V.113. P. 1504-1519.
- 45. Аминов, Л.К. Спин-решеточная релаксация в парамагнетиках с учетом спин-спиновых взаимодействий / ЖЭТФ. 1972. Т.62. С. 362-367.
- 46. Бонч-Бруевич, В.Л. Метод функций Грина в статистической механике /
 В.Л. Бонч-Бруевич, С.В. Тябликов // Москва. Физматгиз. 1961.- 312 с.
- 47. Александров, И.В. Спин-решеточная парамагнитная релаксация и форма линии сигнала ЭПР в магнитно-разбавленном твердом теле / ЖЭТФ. 1965. Т.48. С. 869-878.
- Аминов, Л.К. Адиабатические и неадиабатические одночастичные механизмы спин-решеточной релаксации / Спектроскопия кристаллов. – Ленинград. – Наука. – 1978. – С. 116-130.
- Мак-Вини, Р. Квантовая механика молекул /Р. Мак-Вини, Б. Сатклиф // Москва. – Мир. – 1972. – 380 с.
- Van Vleck, J.H. Paramagnetic relaxation times for titanium and chrome alum / Phys. Rev. – 1940. – V.57. – P. 426-447.
- 51. Аминов, Л.К. Полевая зависимость спин-решеточной релаксации ионов Nd³⁺ в кристаллах Y₃Al₅O₁₂ / Л.К. Аминов, И.Н. Куркин, С.П. Курзин,

Д.А. Лукоянов, И.Х. Салихов, Р.М. Рахматуллин // ЖЭТФ. – 1997. – Т.111. – С. 332-343.

- 52. Аминов, Л.К. Особенности спин-решеточной релаксации примесных редкоземельных ионов в кристаллах КУ₃F₁₀ при низких температурах / Л.К. Аминов, И.Н. Куркин, И.Х. Салихов, // Физика твердого тела. 1995. Т.37. С. 2684-2688.
- Иваньшин, В.А. Спин-решеточная релаксация редкоземельных ионов в кристалле КҮ₃F₁₀ // В.А. Иваньшин, И.Н. Куркин, И.Х. Салихов, Ш.И. Ягудин //Физика твердого тела. – 1986. – Т.28. – С. 2580-2585.
- 54. Peskovatskii, S.A. Electro multipole interaction and paramagnetic relaxation in ruby. III. Distant wing shape of EPR lines / Phys. Status Solidi (b) 1971. V.44. P. 543-550.
- 55. Peskovatskii, S.A. Electro multipole interaction and paramagnetic relaxation in ruby. IV. Spin-lattice relaxation / Phys. Status Solidi (b) 1971. V.44. –
 P. 551-563.
- Aminov, L.K. Anisotropy of spin-lattice relaxation / L. K. Aminov,
 A.F. Klimachev // Phys. Status Solidi (b). 1971. V.43. P. 569-573.
- 57. Garcia, E. Structure of the laser host material LiYF₄ / E. Garcia, R.R. Ryan // Acta Cryst. C -1993. V.49. P. 2053-2054.
- 58. Karayianis, N. Analysis of the optical spectrum of Ho³⁺ in LiYF₄ / N. Karayianis, D.E. Wortman, H.P. Jenssen // J. Phys. Chem. Sol. 1976. V.37. P. 675-682.
- Agladze, N.I. Hyperfine structure in optical spectra of LiYF₄:Ho / N.I. Agladze, M.N. Popova // Solid State Commun. – 1985. – V.55. – P. 1097-1100.
- 60. Shakurov, G.S. Direct measurements of anticrossings of the electron-nuclear energy levels in LiYF₄:Ho³⁺ with the submillimeter EPR spectroscopy / G.S. Shakurov, M.V. Vanyunin, B.Z. Malkin, B. Barbara, R.Yu. Abdulsabirov, S.L. Korableva // Appl. Magn. Res. 2005. V.28. P. 251-265.
- 61. Walsh, B.M. Energy levels and intensity parameters of Ho³⁺ ions in GdLiF₄, YLiF₄ and LuLiF₄ / B.M. Walsh, G.W. Grew, N.P. Barnes // J. Phys.: Condens.

Matter. - 2005. - V17. - P. 7643-7665.

- 62. Давыдова, М.П. Штарковская структура спектра иона Dy³⁺ в кристалле LiYF₄ /М.П. Давыдова, С.Б. Зданович, Б.Н. Казаков, А.Л. Столов, С.Л. Кораблева // Оптика и спектр. 1977. Т.42. С. 577-578.
- 63. De Leebeeck, H. Paramagnetic susceptibilities of trivalent neodymiumin LiYF₄ / H. De Leebeeck, C. Gorller-Warland, R. Saez-Puche // J. Alloys Compounds. 1998. V.280. P. 1-3.
- 64. Liu, G.K. Electronic energy level structure of Tb³⁺ in LiYF₄ / G.K. Liu,
 W.T. Carnall, R.P. Jones, R.L. Cone, J. Huang // J. Alloys Compounds. 1994.
 V.207-208. P. 69-73.
- 65. Solovyev, O.V. Modeling of electron-vibrational 4fⁿ 4fⁿ⁻¹5d spectra in LiYF₄:RE³⁺ crystals / O.V. Solovyev, B.Z. Malkin // J. Molec. Struct. – 2007. – V.838. – P. 176-181.
- Kueyuan, Chen. Crystal field analysis of the spectroscopic characteristics and magnetic properties of Tm³⁺ in LiYF₄ crystal / Chen Xueyuan, Luo Zundu // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V.9. P. 4197-4210.
- 67. Erdos, P. Electronic shielding of Pr³⁺ and Tm³⁺ ions in crystals / P. Erdos,
 J.H. Kang // Phys. Rev. B 1972. V.6. P. 3393-3408.
- Freeman, A.J. Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare earth ions / A.J. Freeman, R.E. Watson // Phys. Rev. – 1962. – V.127. – P. 2058 – 2075.
- 69. Sovers, O.J. Wave functions of rare earth ions // J. Phys. Chem. Solids. 1967.
 V.28. P. 1073-1074.
- 70. Clementi, E. Atomic negative ions / E. Clementi, A.D. McLean // Phys. Rev. A
 1964. V.133. P. 419-423.
- 71. Антипин, А.А. Спин-решеточная релаксация и поляризация ядер в примесных монокристаллах RE³⁺ - YLiF₄ / А.А. Антипин, Б.Н. Казаков, С.Л. Кораблева, Р.М. Рахматуллин, Ю.К. Чиркин, А.А. Федий // Физика (Известия ВУЗов). – 1978. – Т.9. – С. 93-99.
- 72. Salaun, S. Lattice dynamics of fluoride scheelites: II. Inelastic neutron scattering

in LiYF₄ and modelization / S. Salaun, A. Bulou, M. Rousseau, B. Hennion, J.Y. Gesland // J. Phys. Condens. Matter. – 1997. – V.9. – P. 6957-6968.

- 73. Винокуров, А.В. Параметры электрон-деформационного взаимодействия в кристалле LiYF₄:Er³⁺ / А.В. Винокуров, Б.З. Малкин, А.И. Поминов, А.Л. Столов // Физика твёрдого тела. – 1988. - Т.30, N3. - С. 801-805.
- 74. Винокуров, А.В. Пьезо-индуцированный линейный дихроизм оптического спектра 4fⁿ оболочки и электрон-фононное взаимодействие в кристалле LiYF₄:Tm³⁺ / А.В. Винокуров, Б.З. Малкин, А.И. Поминов, А.Л. Столов // Физика твёрдого тела. - 1986. - T28, N2. - С. 381-388.
- 75. Bertaina, S. Cross-relaxation and phonon bottleneck effects on magnetization dynamics in LiYF₄:Ho³⁺ crystals / S. Bertaina, B. Barbara, R. Giraud, B.Z. Malkin, M.V. Vanuynin, A.I. Pominov, A.L. Stolov, A.M. Tkachuk // Phys. Rev. B 2006. V.74.- P. 184421(1-13).
- 76. Blanchfield, P. The elastic constants and acoustic symmetry of LiYF₄ /
 P. Blanchfield, G.A. Saunders // J. Phys. C 1979. V.12. P. 4673-4689.
- 77. Бумагина, Л.А. Магнитострикция в ионных редкоземельных парамагнетиках / Л.А. Бумагина, В.И. Кротов, Б.З. Малкин, А.Х. Хасанов // ЖЭТФ. – 1981. – Т.80, N4. – С. 1543-1553.
- 78. Альтшулер, С.А. Влияние внешней деформации и парастрикции на спектры ЭПР редкоземельных парамагнетиков при низких температурах / С.А. Альтшулер, Р.Ю. Абдулсабиров, Б.З. Малкин, И.П. Петрова // XXII Всесоюзное совещание по физике низких температур. –Тезисы докладов. – Кишинев. – 1982. – Ч.1. – С. 132-133.
- 79. Антипин, А.А. Анизотропия спин-решеточной релаксации иона Er³⁺ в кристалле LiYF₄ / А.А. Антипин, Л.А. Бумагина, Б.З. Малкин, Р.М. Рахматуллин // Физика твердого тела. – 1981. – Т.23. – С. 2700-2707.
- Van Vleck, J.H. Paramagnetic relaxation and the equilibrium of lattice oscillators / Phys. Rev. – 1941. – V.59. – P. 724-729.
- Блум, К. Теория матрицы плотности и её приложения / Москва. Мир. 1983. – 247 с.
- Santini, P. NMR as a probe of the relaxation of the magnetization in magnetic molecules / P. Santini, S. Carretta, E. Liviotti, G. Amoretti, P. Carretta, M. Filibian, A. Lascialfari, E. Micotti // Phys. Rev. Lett. – 2005. - V.94. – P.077203 (1-4).
- Bloembergen, N. Cross-relaxation in spin systems / N. Bloembergen,
 S. Shapiro, P.S. Pershan, J.O. Artman // Phys. Rev. –1959. V.114. –
 P. 445-459.
- 84. Pershan, P.S. Cross relaxation in LiF / Phys. Rev. 1960. V.117, N1. –
 P. 109- 116.
- 85. Grant, W.J.C. General theory of cross relaxation. I. Fundamental considerations
 / Phys. Rev. 1964. V.134, N6A. P. A1554-A1564.
- 86. Giraud, R. Quantum dynamics of atomic magnets: cotunneling and dipolarbiased tunneling / R. Giraud, A.M. Tkachuk, B. Barbara // Phys. Rev. Lett. – 2003. – V.91, N.25. – P. 257204(1-4).
- 87. McCausland, M.A.H. Nuclear magnetic resonance in rare earth metals / M.A.H. McCausland, I.S. Mackenzie //Adv. Phys. – 1979. – V.28. – P. 305-333.
- 88. Шакуров, Г.С. Перестраиваемая высокочастотная ЭПР спектроскопия кристаллов LiYF₄ и LiLuF₄, активированных редкоземельными ионами / Г.С. Шакуров, Б.З. Малкин, М.В. Ванюнин, С.Л. Кораблева // Физика твердого тела. – 2008. – Т.50, N9. – С. 1559-1564.
- Hellwege, K.H. Differential magnetic susceptibility of HoCl₃, Ho(Y)Cl₃, and Ho(La)Cl₃ at liquid-helium temperatures / K.H. Hellwege, J. Kotzler, G. Weber // Zeit. Physik – 1968. – V.217. – P. 373-385.
- 90. Giraud, R. Tunneling of magnetization versus spin–phonon and spin–spin transitions in LiY_{0.998}Ho_{0.002}F₄ / R. Giraud, W. Wernsdorfer, A.M. Tkachuk, D. Mailly, B. Barbara // Phys. Rev. Lett. 2001. V.87, N5. P. 057203(1-4).
- 91. Zapasskii, V.S. Laser- polarimetric measurements of magnetic ac-susceptibility in LYF₄: Ho³⁺ crystals/ V.S. Zapasskii, G. Kozlov, B.Z. Malkin, M.V. Vanuynin, B. Barbara, V.M. Reiterov // Optics and spectroscopy. 2008.

– V.104. – P. 218-224.

- 92. Александров, И.В. Теория магнитной релаксации / Москва. Наука. 1975. – 399 с.
- 93. Dzheparov, F.S. Nuclear relaxation via paramagnetic impurities /
 F.S. Dzheparov, J.-F. Jacquinot, S.V. Stepanov // Physics Atomic Nuclei –
 2002. V.65. P. 2052-2063.
- 94. Blumberg, W.E. Nuclear spin-lattice relaxation caused by paramagnetic impurities / Phys. Rev. –1960. V.119. P. 79-84.
- 95. Хуцишвили, Г.Р. Спиновая диффузия/ УФН 1965. Т.87. С. 211-254.
- 96. Ацаркин, В.А. Динамическая поляризация ядер в твердых диэлектриках / Москва. – Наука. -1980. - 195 с.
- 97. Tse, D. Nuclear spin-lattice relaxation in CaF₂ crystals via paramagnetic centers
 / D. Tse, I. J. Lowe // Phys. Rev. 1968. V.166. P. 292-302.
- 98. Graf, M. J. Probing spin dynamics and quantum relaxation in LiY_{0.998}Ho_{0.002}F₄ via ¹⁹F NMR / M.J. Graf, A. Lascialfari, F. Borsa, A.M. Tkachuk, B. Barbara // Phys. Rev. B 2006. V.73. P. 024403 (1-8).
- 99. Malkin, B.Z. ¹⁹F nuclear spin relaxation and spin diffusion effects in the singleion magnet LiYF₄:Ho³⁺ / B.Z. Malkin, M.V. Vanyunin, M.J. Graf, J. Lago, F. Borsa, A. Lascialfari, A.M. Tkachuk, B. Barbara // The European Physical Journal B. – 2008. – V.64.
- 100. Zhang, W. First direct measurement of the spin-diffusion rate in a homogeneous solid / W. Zhang, D. G. Cory // Phys. Rev. Lett. 1998. V.80. P. 1324-1327.
- 101. Redfield, A.G. Moment-method calculation of magnetization and interspinenergy diffusion / A.G. Redfield, W.N. Yu // Phys. Rev. – 1968. – V.169. – P. 443-448.
- 102. Baek, S.H. Scaling behavior of the proton spin-lattice relaxation rate in antiferromagnetic molecular rings / S.H. Baek, M. Luban, A. Lascialfari, E. Micotti, Y. Furukawa, F. Borsa, J. van Slageren, A. Cornia // Phys. Rev. B 2004. V.70. P. 134434(1-5).