

**КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**ИНСТИТУТ ФИЗИКИ**

*Кафедра квантовой электроники и радиоспектроскопии*

**А.В. ДУГЛАВ**

**СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ И ЯДЕР  
В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ  
С ПАРАМАГНИТНЫМИ ПРИМЕСЯМИ**

**Учебное пособие**

**Казань – 2018**

**УДК 538**

*Принято на заседании кафедры квантовой электроники и радиоспектроскопии  
Протокол № 10 от 26 апреля 2018 г.*

*Публикуется по решению учебно-методической комиссии Института физики  
Протокол № 10 от 23 августа 2018 г.*

**Научный редактор:**

Доктор физ.-мат. наук, профессор кафедры квантовой электроники  
и радиоспектроскопии Института физики КФУ **М.В. Еремин**

**Рецензент:**

Доктор физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник Казанского физико-  
технического института **Ю.И. Таланов**

**Дуглав А.В.**

**Спин-решеточная релаксация электронов и ядер в диэлектрических  
кристаллах с парамагнитными примесями / А.В. Дуглав. – Казань: Ка-  
зан. ун-т, 2018. – 78 с.**

В учебном пособии к курсу лекций для магистров “Механизмы магнитной релаксации” приводятся основные сведения по теории спин-решеточной релаксации парамагнитных примесей и ядер в диэлектрических кристаллах с парамагнитными центрами, собранные из классических монографий.

© Дуглав А.В., 2018

© Казанский университет, 2018

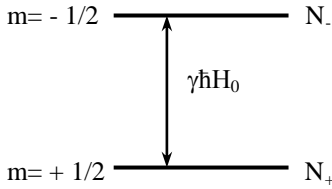
## Содержание

1. ВВЕДЕНИЕ	5
1.1. Спин-решеточная релаксация и возможность наблюдения резонанса	5
1.2. Скорость спин-решеточной релаксации для многоуровневой спиновой системы, описываемой спиновой температурой	9
2. ЭЛЕКТРОННАЯ СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ С ПАРАМАГНИТНЫМИ ПРИМЕСЯМИ	14
2.1. Релаксация за счет теплового излучения	14
2.2. Релаксация за счет взаимодействия с полем фононов (с колебаниями решетки)	18
2.2.1. Механизм Валлера, прямой процесс релаксации	20
2.2.2. Механизм Валлера, рамановский процесс релаксации	22
2.2.3. Механизм Кронига – Ван Флека (спин-решеточная релаксация, обусловленная модуляцией электрического поля кристалла)	25
2.2.4. Механизм Кронига – Ван Флека, прямой (однофононный) процесс релаксации	26
2.2.5. Двухфононный процесс релаксации Орбаха-Аминова	29
2.2.6. Двухфононный рамановский процесс	30
а). Некраммеров ион, процессы 1-го и 2-го порядков	33
б). Крамеров ион, процесс 1-го порядка	35
в). Крамеров ион, процесс 2-го порядка	35
г). Крамеров ион, мультиплетное основное состояние	37
2.3. Сводка формул для скорости электронной спин-решеточной релаксации (механизм Кронига-Ван Флека)	37
2.4. Явление “узкого фононного горла”	38
3. ЯДЕРНАЯ СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ С ПАРАМАГНИТНЫМИ ПРИМЕСЯМИ	44
3.1. Квадрупольная релаксация	44
3.2. Ядерная спин-решеточная релаксация в кристаллах с парамагнитными центрами	51
3.2.1. Модель случайного поля	51
3.2.2. Подход, основанный на анализе системы из двух спинов, $S = 1/2$ , $I = 1/2$	54
3.2.3. Влияние ядерной спиновой диффузии на ядерную релаксацию через парамагнитные центры	59
3.2.4. Ядерная релаксация через парамагнитные центры в отсутствие ядерной спиновой диффузии	64
3.2.5. Релаксация ядер через диполь-дипольный резервуар (ДДР) парамагнитных примесей	67
3.3. Динамическая поляризация ядер в твердых диэлектриках	

(солид-эффект)	71
3.4. Сводка формул для скорости ядерной спин-решеточной релаксации в диэлектрических кристаллах	76
Литература	77

# 1. ВВЕДЕНИЕ

## 1.1. Спин–решеточная релаксация и возможность наблюдения резонанса



Рассмотрим систему, содержащую спины  $I = 1/2$ . Приложим переменное магнитное поле на резонансной частоте, индуцирующее вынужденные переходы с вероятностями переходов в единицу времени  $W_{(+)-(-)}$  и

$W_{(-)-(+)}$ . Изменение населенности уровня  $+1/2$  со временем описывается следующим дифференциальным уравнением:

$$dN_+/dt = N_- \cdot W_{(-)-(+)} - N_+ \cdot W_{(+)-(-)}.$$

Вероятность перехода в единицу времени  $P_{a \rightarrow b}$ , следующая из нестационарной теории возмущений, имеет вид<sup>1</sup>:

$$P_{a \rightarrow b} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle b | V | a \rangle|^2 \cdot \delta(E_a - E_b - \hbar\omega),$$

где  $V(t)$  – возмущение, вызывающее переход из состояния  $a$  с энергией  $E_a$  в состояние  $b$  с энергией  $E_b$ . Поскольку  $|\langle a | V | b \rangle|^2 = |\langle b | V | a \rangle|^2$ , вероятности переходов  $P_{a \rightarrow b}$  и  $P_{b \rightarrow a}$  равны.

Поскольку  $W_{(+)-(-)} \sim |\langle -\frac{1}{2} | V | \frac{1}{2} \rangle|^2$  и  $W_{(-)-(+)} \sim |\langle \frac{1}{2} | V | -\frac{1}{2} \rangle|^2$ , где  $V$  – опе-

ратор, вызывающий переходы ( $V = \gamma \hbar H_1 I_x$ ), а  $|\langle \frac{1}{2} | V | -\frac{1}{2} \rangle| = |\langle -\frac{1}{2} | V | \frac{1}{2} \rangle| = \frac{1}{2}$ , то

$W_{(+)-(-)} = W_{(-)-(+)} \equiv W$ . Тогда

$$dN_+/dt = W(N_- - N_+).$$

Введем разность населенностей  $n = N_+ - N_-$  и общее число спинов  $N = N_+ + N_-$  ( $= \text{const}$ ). Тогда  $N_+ = (N+n)/2$ ,  $N_- = (N-n)/2$ , и

$$dn/dt = -2Wn, \quad \text{откуда} \quad n = n(0) \cdot \exp(-2Wt).$$

<sup>1</sup> Если функция формы (в данном случае  $\delta(E_a - E_b - \hbar\omega)$ ) выражена в 1/энергия, то в вероятности должен стоять множитель  $2\pi/\hbar$ , если в секундах – то  $2\pi/\hbar^2$ , т.к.  $|\langle b | V | a \rangle|^2$  – энергия в квадрате.

Скорость поглощения энергии (поглощаемая мощность)

$$dE/dt = N_+ \cdot \hbar \omega W - N_- \cdot \hbar \omega W = n \cdot \hbar \omega W.$$

Видно, что при  $t \rightarrow \infty$   $n \rightarrow 0$ , и поглощение исчезает. Поскольку опыт показывает, что при разумном  $H_1$  поглощение со временем не исчезает, должен существовать механизм, позволяющий поддерживать разность населенностей отличной от нуля. Если бы не было такого механизма, невозможно было бы намагнитить образец. Действительно, если  $W = 0$  (нет поля  $H_1$ ), то  $dn/dt = 0$ , и если в отсутствие поля  $n = 0$ , то при помещении образца в поле  $n$  остается равным нулю, т.е. образец не намагнитится (число спинов, смотрящих по полю, будет равно числу спинов, смотрящих против поля). Чтобы образец намагнитился, необходим механизм, обеспечивающий бóльшую скорость перехода с верхнего уровня на нижний, чем наоборот. При таком процессе спиновая система теряет энергию, иначе говоря, происходит отвод тепла от спиновой системы. Для этого необходимо, чтобы существовала система (“решетка”), способная поглощать эту энергию. Передача тепла будет происходить до тех пор, пока температуры спиновой системы и решетки не выравняются, т.е. пока отношение населенностей  $N_-/N_+$  не будет соответствовать равновесному значению для температуры, равной температуре решетки (пока не установится бóльцмановское распределение, соответствующее температуре решетки):

$$N_-^0/N_+^0 = \exp(-\Delta E/kT) = \exp(-\gamma \hbar H_0/kT)$$

(индекс “0” обозначает равновесное состояние).

Таким образом, необходимо предположить существование механизма, вызывающего переходы между уровнями энергии спиновой системы и обусловленного взаимодействием с другой системой (решеткой). Пусть  $W^\uparrow$  – вероятность перехода в единицу времени из состояния (+) в состояние (–) под влиянием этого механизма, а  $W^\downarrow$  – наоборот. Тогда в отсутствие переменного магнитного поля

$$dN_+/dt = N_- \cdot W^\downarrow - N_+ \cdot W^\uparrow.$$

Теперь уже нельзя считать вероятности перехода вверх и вниз одинаковыми, т.к. это не давало бы преимущества переходам вниз и не приводило бы к намагничиванию образца. В самом деле, в равновесном стационарном состоянии

$$dN_+/dt = 0, \text{ и } N_-^0 \cdot W_{\downarrow} - N_+^0 \cdot W_{\uparrow} = 0, \text{ т.е. } W_{\downarrow}/W_{\uparrow} = N_+^0/N_-^0 = \exp(\gamma \hbar H_0/kT),$$

т.е. действительно, вероятность  $W_{\downarrow}$  больше вероятности  $W_{\uparrow}$  в больцмановский фактор.

Естественно, возникает вопрос, чем же так сильно отличается эта ситуация от случая вынужденных переходов под действием  $H_1$ , в котором  $W_{(+)(-)} = W_{(-)(+)}$ ? Дело в том, что для термодинамического перехода, помимо самого факта взаимодействия с другой системой, требуется существование определенного энергетического состояния этой системы, при котором переход возможен. Это можно проиллюстрировать, предположив, что резервуар, отбирающий энергию от спиновой системы, имеет только два уровня с расстоянием между ними, равным расщеплению спиновых уровней.



жду ними, равным расщеплению спиновых уровней.

Если спиновая система и резервуар находятся в противоположных состояниях, то одновременный переход, указанный стрелками, возможен, поскольку удовлетворяет закону сохранения энергии. Следовательно, спиновая система может отдать энергию резервуару.

Если же обе системы находятся в одинаковом состоянии (например, верхнем), то одновременный переход невозможен, т.к. при этом не сохраняется энергия. В результате скорость перехода спиновой системы из одного состояния в другое зависит не только от матричных элементов оператора взаимодействия, но также и от вероятности того, что резервуар находится в состоянии, при котором переход возможен.

Таким образом, если мы обозначим населенности ядерных состояний 1 и 2 через  $N_-$  и  $N_+$ , а населенности состояний резервуара через  $N_a$  и  $N_b$ , то число переходов в единицу времени, указанных на рисунке, будет равно  $N_- N_b W_{1b-2a}$ ,

где  $W_{1b-2a}$  – вероятность такого перехода при условии, что ядро и решетка действительно находятся в нужном состоянии. В стационарном состоянии число таких и обратных переходов должно быть одинаковым, т.е.

$$N_- N_b W_{1b-2a} = N_+ N_a W_{2a-1b}.$$

Вероятности  $W_{1b-2a}$  и  $W_{2a-1b}$  определяются только квадратом модуля матричного элемента гамильтониана взаимодействия спиновой системы и резервуара, т.е. они равны. Отсюда следует, что в тепловом равновесии  $N_-/N_+ = N_a/N_b$ , т.е. отношение населенностей спиновой системы будет точно таким же, как и решеточных, т.е. спиновая система находится в равновесии с решеткой.

Теперь можно найти  $W\downarrow$  и  $W\uparrow$ , введенные ранее:

$$W\downarrow = N_b W_{1b-2a}, \quad W\uparrow = N_a W_{2a-1b}, \quad \text{т.е. } W\downarrow/W\uparrow = N_b/N_a.$$

Вернемся к уравнению

$$dN_+/dt = N_- \cdot W\downarrow - N_+ \cdot W\uparrow.$$

Снова введем  $n = N_+ - N_-$ ,  $N = N_+ + N_-$ . Тогда  $N_+ = (N+n)/2$ ,  $N_- = (N-n)/2$ , и получим  $dn/dt = N \cdot (W\downarrow - W\uparrow) - n \cdot (W\downarrow + W\uparrow)$ ,

$$\text{или } \frac{dn}{dt} = (W\downarrow + W\uparrow) \cdot \left[ N \frac{W\downarrow - W\uparrow}{W\downarrow + W\uparrow} - n \right],$$

$$\text{или } dn/dt = (n_0 - n)/T_1,$$

где введены обозначения:  $n_0 = N(W\downarrow - W\uparrow)/(W\downarrow + W\uparrow)$  – равновесная разность населенностей,  $1/T_1 = W\downarrow + W\uparrow$  – скорость установления равновесия.

Уравнение можно переписать в виде:

$$d(n-n_0) / dt = - (n-n_0)/T_1.$$

Решение уравнения:

$$n - n_0 = A \cdot \exp(-t/T_1) \quad (A - \text{константа интегрирования}).$$

Если первоначально образец не намагничен ( $n = 0$  при  $t = 0$ ), то  $A = -n_0$ , и  $n = n_0[1 - \exp(-t/T_1)]$  – закон, по которому намагниченность изменяется со временем.



Если теперь включить еще и переменное поле  $H_1$ , получим:

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn - \frac{n - n_0}{T_1}, \text{ или } \frac{dn}{dt} = -\left(2W + \frac{1}{T_1}\right)\left(n - \frac{n_0}{1 + 2WT_1}\right).$$

Решение этого уравнения: 
$$n = \frac{n_0}{1 + 2WT_1} \{1 - \exp[-(2W + 1/T_1) \cdot t]\}.$$

Отсюда следует, что в стационарном состоянии

$$n = \frac{n_0}{1 + 2WT_1}, \quad \frac{dE}{dt} = \frac{\hbar\omega W n_0}{1 + 2WT_1}.$$

Пока  $2WT_1 \ll 1$ ,  $n = n_0$ , т.е. слабое поле  $H_1$  не нарушает равновесия системы, и  $dE/dt = \hbar\omega W n_0$ . Поскольку  $W \sim H_1^2$ , увеличивая  $H_1$ , можно увеличивать поглощаемую мощность, но только пока  $2WT_1 \ll 1$ . При большом  $H_1$  начинает проявляться эффект насыщения. Если знать, каково  $W$ , можно вычислить  $T_1$ , наблюдая зависимость сигнала от  $H_1$ . Поскольку надежно измерить  $H_1$  непросто, такой способ измерения  $T_1$  почти не применяется.

Если обеспечить условие  $2WT_1 \gg 1$ , то  $n \rightarrow 0$ , и  $dE/dt = \hbar\omega n_0/(2T_1)$  – максимальная мощность, которую может поглотить спиновая система.

## 1.2. Скорость спин-решеточной релаксации для многоуровневой спиновой системы, описываемой спиновой температурой

Вместо населенностей уровней часто удобнее иметь дело с вероятностью того, что спин-система находится в определенном состоянии. Вероятность того, что спин-система находится в каком-нибудь из состояний, очевидно, равна 1. Эта вероятность равна сумме вероятностей по всем состояниям спин-системы. Другими словами, язык вероятностей эквивалентен языку населенностей, если считать, что общее число частиц в системе равно не  $N$ , а 1.

Итак, если система спинов, описываемая гамильтонианом  $\hat{H}$  и имеющая многоуровневый спектр (уровни энергии  $E_a$ ,  $E_b$  и т.д.), находится в тепловом равновесии с решеткой при температуре  $T$ , то ее состояния (уровни) заселены с вероятностями  $p_n$ , подчиняющимися, так же как и населенности, закону Больцмана:

$$p_a/p_b = \exp(-E_a/kT)/\exp(-E_b/kT).$$

Если система не находится в тепловом равновесии с решеткой, но в любой момент времени населенности подчиняются закону Больцмана, то такую систему можно описать с помощью температуры, отличной от температуры решетки. Очевидно, что для этого необходимо, чтобы между частицами, составляющими систему, существовало взаимодействие, способное быстро восстановить внутреннее больцмановское равновесие, если оно было нарушено. Для спиновых систем таким взаимодействием является спин-спиновое взаимодействие, характеризуемое временем установления внутреннего равновесия  $T_2$ . Итак, все изложенное ниже справедливо на временах, больших по сравнению с  $T_2$ .

Поскольку вероятность найти частицу на каком-либо уровне равна 1, т.е.  $\sum_n p_n = 1$ , можно прийти к следующему:

$$\frac{\sum_n p_n}{p_m} = \frac{\sum_n \exp(-E_n/kT)}{\exp(-E_m/kT)}, \quad \text{или} \quad p_m = \frac{\exp(-E_m/kT)}{\sum_n \exp(-E_n/kT)} = \frac{\exp(-E_m/kT)}{Z},$$

где  $Z$  – статистическая сумма, или сумма состояний. Здесь  $E_n$  – энергия всей системы, а не отдельного спина, а буквой  $n$  пронумерованы состояния всей системы, а не состояния отдельного спина,  $p_n$  – вероятность нахождения в состоянии  $n$  всей системы, а не отдельного спина.

$$\text{Средняя энергия системы } \langle E \rangle = \sum_n p_n E_n.$$

Условимся за начало отсчета энергии взять такую энергию, чтобы центр тяжести спектра энергий приходился на  $E = 0$ , т.е. чтобы  $\sum_n E_n = 0$ , или, другими словами, чтобы  $Sp\hat{H} = 0$ . Если удастся вычислить скорость изменения средней энергии системы после возмущения (например, резонансным импульсом), то удастся получить выражение для скорости релаксации. Вместо скорости изменения средней энергии можно постараться найти скорость изменения температуры системы: это также позволит определить  $T_1$ .

Обычно вместо температуры  $T$  в качестве переменной рассматривают обратную температуру  $\beta = 1/kT$ . Как изменяется обратная температура со временем?

Скорость изменения средней энергии можно записать так:

$$\frac{d \langle E \rangle}{dt} = \frac{d \langle E \rangle}{d\beta} \cdot \frac{d\beta}{dt}. \quad (1)$$

Попробуем вычислить  $d \langle E \rangle / dt$  и  $d \langle E \rangle / d\beta$ .

$$1. \quad \frac{d \langle E \rangle}{dt} = \frac{d}{dt} \sum_n p_n E_n = \sum_n E_n \frac{dp_n}{dt}.$$

Кинетическое уравнение для населенности  $n$ -го состояния (или вероятности найти систему в  $n$ -ом состоянии):

$$\frac{dp_n}{dt} = \sum_m (p_m W_{mn} - p_n W_{nm}).$$

Тогда

$$\frac{d \langle E \rangle}{dt} = \sum_n E_n \left\{ \sum_m (p_m W_{mn} - p_n W_{nm}) \right\}.$$

Если в сумме поменять местами индексы, сумма не изменится. Если сложить две суммы и поделить пополам, должно получиться то же самое, но запись будет более симметричная:

$$\frac{d \langle E \rangle}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{m,n} (p_m W_{mn} - p_n W_{nm})(E_n - E_m).$$

В состоянии теплового равновесия внутри системы, характеризующегося обратной температурой  $\beta$  ( $\beta \neq \beta_0$ , где  $\beta_0$  – обратная температура решетки) населенности должны подчиняться закону Больцмана:

$$p_n/p_m = \exp(-E_n \cdot \beta) / \exp(-E_m \cdot \beta) = \exp[-(E_n - E_m) \cdot \beta].$$

Если система находится в равновесии с решеткой, т.е. имеет температуру  $\beta = \beta_0$ , должен соблюдаться принцип детального равновесия (число частиц, уходящих с уровня  $n$  на уровень  $m$ , должно быть равно числу частиц, приходящих с уровня  $m$  на уровень  $n$ ):

$$p_m^0 W_{mn} = p_n^0 W_{nm}.$$

Отсюда  $W_{nm}/W_{mn} = p_m^0/p_n^0 = \exp[(E_n - E_m) \cdot \beta_0]$ .

Итак,

$$\begin{aligned} \frac{d \langle E \rangle}{dt} &= \frac{1}{2} \sum_{m,n} p_m W_{mn} \left(1 - \frac{p_n}{p_m} \cdot \frac{W_{nm}}{W_{mn}}\right) (E_n - E_m) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{m,n} p_m W_{mn} \{1 - \exp[-(E_n - E_m)\beta] \cdot \exp[(E_n - E_m)\beta_0]\} (E_n - E_m) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{m,n} p_m W_{mn} \{1 - \exp[-(E_n - E_m)(\beta - \beta_0)]\} (E_n - E_m). \end{aligned}$$

Далее,  $p_m = \exp(-\beta E_m)/Z$ ;  $\exp(-\beta E_m) \approx 1 - \beta E_m + \dots \approx 1$  в высокотемпературном приближении ( $\beta E_m \ll 1$ ).

$$Z = \sum_n \exp(-\beta E_n) \approx \sum_n (1 - \beta E_n + \dots) = \sum_n 1 - \beta \sum_n E_n.$$

$\sum_n E_n = 0$  (так выбрано начало отсчета энергии), поэтому  $Z = \sum_n 1 = Sp\{1\}$  и

$$p_m = 1/Sp\{1\};$$

$$\exp[-(E_n - E_m)(\beta - \beta_0)] \approx 1 - (E_n - E_m)(\beta - \beta_0);$$

$$\text{Итак, } \frac{d \langle E \rangle}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{Sp\{1\}} \cdot \sum_{m,n} W_{mn} (E_n - E_m)^2 (\beta - \beta_0). \quad (2)$$

2. Вспомним, что  $\langle E \rangle = \sum_n p_n E_n = \sum_n \frac{\exp(-\beta E_n)}{Z} E_n \approx \frac{1}{Sp\{1\}} \sum_n E_n \exp(-\beta E_n)$ .

$$\text{Тогда } \frac{d \langle E \rangle}{d\beta} = -\frac{1}{Sp\{1\}} \cdot \sum_n E_n^2 \cdot \exp(-\beta E_n) \approx -\frac{1}{Sp\{1\}} \cdot \sum_n E_n^2, \quad (3)$$

т.к.  $\exp(-\beta E_n) \approx 1$  в высокотемпературном приближении.

Окончательно, сравнивая (1), (2) и (3), можем записать:

$$\frac{d\beta}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\sum_{m,n} (E_n - E_m)^2 \cdot W_{mn}}{\sum_n E_n^2} (\beta - \beta_0) = -\frac{\beta - \beta_0}{T_1},$$

$$\text{где введено обозначение } \frac{1}{T_1} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\sum_{m,n} (E_n - E_m)^2 \cdot W_{mn}}{\sum_n E_n^2}.$$

Решение уравнения для обратной температуры:  $\beta(t) = \beta_0 + A \cdot \exp(-t/T_1)$ , где  $A$  определяется начальными условиями.

Получается, что если многоуровневую систему в каждый момент времени можно описать температурой, то релаксация получается одноэкспоненциальной. Предполагая, что систему можно описать единой температурой, мы тем самым молчаливо предполагаем, что существует механизм, позволяющий быстро выравнять температуру отдельных частей системы (существует хорошая связь между отдельными спинами системы). Если время установления равновесия внутри спиновой системы характеризуется временем  $T_2$  (время спин-спиновой релаксации), то полученный результат применим в случае  $T_2 \ll T_1$ . Если система уровней спинов в постоянном магнитном поле эквидистантна, то спектр магнитного резонанса состоит из единственной линии, насыщая которую, мы выравняем населенности всех уровней (затрагиваем населенности всех уровней, повышая температуру, но не нарушая больцмановского распределения), поэтому после выключения насыщающего поля система будет релаксировать по экспоненте с единственным временем  $T_1$ . Если же система уровней неэквидистантна, то после насыщения населенности не будут подчиняться закону Больцмана, и релаксация будет неэкспоненциальной, по крайней мере в течение какого-то времени после выключения насыщающего поля, пока не установится больцмановское равновесие (пока не установится единая температура спиновой системы).

В случае спина  $S = 1/2$  уровней всего два, релаксация будет одноэкспоненциальной:

$$E_1 = -\frac{1}{2}\gamma\hbar H_0; E_2 = +\frac{1}{2}\gamma\hbar H_0; \sum_{m,n} (E_n - E_m)^2 W_{nm} =$$

$$= (\gamma\hbar H_0)^2 (W_{\downarrow} + W_{\uparrow}); \sum_n E_n^2 = \frac{1}{2} (\gamma\hbar H_0)^2$$

и  $1/T_1 = W_{\downarrow} + W_{\uparrow}$ , что мы уже получили ранее.

## 2. ЭЛЕКТРОННАЯ СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ С ПАРАМАГНИТНЫМИ ПРИМЕСЯМИ

### 2.1. Релаксация за счет теплового излучения

Известно, что любое нагретое тело испускает электромагнитные волны со спектральной плотностью энергии (с энергией в одном кубическом сантиметре, приходящейся на единичный интервал частот):

$$\rho_{\text{ЭМ}} = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{1}{\exp(\hbar \omega / kT) - 1}.$$

Это электромагнитное поле вызывает переходы между уровнями квантовой системы сверху вниз и наоборот. Кроме того, переходы сверху вниз могут быть и спонтанными. Тогда

$$W\uparrow = B \cdot \rho_{\text{ЭМ}}; \quad W\downarrow = A + B \cdot \rho_{\text{ЭМ}}.$$

Если система находится в тепловом равновесии с излучением, то

$$W\downarrow / W\uparrow = \exp(\hbar \omega / kT), \quad \text{т.е. } W\downarrow = A + B \rho_{\text{ЭМ}} = B \cdot \rho_{\text{ЭМ}} \cdot \exp(\hbar \omega / kT).$$

Следовательно, скорость релаксации, вызываемая этим полем, равна для двух-уровневой системы:

$$\frac{1}{T_1} = W\downarrow + W\uparrow = B \rho_{\text{ЭМ}} [1 + \exp(\hbar \omega / kT)] = B \cdot \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{\exp(\hbar \omega / kT) + 1}{\exp(\hbar \omega / kT) - 1}. \quad (4)$$

Если числитель и знаменатель умножить на  $\exp(-\hbar \omega / 2kT)$ , получим:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= B \cdot \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{\exp(\hbar \omega / 2kT) + \exp(-\hbar \omega / 2kT)}{\exp(\hbar \omega / 2kT) - \exp(-\hbar \omega / 2kT)} = \\ &= B \cdot \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \cdot \text{cth}(\hbar \omega / 2kT) = B_1 \cdot \text{cth}(\hbar \omega / 2kT). \end{aligned}$$

В высокотемпературном и низкотемпературном приближении:

$$1/T_1 = \begin{cases} B_1, & \text{если } kT \ll \hbar \omega \\ B_1 \frac{2kT}{\hbar \omega}, & \text{если } kT \gg \hbar \omega \end{cases}$$

Во втором случае экспоненты в (4) можно разложить в ряд, в числителе оставив  $1 + 1$ , убрав  $\hbar\omega/kT$ , а в знаменателе получится  $\hbar\omega/kT$ . Это соотношение позволяет увидеть, как  $1/T_1$  зависит от  $T$ .

Для количественного определения необходимо оценить величину

$$B_1 = B \cdot \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}.$$

Переходы между уровнями происходят в результате взаимодействия (типа зеемановского) магнитных моментов с магнитной составляющей электромагнитного поля теплового излучения, описываемого гамильтонианом

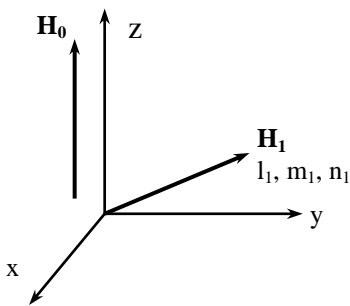
$$\hat{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}_1 \cdot \cos(\omega t) = \hat{H}_0 \cdot [\exp(+i\omega t) + \exp(-i\omega t)].$$

Здесь  $\hat{H}_0$  – независящая от времени часть гамильтониана.

Вероятность перехода между уровнями с волновыми функциями  $|i\rangle$  и  $|j\rangle$ :

$$W_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle i | \hat{H}_0 | j \rangle|^2 \cdot g(\omega),$$

где  $g(\omega)$  – форм-фактор, или функция формы линии ЭПР, т.е. некая функция, имеющая резонансный вид (максимум на резонансной частоте и более или менее быстрый спад по обе стороны от резонанса), имеющая размерность обратной частоты (сек).



Допустим, что постоянное поле  $H_0$ , обеспечивающее расщепление уровней, направлено вдоль оси  $z$ , а осциллирующее поле  $H_1$  линейно поляризовано и направлено случайным образом, причем направление задается направляющими косинусами  $l_1, m_1, n_1$ .

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -(\mu_x \cdot H_{1x} + \mu_y \cdot H_{1y} + \mu_z \cdot H_{1z}) \cdot \cos(\omega t) = -(l_1 \cdot \mu_x + m_1 \cdot \mu_y \\ &\quad + n_1 \cdot \mu_z) \cdot H_1 \cdot \cos(\omega t) = \\ &= -H_1 \cdot \frac{1}{2} [\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)] \cdot [l_1 \frac{\mu_+ + \mu_-}{2} + m_1 \frac{\mu_+ - \mu_-}{2i} + n_1 \cdot \mu_z] = \\ &= -\frac{1}{4} H_1 \cdot [\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)] \cdot [(l_1 - im_1)\mu_+ + (l_1 + im_1)\mu_- + 2n_1 \cdot \mu_z]; \end{aligned}$$

$$\langle i | \hat{H}_0 | j \rangle = -\frac{1}{4} H_1 [(l_1 - im_1) \langle i | \mu_+ | j \rangle + (l_1 + im_1) \langle i | \mu_- | j \rangle + 2n_1 \langle i | \mu_z | j \rangle].$$

Если  $S = 1/2$ , то  $i, j = \pm 1/2$ ,  $\langle +1/2 | \mu_+ | -1/2 \rangle = \langle -1/2 | \mu_- | +1/2 \rangle = \gamma \hbar$ ,  $\langle 1/2 | \mu_z | -1/2 \rangle = 0$ ,

$$|l_1 - im_1| = |l_1 + im_1| = \sqrt{l_1^2 + m_1^2}, \text{ и}$$

$$|\langle +\frac{1}{2} | \hat{H}_0 | -\frac{1}{2} \rangle|^2 = |\langle -\frac{1}{2} | \hat{H}_0 | +\frac{1}{2} \rangle|^2 = \frac{H_1^2}{16} \cdot \gamma^2 \hbar^2 (l_1^2 + m_1^2).$$

Теперь надо усреднить это по всем направлениям  $H_1$ , т.е. по всем направляющим косинусам.

Поскольку  $l_1^2 + m_1^2 + n_1^2 = 1$ , то  $\langle l_1^2 + m_1^2 + n_1^2 \rangle = 1$ , и т.к. все направляющие косинусы равноправны,  $\langle l_1^2 \rangle = \langle m_1^2 \rangle = \langle n_1^2 \rangle = 1/3$ .

В результате  $|\langle i | \hat{H}_0 | j \rangle|^2 = \frac{H_1^2}{16} \cdot \gamma^2 \hbar^2 \cdot \frac{2}{3}$ , что можно записать как

$\frac{H_1^2}{8\pi} \cdot \frac{\pi \gamma^2 \hbar^2}{3}$ , чтобы выделить множитель  $H_1^2/8\pi$ , т.е. объемную плотность энергии электромагнитного поля, выраженную через амплитуду магнитной составляющей поля, приходящуюся на интервал  $d\omega$ , т.е.  $H_1^2/8\pi = \rho_{ЭМ} d\omega$ .

Таким образом, вероятность перехода между уровнями  $i$  и  $j$  под действием поля  $H_1$  с частотами, лежащими в интервале  $d\omega$  около частоты  $\omega$ , равна:

$$\varpi = \frac{2\pi}{\hbar^2} \cdot \rho_{ЭМ} \cdot d\omega \cdot \frac{\pi \gamma^2 \hbar^2}{3} \cdot g(\omega).$$

Вероятность  $W_{ij}$  получим, если проинтегрируем по всем частотам. Например,

$$W \uparrow = B \rho_{ЭМ} = \int_0^\infty \frac{2\pi}{\hbar^2} \cdot \rho_{ЭМ} \cdot \frac{\pi \gamma^2 \hbar^2}{3} g(\omega) d\omega = \frac{2\pi^2 \gamma^2}{3} \int_0^\infty \rho_{ЭМ} \cdot g(\omega) d\omega.$$

Чаще всего линия ЭПР, форма которой описывается функцией  $g(\omega)$  – довольно узкая, т.е. можно принять, что в пределах линии ЭПР  $\rho_{ЭМ}$  почти не меняется. Тогда

$$W \uparrow = \frac{2\pi^2 \gamma^2}{3} \rho_{ЭМ} \int_0^\infty g(\omega) d\omega.$$



Обычно функция формы линии ЭПР нормирована, т.е. интеграл от нее равен единице. Тогда  $W \uparrow = \frac{2\pi^2\gamma^2}{3} \rho_{ЭМ}$ , откуда при сравнении с формулой

Эйнштейна ( $W \uparrow = B \cdot \rho_{ЭМ}$ ) получается, что  $B = 2\pi^2\gamma^2/3$ . Тогда

$$\frac{1}{T_1} = B \cdot \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \cdot \text{cth}(\hbar\omega/2kT) = \frac{2\pi^2\gamma^2}{3} \cdot \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \cdot \text{cth}(\hbar\omega/2kT) = \frac{2}{3} \cdot \frac{\gamma^2 \hbar\omega^3}{c^3} \cdot \text{cth}(\hbar\omega/2kT).$$

Окончательно, 
$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{3} \cdot \frac{\gamma^2 \hbar\omega^3}{c^3} \cdot \text{cth}(\hbar\omega/2kT).$$

Оценим скорость релаксации электронных спинов ( $\mu = \mu_B$ ) при  $T = 300$  К,  $\nu = 10$  ГГц. Годится приближение высоких температур, т.к. ( $h\nu \sim 10^{-16}$  эрг)  $\ll$  ( $kT \sim 10^{-14}$  эрг).

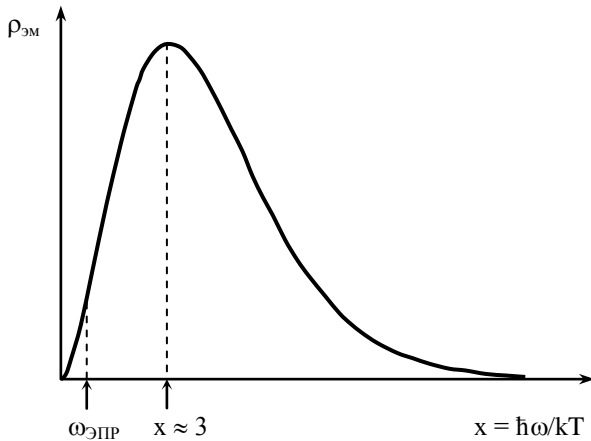
$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{h\omega \ll kT} = \frac{2}{3} \cdot \frac{\gamma^2 \hbar\omega^3}{c^3} \cdot \frac{2kT}{\hbar\omega} = \frac{4}{3} \cdot \frac{kT\gamma^2\omega^2}{c^3}.$$

Вспомним, что  $\gamma\hbar = g\mu_B$ ,  $\omega = 2\pi\nu$ ,  $g \approx 2$ , тогда

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{h\omega \ll kT} = \frac{4}{3} \cdot \frac{kT \cdot g^2 \mu_B^2 \cdot 4\pi^2 \nu^2}{\hbar^2 c^3} = \frac{4}{3} \cdot \frac{1.38 \cdot 10^{-16} \cdot 300 \cdot 4 \cdot 10^{-40} \cdot 40 \cdot 10^{20}}{10^{-54} \cdot 27 \cdot 10^{30}} \sim 10^{-9} \text{ с}^{-1},$$

т.е. скорость релаксации под действием теплового излучения крайне мала (время релаксации порядка десятков лет, 1 год =  $3 \cdot 10^7$  сек). Это объясняется тем, что спектральная плотность электромагнитного излучения на частоте ЭПР ( $\sim 10$  ГГц) очень мала. Если ввести  $x = \hbar\omega/kT$ , то

$$\rho_{ЭМ} = 10^{-26} \cdot T^3 \cdot \frac{x^3}{\exp(x) - 1}$$



Эта кривая имеет максимум при  $x = 2.8$ . Например, при  $T = 4.2$  К максимум спектральной плотности приходится на частоту 246 ГГц, а спектральная плотность на частоте ЭПР (10 ГГц) составляет всего около 0.7% от максимума. При 300 К плотность

излучения максимальна на частотах  $\sim 19 \cdot 10^3$  ГГц и плотность в максимуме

примерно на 5 порядков выше, чем при 4.2 К, но на частоте ЭПР эта плотность опять-таки чрезвычайно мала (около 0.15%).

## 2.2. Релаксация за счет взаимодействия с полем фононов (с колебаниями решетки)

Кроме теплового электромагнитного поля, в любом теле существуют также упругие тепловые колебания ионов решетки (фононы), плотность энергии которых описывается той же функцией, что и электромагнитного теплового поля, за исключением того, что в знаменателе вместо скорости света стоит скорость звука  $[(c/v)^3 \sim 10^{15}]$ , и кроме волн с двумя поперечными поляризациями, характерными для электромагнитного поля в свободном пространстве, существуют еще и волны с продольной поляризацией. Следовательно, если найдется механизм, связывающий спиновую систему с колебаниями решетки, то релаксация за счет этого механизма может оказаться гораздо эффективнее релаксации за счет теплового электромагнитного поля.

В выражении для плотности электромагнитного поля коэффициент  $1/c^3$  можно представить как  $\frac{1}{2} \cdot \frac{2}{c^3}$  (двойка в числителе отражает факт существования волн с двумя поперечными поляризациями). В случае фононов вместо  $\frac{1}{2} \cdot \frac{2}{c^3}$  должен входить коэффициент  $\frac{1}{2} \cdot \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right)$ , где  $v_t$  и  $v_l$  — скорости поперечного и продольного звука (в поперечной волне частицы колеблются в направлении, перпендикулярном направлению распространения волны, а в продольной волне — вдоль направления распространения).  $v_l > v_t$  всегда (обычно  $v_l \sim 2v_t$ ), но для простоты будем считать, что  $v_l \sim v_t \equiv v$ . Тогда

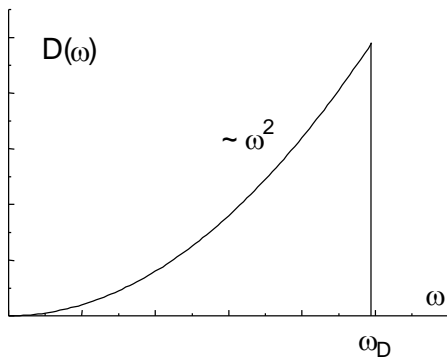
$$\rho_\phi = \frac{3 \hbar \omega^3}{2 \pi^2 v^3} \cdot \frac{1}{\exp(\hbar \omega / kT) - 1}.$$

Эту функцию можно представить в таком виде:

$$\rho_\phi \cdot d\omega = \hbar \omega \cdot \bar{p} \cdot \Sigma,$$

где  $\bar{p} = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1}$  – число заполнения фононов, т.е. среднее значение квантового числа системы фононов (среднее число фононов) частоты  $\omega$  при

температуре  $T$ ,  $\Sigma = \frac{3}{2} \cdot \frac{\omega^2}{\pi^2 v^3} \cdot d\omega$  – полное число квантовых состояний фононов всех трех поляризаций в единичном объеме в интервале частот  $\omega \rightarrow \omega + d\omega$  (число фононных мод).



$$\frac{3}{2} \cdot \frac{\omega^2}{\pi^2 v^3} = D(\omega) \text{ – дебаевская спектральная плотность фононных мод всех}$$

трех типов поляризации, т.е. число фононных мод, приходящееся на единичный интервал около частоты  $\omega$  в единице объема кристалла.

Частота фононов в кристалле не может быть сколь угодно большой: грубо говоря, минимальная длина волны фонона не может быть меньше расстояния между соседними атомами (меньше постоянной решетки). Следовательно, дебаевская спектральная плотность должна обращаться в нуль начиная с некоторой частоты  $\omega_D$ , определяемой конкретным строением кристалла. Оценить эту частоту можно, зная, что если кристалл содержит  $N$  элементарных ячеек, то число мод всех трех поляризаций должно равняться  $N$ . Следовательно, если проинтегрировать  $D(\omega)$  по всем частотам от 0 до  $\omega_D$  (выше  $\omega_D$   $D(\omega) = 0$ ), то должны получить число элементарных ячеек, приходящееся на единицу объема кристалла:

$$\int_0^{\omega_D} \frac{3}{2} \cdot \frac{\omega^2}{\pi^2 v^3} d\omega = \frac{\omega_D^3}{2\pi^2 v^3} = \frac{N}{V} = \frac{1}{V/N} = \frac{1}{\Omega},$$

где  $\Omega$  – объем элементарной ячейки. Отсюда

$$\omega_D = \left( \frac{2\pi^2 v^3}{\Omega} \right)^{1/3}.$$

Знать эту частоту необходимо, т.к. если она низкая, то не будет фононов, обеспечивающих релаксацию. Характерные величины:  $v \sim 3 \text{ км/с} = 3 \cdot 10^5 \text{ см/с}$ , постоянная решетки  $a \approx 5 \text{ \AA} = 0.5 \text{ нм} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ . Следовательно,  $\omega_D \sim 1.5 \cdot 10^{13} \text{ рад/с} \approx 0.25 \cdot 10^{13} \text{ Гц} = 2500 \text{ ТГц}$ .

Вместо частоты Дебая часто пользуются температурой Дебая:  $kT_D = \hbar\omega_D$ ,  $T_D \sim 100 \text{ К}$  – характерная температура Дебая.

Для того чтобы колебания решетки могли вызвать переходы между уровнями энергии спиновой системы, необходимо найти механизм взаимодействия.

### 2.2.1. Механизм Валлера, прямой процесс релаксации

Ивар Валлер (Ivar Waller, швед) в 1932 г. предложил, что колебания магнитных атомов решетки могут создавать флуктуирующие магнитные поля, вызывающие релаксацию спиновой системы. Оценим скорость релаксации по механизму Валлера. Будем считать, что поле, создаваемое отдельным магнитным моментом – это поле магнитного диполя. Соседний магнитный момент, находящийся в этом поле, взаимодействует с ним как обычный диполь. Получается, что данный механизм – это механизм релаксации, обусловленный модуляцией тепловыми колебаниями решетки диполь-дипольного взаимодействия магнитных моментов парамагнитных частиц.

Поле, создаваемое диполем с магнитным моментом  $\mu$  на расстоянии  $r$  от диполя  $H_i \sim \mu/r^3$ . Поскольку  $r$  изменяется вследствие тепловых колебаний решетки, изменяется и  $H_i$ . Если  $r = r_0(1 + \varepsilon \cos(\omega t))$ , где  $\varepsilon$  – малое относительное изменение расстояния, то  $r^{-3}$  можно разложить в ряд по этому малому параметру:  $r^{-3} = r_0^{-3}(1 - 3\varepsilon \cos(\omega t) + \dots)$ . Амплитуда переменной составляющей поля диполя  $H_1 \approx 3\varepsilon H_i$ .

Поле  $H_i$  складывается из полей многих соседей:  $H_i \sim \mu \Sigma r_0^{-3}$ . Сумма быстро сходится, поэтому основной вклад в нее дают только ближайшие соседи. Объем, приходящийся на одну парамагнитную частицу – порядка куба расстоя-

ния между частицами. Следовательно, число частиц в единице объема, т.е. концентрация частиц  $n_0$ , порядка  $r_0^{-3}$ . Следовательно,  $\Sigma r_0^{-3} \sim n_0$ , и  $H_i \sim \mu \cdot n_0$ . Следовательно,  $(H_1^2)_w = 9\varepsilon^2 \cdot \mu^2 \cdot n_0^2$ . Энергия упругодеформированного кристалла (энергия упругой деформации)  $E_d = C \cdot \varepsilon^2$ , где  $C$  – константа упругой жесткости кристалла:  $C = 2 \cdot \rho_0 \cdot v^2$ ,  $\rho_0$  – плотность кристалла,  $v$  – скорость звука в нем. С другой стороны, энергия фононов в полосе частот  $d\omega$  равна  $E_d = \rho_\phi \cdot d\omega$ . Следовательно, можно записать:  $2 \cdot \rho_0 \cdot v^2 \cdot \varepsilon^2 = \rho_\phi \cdot d\omega$ , откуда

$$\varepsilon^2 = \frac{\rho_\phi d\omega}{2\rho_0 v^2}, \quad \text{и} \quad (H_1^2)_w = \frac{9\rho_\phi \mu^2 n_0^2 d\omega}{2\rho_0 v^2}.$$

Знание  $H_1$  позволяет сравнить эффективность релаксации за счет модуляции диполь-дипольных взаимодействий и за счет взаимодействия с тепловым электромагнитным полем излучения нагретого тела, для которого мы получили  $T_1 \sim 10^9$  секунд. Поскольку  $\rho_{\text{ЭМ}} \cdot d\omega = H_1^2 / 8\pi$ , а  $T_1^{-1} \sim H_1^2$ , получаем:

$$\frac{(1/T_1)_w}{(1/T_1)_{\text{ЭМ}}} = \frac{(H_1^2)_w}{(H_1^2)_{\text{ЭМ}}} = \frac{9\rho_\phi \mu^2 n_0^2 d\omega}{2\rho_0 v^2 \cdot 8\pi \rho_{\text{ЭМ}} d\omega} = \frac{9\mu^2 n_0^2}{16\pi \rho_0 v^2} \cdot \left(\frac{c}{v}\right)^3 \cdot \frac{3}{2}.$$

Полагая  $\mu = \mu_B = 0.927 \cdot 10^{-20}$  эрг/Гс,  $n_0 = 10^{21} - 10^{22}$  см<sup>-3</sup>,  $v = 3 \cdot 10^5$  см/с,  $\rho_0 = 3$  г/см<sup>3</sup>, имеем:

$(1/T_1)_w / (1/T_1)_{\text{ЭМ}} = 10^5 - 10^7$ , т.е.  $(1/T_1)_w = (10^{-9} \text{ с}^{-1}) \cdot (10^5 - 10^7) = 10^{-4} - 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  при 300 К, т.е. скорость релаксации парамагнитных центров за счет модуляции диполь-дипольных взаимодействий хоть и на несколько порядков больше, чем скорость релаксации за счет теплового электромагнитного поля, тем не менее довольно медленная ( $T_1$  – несколько минут), что никак не объясняет эксперимента.

Причина малой скорости релаксации в том, что частота ЭПР находится в самом начале кривой плотности распределения фононов, где плотность фононов очень мала.

Рассмотренные процессы (электромагнитный и Валлера), в которых при переходе спиновой системы сверху вниз или снизу вверх излучается или по-

глощается один квант электромагнитного поля или поля фононов, называются прямыми процессами. В этих процессах в релаксации участвуют только фотоны или фононы резонансной для спин-системы частоты. Таких фотонов (фононов) мало, поэтому скорость релаксации по механизму Валлера за счет прямых процессов весьма мала.

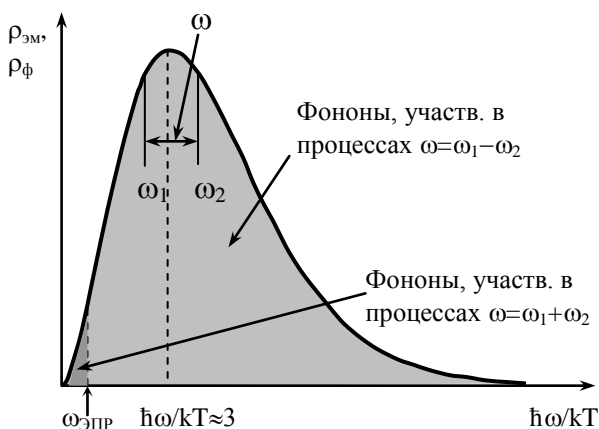
### 2.2.2. Механизм Валлера, рамановский процесс релаксации

Можно представить себе двухквантовый процесс релаксации: в поле фононов исчезает один квант и рождается второй, причем разность энергий этих квантов равна энергии кванта, испускаемого или поглощаемого спиновой системой. В таком процессе могут принимать участие фононы многих частот, а таких фононов много, и хотя такие процессы являются процессами более высокого порядка малости, чем прямые, они могут оказаться эффективными.

Для того чтобы описать двухквантовые процессы, предположим, что в кристалле существуют фононы двух различных частот,  $\omega_1$  и  $\omega_2$ . Тогда<sup>2</sup>

$$\begin{aligned} r^{-3} &= r_0^{-3} [1 + \varepsilon_1 \cdot \cos(\omega_1 t) + \varepsilon_2 \cdot \cos(\omega_2 t)]^{-3} = \\ &= r_0^{-3} \{ 1 - 3\varepsilon_1 \cdot \cos(\omega_1 t) - 3\varepsilon_2 \cdot \cos(\omega_2 t) + \\ &\quad + 3\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2 \cdot \cos[(\omega_1 - \omega_2)t] + \\ &\quad + 3\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2 \cdot \cos[(\omega_1 + \omega_2)t] + \dots \}. \end{aligned}$$

В этом разложении записаны только члены первого порядка малости и единственный член второго порядка малости, содержащий обе частоты (смешанная производная  $\frac{\partial}{\partial \varepsilon_1 \partial \varepsilon_2}$ ).



<sup>2</sup>  $f(x, y) = f|_{x,y=0} + \frac{\partial f}{\partial x}|_{x,y=0} \cdot x + \frac{\partial f}{\partial y}|_{x,y=0} \cdot y + \frac{1}{2} \cdot \left[ \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}|_{x,y=0} \cdot x \cdot y + \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}|_{x,y=0} \cdot x^2 + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}|_{x,y=0} \cdot y^2 \right] + \dots$

Вторые производные  $\frac{\partial}{\partial \varepsilon_1^2}$  и  $\frac{\partial}{\partial \varepsilon_2^2}$  дадут удвоенные частоты  $2\omega_1$  и  $2\omega_2$  и нулевую частоту, которые нам неинтересны.

Видно, что из-за нелинейной зависимости поля, создаваемого магнитным диполем, от расстояния ( $H = \mu/r^3$ ) в кристалле возникает осциллирующее магнитное поле с частотами  $\omega_1 - \omega_2$  и  $\omega_1 + \omega_2$ , являющееся величиной второго порядка малости по сравнению с осциллирующим полем, рассмотренном в предыдущем разделе. При выполнении условия  $\omega_1 \pm \omega_2 = \omega$  это поле вызывает релаксацию в спиновой системе.

Фононов частоты  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , обеспечивающих равенство  $\omega_1 + \omega_2 = \omega$ , в спектре мало: обе частоты  $\omega_1$  и  $\omega_2$  должны быть меньше  $\omega$ , а спектральная плотность фононов на частоте ЭПР уже очень мала, так что процессы, обеспечивающие равенство  $\omega_1 + \omega_2 = \omega$ , большого вклада в релаксацию дать не могут. Другое дело процессы типа  $\omega_1 - \omega_2 = \omega$ , в них могут участвовать все фононы в кристалле, в том числе и те, частоты которых лежат вблизи максимума распределения (см. рисунок). Этот процесс можно представить себе так: спин-система поглощает фонон частоты  $\omega_2$ , переходит вниз, рождает фонон частоты  $\omega_1 = \omega_2 + \omega$ . Этот процесс рассеяния фононов спиновой системой называют рамановским процессом по аналогии с эффектом Рамана в оптике.

Из разложения  $r^{-3}$  следует, что амплитуда поля  $H_1$ , осциллирующего с частотой  $\omega_1 - \omega_2$ , равна:

$$H_1 = H_{10} \cdot 3\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2, \text{ или } H_1^2 = 9 \cdot \varepsilon_1^2 \cdot \varepsilon_2^2 \cdot n_0^2 \cdot \mu^2.$$

Квадраты относительных деформаций  $\varepsilon_1^2$  и  $\varepsilon_2^2$  можно найти из соотношений  $2\rho \cdot v^2 \varepsilon_1^2 = \rho_1 d\omega_1$ ;  $2\rho \cdot v^2 \varepsilon_2^2 = \rho_2 d\omega_2$ . Тогда

$$H_1^2 = 9 \cdot n_0^2 \cdot \mu^2 \cdot \frac{\rho_1 \cdot \rho_2 \cdot d\omega_1 \cdot d\omega_2}{4\rho^2 v^4}.$$

Мы уже получали, что  $W_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar^2} | \langle i | H_1 \mu | j \rangle |^2 g(\omega) = \frac{\pi}{12} \gamma^2 H_1^2 g(\omega)$ . В нашем случае осталось вместо  $H_1^2$  подставить полученное выражение и проинтегриро-

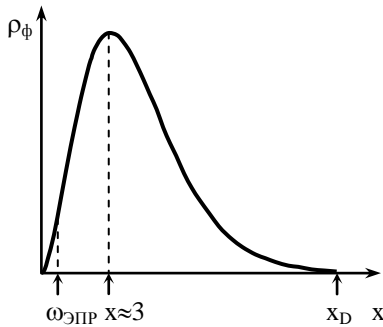
вать по всем частотам. Необходимо учесть, что фонон с частотой  $\omega_1$  рождается, а фонон с частотой  $\omega_2$  исчезает, а отношение вероятности рождения фонона к вероятности исчезновения, так же как и в случае электромагнитного поля (коэффициенты Эйнштейна), должно равняться больцмановскому фактору  $\exp(\hbar\omega_1/kT)$ , т.е.

$$W \downarrow = \frac{\pi}{12} \gamma^2 \int H_1^2 \exp(\hbar\omega_1/kT) g(\omega) = \frac{\pi}{12} \gamma^2 \frac{9n_0^2 \mu^2}{4\rho^2 v^4} \iint_{\omega_1, \omega_2} \rho_1 \cdot \rho_2 \cdot g(\omega) \cdot \exp(\hbar\omega_1/kT) d\omega_1 \cdot d\omega_2.$$

Поскольку разность  $\omega_1 - \omega_2 = \omega$  — мала, можно считать, что  $\omega_1 \approx \omega_2 \equiv \omega_L$  (индекс L обозначает колебания решетки), и переписать интеграл так:

$$\begin{aligned} \int_{\omega_L} \rho_\phi^2(\omega_L) \cdot \exp(\hbar\omega_L/kT) d\omega_L \cdot \int_{\omega} g(\omega) d\omega &= \frac{9}{4} \cdot \frac{\hbar^2}{\pi^4 v^6} \int_{\omega_L} \frac{\omega_L^6 \cdot \exp(\hbar\omega_L/kT)}{[\exp(\hbar\omega_L/kT) - 1]^2} d\omega_L = \\ &= \frac{9\hbar^2}{4\pi^4 v^6} \left( \frac{kT}{\hbar} \right)^7 \int_0^{x_D} \frac{x^6 e^x}{[e^x - 1]^2} dx. \end{aligned}$$

При преобразованиях использована замена:



$$\frac{\hbar\omega_L}{kT} = x; \quad \omega_L^6 = \left( \frac{kT}{\hbar} \right)^6 \cdot x^6; \quad d\omega_L = \frac{kT}{\hbar} dx; \quad \frac{\hbar\omega_D}{kT} = x_D.$$

При низких температурах ( $x_D = \hbar\omega_D/kT \gg 1$ ,  $T \ll T_D$ )  $\rho_\phi$  при  $x \rightarrow x_D$  стремится к нулю (см. рисунок), поэтому верхний предел в интеграле можно заменить на бесконечность, и

$$\int_0^\infty \frac{x^6 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \approx \int_0^\infty x^6 e^{-x} dx = 6! (e^x \gg 1).$$

Если спиновая система переходит вверх, то фонон частоты  $\omega_2$  рождается, фонон частоты  $\omega_1$  исчезает, и для  $W \uparrow$  в итоге получается такое же выражение.

$$\text{Тогда } \frac{1}{T_1} = W \downarrow + W \uparrow = 2W \downarrow = 6! \frac{27}{32\pi^3} \cdot \frac{\gamma^2 n_0^2 \mu^2 k^7}{\rho^2 v^{10} \hbar^5} T^7 \sim 10^{-13} T^7.$$

При оценках использовались следующие величины:  $\rho = 2 \text{ г/см}^3$ ;  $v = 3 \text{ км/с}$ ;  $n_0 = 10^{21}$ ;  $\mu = \mu_B$ ;  $\gamma/2\pi = 3 \text{ МГц/Э}$ .

$$\text{Таким образом, при } T \ll T_D \quad (T_D \sim 100 - 300 \text{ К}) \quad \left( \frac{1}{T_1} \right)_{\text{Ram}} \sim 10^{-13} T^7.$$



Уже при  $T = 50\text{--}60\text{ К}$  скорость за счет рамановских процессов релаксации в рамках механизма Валлера становится больше, чем за счет прямых процессов в рамках того же механизма.

При высоких температурах ( $x_D = \hbar\omega_D/kT \ll 1$ ,  $T \gg T_D$ )  $x \ll 1$  на всем интервале интегрирования, и

$$\int_0^{x_D} \frac{x^6 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \approx \int_0^{x_D} \frac{x^6}{(1 + x - 1)^2} dx = \int_0^{x_D} x^4 dx = \frac{1}{5} x_D^5 = \frac{1}{5} \left( \frac{\hbar\omega_D}{kT} \right)^5 \quad (e^x = 1 \text{ в числителе}).$$

Тогда

$$\frac{1}{T_1} = 2W = \frac{27}{160\pi^3} \cdot \frac{\gamma^2 n_0^2 \mu^2}{\rho^2 v^{10}} \cdot \frac{k^7 T^7}{\hbar^7} \cdot \frac{\hbar^5 \omega_D^5 \hbar^2}{k^5 T^5} = \frac{27}{160\pi^3} \cdot \frac{\gamma^2 n_0^2 \mu^2}{\rho^2 v^{10}} \cdot k^2 \omega_D^5 T^2 \sim 10^{-6} T^2.$$

Таким образом, в ЭПР при  $T \gg T_D$  ( $T_D \sim 100\text{--}300\text{ К}$ )  $\left( \frac{1}{T_1} \right)_{Ram} \sim 10^{-6} T^2$ .

Даже при комнатной температуре (300 К) получается, что  $1/T_1 = 10^{-1}\text{ с}^{-1}$  в ЭПР, что не согласуется с опытом (обычно в ЭПР при 300 К  $T_1 \sim$  микросекунды).

Вывод: механизм Валлера может играть роль только при очень высоких концентрациях парамагнитных центров. При концентрациях порядка долей процента этот механизм совершенно неэффективен.

### 2.2.3. Механизм Кронига – Ван Флека (спин-решеточная релаксация, обусловленная модуляцией электрического поля кристалла)

Идея предложена Гайтлером и Теллером в 1936 г., подробно обчислена независимо Кронигом и Ван Флеком (1939–1940 гг.), особенно последним. Механизм предполагает, что тепловое движение ионов решетки приводит к модуляции кристаллического электрического поля в месте расположения парамагнитного иона, которое влияет на орбитальное движение парамагнитных электронов (электронов незаполненной оболочки) и через спин-орбитальное взаимодействие – на спин иона. Для ядерных спинов такого механизма релаксации не существует.

Теоретический расчет изменения кристаллического поля при колебаниях решетки – задача более сложная, чем задача о расчете статического кристаллического поля. С современными методами расчета динамической части кристаллического поля можно ознакомиться в работах Малкина и Аминова. Мы будем пользоваться упрощенным подходом, предложенным Орбахом в 1961 году. В этом подходе потенциал  $V$  кристаллического поля представляется в виде разложения по линейным и квадратичным смещениям ионов решетки:

$$V = V^{(0)} + \varepsilon V^{(1)} + \varepsilon^2 V^{(2)} + \dots$$

где  $V^{(0)}$  – статическое поле, определяющее структуру уровней иона в отсутствие внешнего постоянного магнитного поля (начальные расщепления),  $V^{(1)}$  и  $V^{(2)}$  – потенциал добавочного электрического поля, возникающего за счет колебаний ионов решетки, т.е. потенциал, определяющий динамическую часть взаимодействия магнитного иона с решеткой. Допустим также, что  $V^{(1)}$  и  $V^{(2)}$  того же порядка величины, что и  $V^{(0)}$ , хотя и более низкосимметричны, чем  $V^{(0)}$  (колебания ионов понижает локальную симметрию). Это предположение позволяет оценить порядок величины скорости релаксации для различных ионов и найти температурную и полевою (частотную) зависимость  $1/T_1$ .

#### 2.2.4. Механизм Кронига – Ван Флека, прямой (однофононный) процесс релаксации

Вероятность перехода под действием некоторого возмущения  $\hat{H}_0$ :

$$W_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle i | \hat{H}_0 | j \rangle|^2 g(\omega).$$

В случае механизма Кронига – Ван Флека  $W_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \varepsilon^2 |\langle i | V^{(1)} | j \rangle|^2 g(\omega)$ .

Поскольку  $2\rho v^2 \varepsilon^2 = \rho_\phi d\omega$ , то

$$\varepsilon^2 = \frac{\rho_\phi d\omega}{2\rho v^2}, \quad W \uparrow = \int W_{ij} d\omega = \frac{2\pi}{2\rho v^2 \hbar^2} \int \rho_\phi g(\omega) |V^{(1)}|^2 d\omega.$$

Считая  $g(\omega)$  узкой линией ( $\rho_\phi = \text{const}$  в пределах линии ЭПР), получаем:

$$W \uparrow = \frac{\pi}{\hbar^2 \rho v^2} \rho_\phi |V^{(1)}|^2, \text{ и } \frac{1}{T_{1d}} = W \uparrow + W \downarrow = \frac{\pi}{\hbar^2 \rho v^2} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 v^3} \cdot \text{cth} \left( \frac{\hbar \omega}{2kT} \right) \cdot |V^{(1)}|^2,$$

или 
$$\frac{1}{T_{1d}} = \frac{3\omega^3}{2\pi\hbar\rho v^5} \cdot |V^{(1)}|^2 \cdot \text{cth} \left( \frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \text{ (индекс } d \text{ – от «direct»)}.$$

Что известно про матричные элементы операторов кристаллического поля? Они принципиально разные для ионов с четным и нечетным числом электронов в незаполненной оболочке (для некрамерсовых и крамерсовых ионов).

В случае четного числа электронов (некрамерсов ион) кристаллическое поле достаточно низкой симметрии расщепляет основной терм иона на систему синглетов и дублетов. Если нижним оказывается синглет, то наблюдать ЭПР невозможно (по крайней мере, при низких температурах, когда заселен лишь нижний синглет). Если нижним оказывается дублет (или мультиплет в случае не очень низкой симметрии кристаллического поля), то матричные элементы возмущения кристаллического поля  $|V^{(1)}|$  оказываются отличными от нуля и не зависящими от частоты. Поскольку в случае, когда в отсутствие внешнего поля уровни вырождены,  $\hbar\omega = g\beta H$ , получается, что  $\omega = g\beta H/\hbar$  и

$$\frac{1}{T_{1d}} = \frac{3g^3\beta^3}{2\hbar^4\pi\rho v^5} |V^{(1)}|^2 H^3 \text{cth} \left( \frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \sim H^3 \text{cth} \left( \frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \text{ (некрамерсовы ионы)}.$$

В приближении высоких температур  $\frac{\hbar\omega}{2kT} \ll 1$ ,  $\text{cth} \left( \frac{\hbar\omega}{2kT} \right) = \frac{2kT}{\hbar\omega} = \frac{2kT}{g\beta H}$ , тогда

$$\frac{1}{T_{1d}} = \frac{3g^3\beta^3}{2\hbar^4\pi\rho v^5} |V^{(1)}|^2 H^3 \frac{2kT}{g\beta H} = \frac{3g^2\beta^2k}{\pi\hbar^4\rho v^5} |V^{(1)}|^2 H^2 T \sim H^2 T \text{ (некрамерсовы ионы)}.$$

У ионов с нечетным числом электронов в незаполненной оболочке спин является полуцелым. Кристаллическое поле даже самой низкой симметрии не может полностью снять вырождение по проекции спина. Уровни энергии остаются по крайней мере двукратно вырожденными (теорема Крамерса), матричные элементы возмущения кристаллического поля между состояниями крамерсова дублета равны нулю, и  $1/T_1$  должно равняться нулю. Однако внешнее магнитное поле примешивает к основному состоянию (к нижнему крамерсову дуб-

лету) возбужденные состояния с весом  $\sim g\beta H/\Delta = \hbar\omega/\Delta$  ( $\Delta$  – расстояние от нижнего дублета в кристаллическом поле до следующего), и вместо  $|V^{(1)}|^2$  в выражение для  $1/T_1$  должно входить  $(\hbar\omega/\Delta)^2|V^{(1)}|^2$ , где  $|V^{(1)}|^2$  – квадрат матричного элемента кристаллического поля для некрамерсова иона. Тогда

$$\frac{1}{T_{1d}} = \frac{3\omega^3}{2\hbar\pi\rho\nu^5} \left(\frac{\hbar\omega}{\Delta}\right)^2 |V^{(1)}|^2 \operatorname{cth}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right), \text{ или, с учетом } \hbar\omega = g\beta H,$$

$$\frac{1}{T_{1d}} = \frac{3g^5\beta^5}{2\hbar^4\pi\rho\nu^5} \cdot \frac{1}{\Delta^2} |V^{(1)}|^2 H^5 \operatorname{cth}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \sim H^5 \operatorname{cth}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right),$$

или в приближении высоких температур

$$\frac{1}{T_{1d}} = \frac{3g^4\beta^4k}{\pi\hbar^4\rho\nu^5} \cdot \frac{1}{\Delta^2} |V^{(1)}|^2 H^4 T \sim H^4 T \text{ (крамерсовы ионы).}$$

Для ионов редких земель магнетизм обусловлен электронами незаполненной 4f-оболочки. Эта оболочка – внутренняя<sup>3</sup>, она экранирована заполненными 5s- и 5p-оболочками (для ионов  $R_3^{3+}$ ), поэтому кристаллическое поле действует на нее не очень сильно. Энергия взаимодействия с кристаллическим полем  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ .

Для некрамерсовых ионов в приближении высоких температур в случае  $g = 2$ ,  $H = 10 \text{ кЭ}$ ,  $T = 10 \text{ К}$ ,  $\rho = 4 \text{ г/см}^3$ ,  $\nu = 3 \cdot 10^5 \text{ см/с}$  имеем ( $1 \text{ см}^{-1} = 2 \cdot 10^{-16} \text{ эрг}$ ):

$$1/T_{1d} \sim 10^4 \text{ с}^{-1}, \text{ т.е. } T_{1d} \sim 100 \text{ мкс.}$$

Для крамерсовых редкоземельных ионов скорость релаксации должна быть в  $(\hbar\omega/\Delta)^2$  раз меньше. Если  $\hbar\omega = 0.3 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu = 10 \text{ ГГц}$ ),  $\Delta = 10 \div 30 \text{ см}^{-1}$ , то

$$(\hbar\omega/\Delta)^2 = 10^{-3} \div 10^{-4} \text{ и } T_1 \sim 0.1 \div 1 \text{ с.}$$

Магнетизм ионов группы железа обусловлен незаполненной внешней 3d-оболочкой, поэтому взаимодействие с кристаллическим полем сильнее, чем у редкоземельных ионов, и времена релаксации некрамерсовых ионов группы железа короче, чем редкоземельных ионов.

<sup>3</sup> Например, электронная конфигурация атома гольмия:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{11} 5s^2 5p^6 6s^2$   
Электронная конфигурация иона  $\text{Ho}^{3+}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{10} 5s^2 5p^6$

## 2.2.5. Двухфононный процесс релаксации Орбаха-Аминова

Этот процесс возможен, если в спектре энергии иона, образуемом при

воздействии кристаллического поля, имеется уровень, от-

стоящий от основного на расстояние, меньшее макси-

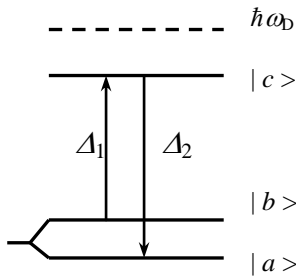
мально возможной энергии фонона в кристалле ( $\Delta < \hbar\omega_D$

$\equiv kT_D$ ). Если основной уровень расщепляется в магнитном

поле на два подуровня  $|a\rangle$  и  $|b\rangle$ , то релаксация между

уровнями (переход из состояния  $|b\rangle$  в состояние  $|a\rangle$ )

может происходить так: спин, находящийся на уровне



$|b\rangle$ , поглощает фонон частоты  $\Delta_1$ , переходит на уровень  $|c\rangle$ , а затем опускается

на уровень  $|a\rangle$  с испусканием фонона частоты  $\Delta_2$  ( $\Delta_2 - \Delta_1 = \hbar\omega$ ). Испуска-

ние фонона частоты  $\Delta_2$  может происходить спонтанно. Осуществляется непря-

мой переход между уровнями  $|b\rangle$  и  $|a\rangle$ , вероятность которого может быть

больше вероятности прямого перехода, поскольку здесь в процессе участвуют

фононы с частотами  $\Delta_2 \sim \Delta_1 \sim \Delta$ , которых в спектре фононов значительно

больше, чем фононов с частотой  $\hbar\omega$ . Если не учитывать прямых переходов ме-

жду  $|b\rangle$  и  $|a\rangle$ , то уравнения для заселенностей будут иметь вид:

$$\frac{dn_a}{dt} = n_c W_{ca} - n_a W_{ac}; \quad \frac{dn_b}{dt} = n_c W_{cb} - n_b W_{bc}.$$

Будем считать, что  $W_{cb} = W_{ca}$ ,  $W_{ac} = W_{bc} = W\uparrow$ , и что  $n_c$  не изменяется в результате указанных переходов. Тогда

$$\frac{d(n_a - n_b)}{dt} = -W\uparrow (n_a - n_b), \text{ откуда следует, что } \frac{1}{T_1} = W\uparrow.$$

Вообще-то для процессов, протекающих в две ступени, в формулах следует ожидать появления более чем одной вероятности переходов. Если эти вероятности сильно отличаются друг от друга, то общая скорость процесса будет определяться наименьшей вероятностью (узкое место!). Именно так происходит и здесь. Переход иона с уровня  $|a\rangle$  на уровень  $|c\rangle$  – вынужденный процесс, происходящий под действием фонона (в результате поглощения фонона).

Переход из состояния  $|c\rangle$  в состояние  $|b\rangle$  может быть вынужденным, а может быть спонтанным. Из теории поглощения и излучения Эйнштейна следует, что отношение вероятности вынужденного перехода к вероятности спонтанного перехода равно  $1/(\exp(\hbar\omega/kT) - 1)$ . Спонтанный переход преобладает над вынужденным, когда это отношение меньше единицы, т.е. когда  $(\exp(\hbar\omega/kT) - 1) > 1$ , т.е.  $\exp(\hbar\omega/kT) > 2$ , т.е. когда  $\hbar\omega > kT$ . Если рассматривать случай низких температур ( $\Delta_{1,2}/kT \gg 1$ ), то именно это и имеет место, т.е. ион с уровня  $|c\rangle$  возвращается на уровень  $|b\rangle$  с испусканием фонона спонтанно и очень быстро, быстрее, чем переходит с уровня  $|a\rangle$  на уровень  $|c\rangle$ , поэтому только вероятность  $W\uparrow$  и входит в  $1/T_1$ . По этой же причине можно считать, что уровень  $|c\rangle$  не заселен ( $\Delta_{1,2} \gg kT$ , а ионы, попавшие на уровень  $|c\rangle$  под действием фонона, на уровне  $|c\rangle$  не задерживаются, быстро скатываются вниз).

Полагая, что  $\Delta_1 \approx \Delta_2 \equiv \Delta$ , получаем:

$$\begin{aligned} T_1^{-1} = W\uparrow &= \frac{2\pi}{\hbar^2} \int \varepsilon^2 |V^{(1)}|^2 g(\omega) d\omega = \frac{2\pi}{\hbar^2} \int \frac{\rho_\phi(\Delta) |V^{(1)}|^2}{2\rho v^2} g(\omega) d\omega = \\ &= \frac{\pi}{\hbar^2 \rho v^2} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{\hbar \Delta^3}{\pi^2 v^3} \cdot \frac{|V^{(1)}|^2}{\exp(\hbar\Delta/kT) - 1} = \frac{3}{2\pi \hbar \rho v^5} |V^{(1)}|^2 \frac{\Delta^3}{\exp(\hbar\Delta/kT) - 1}. \end{aligned}$$

Здесь  $\Delta$  – в сек<sup>-1</sup>. Если  $\Delta$  – в эргах, то в знаменателе  $\hbar^4$ . Процесс резонансный, участвуют фононы с частотами, близкими к  $\Delta$ . Если  $\Delta > kT$ , единицей в знаменателе можно пренебречь, и тогда

$$\frac{1}{T_{10}} \sim 10^4 \Delta^3 \exp\left(-\frac{\Delta}{T}\right).$$

Здесь  $\Delta$  – в градусах Кельвина. Скорость релаксации по процессу Орбаха-Аминова очень сильно зависит от температуры и не зависит от поля  $H$  (если поле не изменяет  $\Delta$ ).

### 2.2.6. Двухфононный рамановский процесс

Подход тот же, что и в механизме Валлера. Потенциал кристаллического поля, создаваемого заряженными соседями парамагнитного иона, раскладываем

по смещениям с учетом членов второго порядка. Если в кристалле есть смещения с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , то в спектре колебаний потенциала появляются комбинационные частоты, в том числе  $\omega_1 + \omega_2$ , и  $\omega_1 - \omega_2$ . Если  $\omega_1 \pm \omega_2 = \omega$ , то становятся возможными переходы между уровнями энергии магнитного иона, интервал между которыми равен  $\hbar\omega$  (если эти переходы под действием переменного электрического поля разрешены). Как и в случае механизма Валлера, частота  $\omega_1 + \omega_2 = \omega$  не очень интересна, т.к. в этом случае и  $\omega_1$ , и  $\omega_2 < \omega$ , а таких фононов в спектре мало. Интерес представляют фононы, для которых  $|\omega_1 - \omega_2| = \omega$ , т.к. таких фононов много.

При рассмотрении прямых процессов в рамках механизма Ван Флека потенциал кристаллического поля раскладывали по деформациям следующим образом:  $V = V^{(0)} + \varepsilon V^{(1)} + \varepsilon^2 V^{(2)} + \dots$ . Для изучения рамановских процессов разложим потенциал следующим образом (по двум смещениям):

$$V = V^{(0)} + \varepsilon_1 V_1^{(1)} + \varepsilon_2 V_2^{(1)} + \varepsilon_1^2 V_1^{(2)} + \varepsilon_2^2 V_2^{(2)} + \varepsilon_1 \varepsilon_2 V_{12}^{(2)} + \dots$$

Учтем, что матричные элементы переходов по-разному могут зависеть от смещения ионов из положения равновесия, при этом активными могут оказаться смещения разного типа,  $\varepsilon_1$  или  $\varepsilon_2$ . В связи с этим различают два вида рамановских процессов.

1. Если матричный элемент, квадратичный по двум смещениям, не равен нулю ( $\langle a | \varepsilon_1 \varepsilon_2 V_1^{(2)} | b \rangle \neq 0$ ), то процесс называют рамановским процессом первого порядка.

2. Если матричный элемент  $\langle a | \varepsilon_1 \varepsilon_2 V_1^{(2)} | b \rangle = 0$ , но в спектре энергий начального расщепления есть возбужденный уровень  $|c\rangle$ , такой, что  $\langle a | \varepsilon_i V_i^{(1)} | c \rangle \neq 0$  и  $\langle b | \varepsilon_i V_i^{(1)} | c \rangle \neq 0$  ( $i = 1, 2$ ), двухфононный процесс может реализоваться, если расчет провести во втором порядке теории возмущения согласно общей формуле

$$\langle a | V | b \rangle = \sum_c \frac{\langle a | V | c \rangle \langle c | V | b \rangle}{E_a - E_c},$$

используя уровень  $|c\rangle$  как промежуточный. Соответствующий таким переходам процесс называют рамановским процессом второго порядка.

Рамановский процесс второго порядка важен только когда ближайший возбужденный уровень  $|c\rangle$  имеет энергию, бóльшую максимальной энергии фононов ( $\Delta > \hbar\omega_D$ ). Если  $\Delta < \hbar\omega_D$ , то в релаксации при низких температурах бóльшую вероятность имеют процессы Орбаха-Аминова.

Рамановский процесс второго порядка принято рассматривать как двух-фононный процесс, в котором участвуют два фонона частоты  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , которых фактически нет в спектре фононов (расстояние до ближайшего возбужденного уровня  $\Delta > \hbar\omega_D$ ), поэтому эти фононы рассматривают как “виртуальные” (воображаемые). Рамановский процесс второго порядка, с участием виртуальных фононов, состоит в том, что один фонон вызывает виртуальный переход магнитного иона из основного состояния в возбужденное состояние  $|c\rangle$ , а второй фонон приводит к виртуальному переходу иона из состояния  $|c\rangle$  в другое нижнее состояние.

Хотя такой подход позволяет легко получить формулу для  $T_1$ , все же смысл виртуального перехода часто улавливается с трудом. Трудно представить, как фононы, которых нет в решетке, могут вызывать переход. Кроме того, может показаться, что в этом процессе участвуют только “резонансные” фононы, для которых  $\hbar\omega_1$  и  $\hbar\omega_2$  близки к расстоянию до возбужденного уровня, а это не так.

Картина становится яснее, если ее рассматривать так. Есть объединенная система спинов и фононов, статических (вызывающих расщепление уровней спиновой системы в кристаллическом поле) и динамических, понижающих симметрию кристаллического поля на ионе. Это динамическое понижение симметрии с точки зрения теории возмущений просто видоизменяет основное состояние спин-фононной системы, примешивая к основному состоянию более высоколежащие состояния, причем в этом примешивании участвуют реальные фононы всех частот, от нуля до частоты Дебая.



### а). Некрамерсов ион, процессы 1-го и 2-го порядков

Для процессов 1-го порядка вероятность переходов  $W_1 = \frac{2\pi}{\hbar^2} \varepsilon_1^2 \varepsilon_2^2 |V_{12}^{(2)}|^2 g(\omega)$ .

Для процессов 2-го порядка

$$W_2 = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \sum_{\gamma} \frac{\langle a, \alpha | \varepsilon_{\gamma} V_{\gamma}^{(1)} | c, \gamma \rangle \langle c, \gamma | \varepsilon_{\gamma} V_{\gamma}^{(1)} | b, \beta \rangle}{E_a - E_c + E_{\alpha} - E_{\gamma}} \right|^2 g(\omega).$$

Здесь  $\langle a/$  и  $\langle b/$  – нижнее состояние спиновой системы,  $|c\rangle$  – верхнее (интервал  $\Delta$ ),  $\langle \alpha/$ ,  $\langle \gamma/$ ,  $\langle \beta/$  – соответственно начальное, промежуточное и конечное состояние системы фононов. Если характеризовать состояние системы фононов числом заполнения фононов частоты  $\omega_1$  и  $\omega_2$  (числом фононов  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , остальные не изменяются и нас не интересуют), то для состояний  $\langle \alpha/$ ,  $\langle \gamma/$ ,  $\langle \beta/$  можно написать следующее:

$\langle \alpha/ = \langle n_1, n_2 |$  – имеется  $n_1$  фононов частоты  $\omega_1$  и  $n_2$  фононов частоты  $\omega_2$ ;

$\langle \beta/ = \langle n_1 - 1, n_2 + 1 |$  – один фонон частоты  $\omega_1$  исчез (энергия поля фононов стала на  $\hbar\omega_1$  меньше), один фонон частоты  $\omega_2$  родился (энергия поля фононов стала на  $\hbar\omega_2$  больше).

Промежуточное состояние  $\langle \gamma/$  (по нему происходит суммирование) должно отличаться от исходного и конечного не более чем на один фонон частоты  $\omega_1$  или  $\omega_2$ , т.е.  $\langle \gamma/ = \langle n_1 - 1, n_2 |$  или  $\langle \gamma/ = \langle n_1, n_2 + 1 |$ , т.е. промежуточных состояний поля фононов, матричные элементы которых между исходным и конечным состояниями отличны от нуля, всего два, т.е. сумма будет состоять из двух слагаемых с числителями:

$$\langle a, n_1, n_2 | A | c, n_1 - 1, n_2 \rangle \langle c, n_1 - 1, n_2 | B | b, n_1 - 1, n_2 + 1 \rangle \text{ и} \\ \langle a, n_1, n_2 | C | c, n_1, n_2 + 1 \rangle \langle c, n_1, n_2 + 1 | D | b, n_1 - 1, n_2 + 1 \rangle.$$

Внутри  $| |$  должны стоять:  $A = \varepsilon_1 V_1^{(1)}$ , т.к. исчезает фонон частоты  $\omega_1$ ;  $B = \varepsilon_2 V_2^{(1)}$ , т.к. рождается фонон частоты  $\omega_2$ ;  $C = \varepsilon_2 V_2^{(1)}$ , т.к. рождается фонон частоты  $\omega_2$ ;  $D = \varepsilon_1 V_1^{(1)}$ , т.к. исчезает фонон частоты  $\omega_1$ .

Знаменатели слагаемых:

первого –  $E_a - E_c = -\Delta$ ;  $E_\alpha - E_\gamma = +\hbar\omega_1$  ( $E_\gamma$  меньше  $E_\alpha$  на  $\hbar\omega_1$ , фотон исчез);

второго –  $E_a - E_c = -\Delta$ ;  $E_\alpha - E_\gamma = -\hbar\omega_2$  ( $E_\gamma$  больше  $E_\alpha$  на  $\hbar\omega_2$ , фотон родился).

Еще раз следует подчеркнуть, что здесь нигде не использовалось условие, что  $\hbar\omega_1$  и  $\hbar\omega_2$  должны быть близки к  $\Delta$ . Наоборот, если  $\hbar\omega_1$  и  $\hbar\omega_2 \approx \Delta$ , то знаменатели обращаются в нуль (по крайней мере один), и теория возмущений становится неприменимой.

Таким образом, получили:

$$W_2 = \frac{2\pi}{\hbar^2} \varepsilon_1^2 \varepsilon_2^2 \left| \frac{(V_1^{(1)})_{ac} \cdot (V_2^{(1)})_{cb}}{-\Delta + \hbar\omega_1} + \frac{(V_2^{(1)})_{ac} \cdot (V_1^{(1)})_{cb}}{-\Delta - \hbar\omega_2} \right|^2 g(\omega).$$

Для некрамерсова иона  $(V_1^{(1)})_{ac} \cdot (V_2^{(1)})_{cb} = (V_2^{(1)})_{ac} \cdot (V_1^{(1)})_{cb}$ ; обозначим эти произведения как  $|V_{ac}^{(1)}|^2$ .

Далее,  $\frac{1}{-\Delta + \hbar\omega_1} + \frac{1}{-\Delta - \hbar\omega_2} = \frac{-2\Delta + \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2}{\Delta^2 - \hbar\omega_1 \cdot \hbar\omega_2 - \Delta\hbar(\omega_1 - \omega_2)} = -\frac{2}{\Delta}$ , если  $\hbar\omega_1$  и  $\hbar\omega_2 \ll \Delta$ .

Последнее неравенство как раз и показывает, что мы имеем дело с нерезонансными фононами всех частот, вплоть до дебаевской (т.к. рассматриваем случай  $\hbar\omega_D \ll \Delta$ ).

$$\text{Итак, } W_2 = \frac{2\pi}{\hbar^2} \varepsilon_1^2 \varepsilon_2^2 \frac{4}{\Delta^2} |V_{ac}^{(1)}|^4 g(\omega).$$

Объединив  $W_1$  для процессов Рамана 1-го порядка и  $W_2$  для процессов 2-го порядка и учтя, что  $1/T_1 = W^\uparrow + W^\downarrow \approx 2W$ , т.к.  $\exp(\hbar\omega/kT) \approx 1$ , и, следовательно,

$1/T_1 = 2(W_1 + W_2)$ , и  $\varepsilon_1^2 \cdot \varepsilon_2^2 = \frac{\rho_{\phi 1} \cdot \rho_{\phi 2}}{4\rho^2 v^4} d\omega_1 d\omega_2$ , и проведя интегрирование по всем

частотам, получим (как и для механизма Валлера):

$$\frac{1}{T_1} = \frac{9}{4\pi^3 \rho^2 v^{10}} \left\{ |V_{12}^{(2)}|^2 + \frac{4}{\Delta^2} |V_{ac}^{(1)}|^4 \right\} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega_L^6 \exp(\hbar\omega_L/kT)}{[\exp(\hbar\omega_L/kT) - 1]^2} d\omega_L.$$

При низких температурах ( $kT \ll \hbar\omega_D$ ) так же, как и для рамановских процессов в механизме Валлера, получим:

$$\frac{1}{T_1} = 6! \frac{9}{4\pi^3 \rho^2 v^{10}} \left\{ |V_{12}^{(2)}|^2 + \frac{4}{\Delta^2} |V_{ac}^{(1)}|^4 \right\} \left( \frac{kT}{\hbar} \right)^7.$$

Если предположить, что  $|V_{12}^{(2)}| \sim |V_{ac}^{(1)}| \sim \Delta$ , то вклады в релаксацию некрамерсовых ионов от процессов Рамана 1-го и 2-го порядков оказываются сравнимыми по величине, имеют одинаковую температурную зависимость, и их трудно разделить экспериментально. Грубые оценки показывают, что рамановские процессы будут происходить быстрее прямого процесса в  $(10^{-7} \div 10^{-6}) \cdot T^6$  раз, так что они становятся доминирующими при  $T > 10$  К.

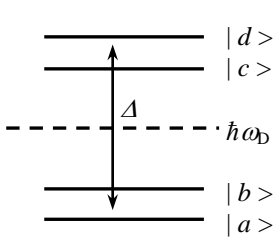
### б). Крамерсов ион, процесс 1-го порядка

Отличие крамерсова иона от некрамерсова – равные нулю матричные элементы оператора кристаллического поля, в том числе и  $V^{(2)}$ , для крамерсова дублета. Однако внешнее магнитное поле примешивает к основному дублету возбужденные состояния с весом  $\hbar\omega/\Delta = g\beta H/\Delta$ , поэтому рамановский процесс 1-го порядка разрешен, но оказывается медленнее, чем для некрамерсовых ионов. Скорость релаксации отличается от некрамерсова иона множителем  $(\hbar\omega/\Delta)^2 = (g\beta H/\Delta)^2$ :

$$\frac{1}{T_1} = 6! \frac{9}{4\pi^3 \rho^2 v^{10}} \cdot \left( \frac{\hbar\omega}{\Delta} \right)^2 \cdot |V_{12}^{(2)}|^2 \cdot \left( \frac{kT}{\hbar} \right)^7 = 6! \frac{9}{4\pi^3 \rho^2 v^{10}} \cdot \left( \frac{g\beta H}{\Delta} \right)^2 \cdot |V_{12}^{(2)}|^2 \cdot \left( \frac{kT}{\hbar} \right)^7.$$

### в). Крамерсов ион, процесс 2-го порядка

Уровни энергии крамерсовых ионов всегда остаются по крайней мере двукратно вырожденными, так что спин-фононное взаимодействие примешивает к основному состоянию  $|a\rangle$  и  $|b\rangle$  не только состояние  $|c\rangle$ , но и состояние



$|d\rangle$ , крамерсово-сопряженное с  $|c\rangle$ . Поэтому во втором порядке теории возмущений для нахождения  $W_2$  необходимо учитывать не только члены типа  $\langle a || c \rangle \langle c || b \rangle$ , но и члены  $\langle a || d \rangle \langle d || b \rangle$ . Тогда результат получается такой (см. раздел 2.2.6а):

$$W_2 = \frac{2\pi}{\hbar^2} \varepsilon_1^2 \varepsilon_2^2 \times \left| \frac{(V_1^{(1)})_{ac} \cdot (V_2^{(1)})_{cb}}{-\Delta + \hbar\omega_1} + \frac{(V_2^{(1)})_{ac} \cdot (V_1^{(1)})_{cb}}{-\Delta - \hbar\omega_2} + \frac{(V_1^{(1)})_{ad} \cdot (V_2^{(1)})_{db}}{-\Delta + \hbar\omega_1} + \frac{(V_2^{(1)})_{ad} \cdot (V_1^{(1)})_{db}}{-\Delta - \hbar\omega_2} \right|^2 g(\omega).$$

Для крамерсова иона выполняются соотношения:

$$\begin{aligned} (V_1^{(1)})_{ac} \cdot (V_2^{(1)})_{cb} &= -(V_2^{(1)})_{ad} \cdot (V_1^{(1)})_{db}; \\ (V_2^{(1)})_{ac} \cdot (V_1^{(1)})_{cb} &= -(V_1^{(1)})_{ad} \cdot (V_2^{(1)})_{db}. \end{aligned}$$

Введем обозначение  $(V_1^{(1)})_{ac} \cdot (V_2^{(1)})_{cb} \equiv |V^{(1)}|^2$ , вынесем  $|V^{(1)}|^2$  за скобку, в скобке остается:

$$(*) \quad 2 \left[ \frac{1}{-\Delta + \hbar\omega_1} - \frac{1}{-\Delta - \hbar\omega_2} \right] = \frac{-2\hbar(\omega_1 + \omega_2)}{\Delta^2 - \hbar\omega_1 \cdot \hbar\omega_2 - \Delta\hbar(\omega_1 - \omega_2)} \approx \frac{-4\hbar\omega_L}{\Delta^2}.$$

Тогда 
$$W_2 = \frac{2\pi}{\hbar^2} \varepsilon_1^2 \varepsilon_2^2 \frac{16(\hbar\omega_L)^2}{\Delta^4} |V^{(1)}|^4 g(\omega),$$

и 
$$\frac{1}{T_1} = 2W_2 = \frac{9\hbar^2}{\pi^3 \rho^2 v^{10}} \cdot \frac{|V^{(1)}|^4}{\Delta^4} \cdot \int_0^{\omega_D} \frac{\omega_L^8 \exp(\hbar\omega_L / kT)}{[\exp(\hbar\omega_L / kT) - 1]^2} d\omega_L.$$

При низких температурах ( $kT \ll \hbar\omega_D$ )

$$\frac{1}{T_1} = 8! \cdot \frac{9\hbar^2}{\pi^3 \rho^2 v^{10}} \cdot \frac{|V^{(1)}|^4}{\Delta^4} \cdot \left( \frac{kT}{\hbar} \right)^9 \sim 10^{-5} \cdot T^9.$$

Этот процесс будет преобладать над прямым уже начиная с  $T = 5$  К. Интересно, что в отличие от рамановского процесса 1-го порядка для крамерсова иона скорость релаксации за счет процессов 2-го порядка не зависит от поля.

### г). Крамерсов ион, мультиплетное основное состояние

Если кристаллическое поле достаточно высокосимметрично, то  $\Delta$  может быть равно нулю (или быть весьма малым), т.е. состояния  $|c\rangle$  и  $|d\rangle$  имеют фактически одну и ту же энергию, что и состояния  $|a\rangle$  и  $|b\rangle$ . Тогда величиной  $\Delta$  в знаменателе (\*) можно пренебречь. Тогда

$$2\left(\frac{1}{\hbar\omega_1} - \frac{1}{-\hbar\omega_2}\right) = \frac{2\hbar(\omega_1 + \omega_2)}{\hbar\omega_1 \cdot \hbar\omega_2} \approx \frac{4}{\hbar\omega_L}, \text{ и}$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{9\hbar^2}{4\pi^3 \rho^2 v^{10}} \cdot \frac{|V^{(1)}|^4}{\hbar^2} \cdot \int_0^{\omega_p} \frac{\omega_L^4 \exp(\hbar\omega/kT)}{[\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^2} d\omega_L.$$

При низких температурах ( $kT \ll \hbar\omega_D$ )  $\frac{1}{T_1} = 4! \cdot \frac{9\hbar^2}{4\pi^3 \rho^2 v^{10}} \cdot \frac{|V^{(1)}|^4}{\hbar^2} \cdot \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^5.$

### 2.3. Сводка формул для скорости электронной спин-решеточной релаксации (механизм Кронига-Ван Флека)

Некрамерсовы ионы	Крамерсовы ионы
<p>Прямой:</p> $\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2\pi\hbar\rho v^5} \cdot  V^{(1)} ^2 \omega^3 \text{cth}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)$ $\hbar\omega = g\beta H, \omega = g\beta H/\hbar$	$\frac{1}{T_1} = \frac{3\hbar}{2\pi\rho v^5} \cdot \frac{1}{\Delta^2} \cdot  V^{(1)} ^2 \omega^5 \text{cth}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)$ $\hbar\omega = g\beta H, \omega = g\beta H/\hbar$
<p>Орбах:</p> $\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2\pi\hbar^4 \rho v^5} \cdot  V^{(1)} ^2 \frac{\Delta^3}{\exp(\Delta/kT) - 1}$	То же
<p>Раман1:</p> $\frac{1}{T_1} = \frac{9}{4\pi^3 \rho^2 v^{10}} \cdot  V^{(2)} ^2 \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^7 \cdot I_6$	$\frac{1}{T_1} = \frac{9}{4\pi^3 \rho^2 v^{10}} \cdot \left(\frac{\hbar\omega}{\Delta}\right)^2  V^{(2)} ^2 \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^7 \cdot I_6$ $\hbar\omega = g\beta H, \omega = g\beta H/\hbar$
<p>Раман2:</p> $\frac{1}{T_1} = \frac{9}{\pi^3 \rho^2 v^{10}} \cdot \frac{ V^{(1)} ^4}{\Delta^2} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^7 \cdot I_6$	$\frac{1}{T_1} = \frac{9\hbar^2}{\pi^3 \rho^2 v^{10}} \cdot \frac{ V^{(1)} ^4}{\Delta^4} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^9 \cdot I_8$

Некрамерсовы ионы	Крамерсовы ионы
Мультиплет: $\frac{1}{T_1} \sim T^5$	$\frac{1}{T_1} = \frac{9}{4\pi^3 \rho^2 v^{10}} \cdot \frac{ V^{(1)} ^4}{\hbar^2} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^5 \cdot I_4$
<p>Редкоземельные ионы: если <math>\hbar\omega = g\beta H \sim 1 \text{ см}^{-1}</math> (<math>\nu = 30 \text{ ГГц}</math>), <math>kT \ll \Delta</math>, то: <math>1/T_1 = 10^3 \cdot T + (10^3 \div 10^5) \Delta^3 \exp(-\Delta/T) + (10^{-2} \div 10^{-7}) \cdot T^7</math></p> <p>Пр. до 1.5К+ Орбах(1÷10К) + Раман1,2(&gt; 6÷7К)</p> <p>Здесь <math>T_1</math> – в секундах, <math>\Delta</math> – в кельвинах</p>	<p>Редкоземельные ионы: если <math>\hbar\omega = g\beta H \sim 1 \text{ см}^{-1}</math> (<math>\nu = 30 \text{ ГГц}</math>), <math>kT \ll \Delta</math>, то <math>1/T_1 = T + (10^3 \div 10^5) \Delta^3 \exp(-\Delta/T) + (10^{-5} \div 10^{-1}) \cdot T^9 + (10^{-5} \div 10^{-7}) \cdot T^7</math></p> <p>Пр. + Орбах + Раман2 + Раман1</p> <p>Здесь <math>T_1</math> – в секундах, <math>\Delta</math> – в кельвинах</p> <p>Если <math>\Delta \sim 30\text{К}</math>, коэфф. – минимальные, то прямой до 1.7 К, Орбах – 1.7÷20 К, выше – <math>T^9</math>.</p>
<p>Здесь <math>I_n = \int_0^{x_D} \frac{x^n e^x}{(e^x - 1)^2} dx</math>, <math>x_D = \frac{\hbar\omega_D}{kT}</math>.</p> <p>При <math>\hbar\omega_D/kT \gg 1</math> (<math>T \ll T_D</math>) <math>I_n = n!</math>.</p> <p>При <math>\hbar\omega_D/kT \ll 1</math> (<math>T \gg T_D</math>) <math>I_n = \frac{1}{n-1} \cdot \left(\frac{\hbar\omega_D}{kT}\right)^{n-1} = \frac{1}{n-1} \cdot \left(\frac{T_D}{T}\right)^{n-1}</math></p>	

#### 2.4. Явление “узкого фононного горла”

До сих пор мы предполагали, что спины, релаксируя, отдают свою энергию полю фононов, температура которого остается постоянной и равной температуре термостата (например, гелиевой ванны, в которую помещен образец). Другими словами, мы предполагали, что теплоемкость фононов намного больше теплоемкости спинов, так что энергия, передаваемая от спинов фононам, не может заметно повысить их температуру. Возможно также, что теплоемкость

фононов не очень высока, но фононы находятся в столь тесном контакте с гелиевой ванной, что тепло, полученное от спинов, мгновенно передается термостату. Эта передача может осуществляться только на границе кристалла. Согласно данным по теплопроводности, в достаточно совершенном кристалле при гелиевых температурах длина свободного пробега фононов весьма велика, так что фонон добегает до границы кристалла беспрепятственно и гибнет на границе. В соответствие с этим среднее время жизни фонона  $\tau_{\text{ф}} \approx L/v$ , где  $L$  – размеры кристалла. При  $L \sim 0.3$  см,  $v = 3 \cdot 10^5$  см/сек  $\tau_{\text{ф}} \approx 10^{-6}$  сек. Однако если акустический импеданс гелия не равен акустическому импедансу образца ( $\rho_{\text{He}}v_{\text{He}} \neq \rho v$ ), фонон частично отражается от границы, т.е. время жизни фонона оказывается больше  $10^{-6}$  сек. Таким образом,  $\tau_{\text{ф}} \sim 10^{-6}$  сек – минимальное время жизни фонона.

В прямом процессе релаксации энергия от спиновой системы передается тем фононам, частота которых совпадает с резонансной частотой спиновой системы. Если учесть, что ширина линии ЭПР конечна, то в прямых процессах релаксации оказываются задействованы фононы с частотами, лежащими в тех же пределах, что и ширина линии ЭПР. Как соотносятся теплоемкости спиновой системы и системы фононов с этими частотами?

$$\begin{array}{l}
 N_b \text{ ————— } E_b = \hbar\omega/2 \\
 N_a \text{ ————— } E_a = -\hbar\omega/2
 \end{array}$$

Если учесть, что ширина линии ЭПР конечна, то в прямых процессах релаксации оказываются задействованы фононы с частотами, лежащими в тех же пределах, что и ширина линии ЭПР. Как соотносятся теплоемкости спиновой системы и системы

Поскольку  $C = dE/dT$ , необходимо знать энергию.

Для двухуровневой системы ( $S = 1/2$ ):<sup>4</sup>

<sup>4</sup>  $[\text{th}(x)]' = 1/\text{ch}^2(x) = \text{sech}^2(x)$ ;  $[\exp(x) - \exp(-x)]/2 = \text{sh}(x)$ ;  $1/\text{sh}^2(x) = \text{cosech}^2(x)$

$$E_s = N_b \cdot \frac{1}{2} \hbar \omega + N_a \cdot \left(-\frac{1}{2} \hbar \omega\right); \quad N_b = N \frac{\exp(-\hbar \omega / 2kT)}{Z}; \quad N_a = N \frac{\exp(\hbar \omega / 2kT)}{Z};$$

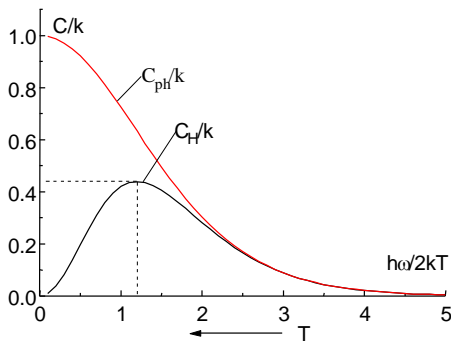
$$E_s = \frac{1}{2} \hbar \omega \left[ \frac{\exp(-\hbar \omega / 2kT) - \exp(\hbar \omega / 2kT)}{Z} \right] = -\frac{1}{2} \hbar \omega \cdot \text{th} \left( \frac{\hbar \omega}{2kT} \right);$$

$$\frac{dE_s}{dT} = -\frac{1}{2} \hbar \omega \cdot \frac{d}{dT} \text{th} \left( \frac{\hbar \omega}{2kT} \right) = \frac{1}{2} \hbar \omega \cdot \frac{\hbar \omega}{2kT^2} \cdot \text{sech}^2 \left( \frac{\hbar \omega}{2kT} \right) = C_H \quad \text{в расчете на одну частицу.}$$

$$C_H = k \left( \frac{\hbar \omega}{2kT} \right)^2 \cdot \text{sech}^2 \left( \frac{\hbar \omega}{2kT} \right).$$

Фонон можно представить как осциллятор, а для осциллятора энергия  $E = \hbar \omega \langle n \rangle$ , где  $\langle n \rangle$  – среднее квантовое число осциллятора.

$$\begin{aligned} E_\phi &= \hbar \omega \cdot \frac{1}{\exp(\hbar \omega / kT) - 1}; \quad \frac{dE_\phi}{dT} = \hbar \omega \cdot \frac{\hbar \omega}{kT^2} \cdot \frac{\exp(\hbar \omega / kT)}{[\exp(\hbar \omega / kT) - 1]^2} = \\ &= k \cdot \left( \frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 \cdot \frac{1}{[\exp(\hbar \omega / kT) - 1]^2 \cdot \exp(-\hbar \omega / kT)} = \\ &= k \cdot \left( \frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 \cdot \frac{1}{[\exp(\hbar \omega / 2kT) - \exp(-\hbar \omega / 2kT)]^2} = \\ &= k \cdot \left( \frac{\hbar \omega}{2kT} \right)^2 \cdot \frac{4}{[\exp(\hbar \omega / 2kT) - \exp(-\hbar \omega / 2kT)]^2} = k \cdot \left( \frac{\hbar \omega}{2kT} \right)^2 \cdot \text{cosech}^2 \left( \frac{\hbar \omega}{2kT} \right) = C_\phi. \end{aligned}$$

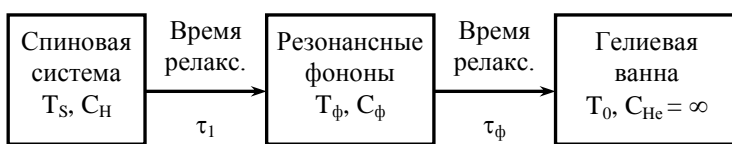


На рисунке представлено поведение  $C_H/k$  и  $C_\phi/k$  в зависимости от безразмерной обратной температуры  $\hbar \omega / 2kT$ . При низких температурах обе теплоемкости почти одинаковы, однако теплоемкость фонона растет с увеличением температуры, а  $C_H$  проходит через максимум при  $\hbar \omega / 2kT \approx 1.2$  (что соответствует  $T \approx 1$  К при  $\omega / 2\pi \approx 50$  ГГц), а



затем уменьшается как  $T^2$ .

До сих пор все относилось к одному спину и одному фонону. Для получения полной теплоемкости спинов и фононов необходимо полученные теплоемкости умножить соответственно на число спинов в единице объема и на число фононов в полосе частот, равной ширине линии ЭПР. Для образца с большой концентрацией парамагнитной примеси  $n_0 \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ . Число фононных мод в полосе  $d\omega$  равно  $\Sigma = \frac{3}{2} \cdot \frac{\omega^2}{\pi^2 v^3} d\omega$ . Если считать, что  $\hbar\omega = 1 \text{ см}^{-1}$  ( $f = 30$  ГГц), а ширина линии ЭПР  $d\omega = 0.1 \text{ см}^{-1}$ ,  $v = 3 \cdot 10^5 \text{ см/сек}$ , получим  $\Sigma \sim 10^{15}$ , т.е. число спинов в единице объема примерно в  $10^6$  раз больше, чем число фононных мод в полосе, равной ширине линии ЭПР, т.е.  $C_H \gg C_\phi$ . Ситуация остается такой же даже при весьма малой концентрации парамагнитной примеси. При такой разнице в количестве спинов и фононов вполне можно ожидать, что фонон очень часто сталкивается со спинами, так что время между столкновениями оказывается меньше, чем время пролета до границы кристалла, т.е. в целом фонон летит до границы дольше, чем мы оценили. Фонон не летит к границе, а диффундирует, т.е. обмен энергией между фононом и гелием оказывается затрудненным.



Если рассматривать процесс передачи энергии от спинов гелиевой ванне через поле фононов как классический процесс

передачи тепла, то этот процесс можно изобразить так, как показано на рисунке.

Если ввести разность температур  $T'_s = T_s - T_0$ ,  $T'_\phi = T_\phi - T_0$ , то для скоростей изменения энергий (температур) систем можно записать следующие уравнения:

$$\frac{dT'_s}{dt} = -\frac{1}{\tau_1}(T'_s - T'_\phi); \quad \frac{dT'_\phi}{dt} = -\frac{1}{\tau_\phi}T'_\phi + \frac{1}{\tau_1} \cdot \frac{C_H}{C_\phi}(T'_s - T'_\phi).$$

При составлении этих уравнений учтено, что если система спинов остывает со скоростью  $1/\tau_1$ , то система фононов нагревается со скоростью, в  $C_H/C_\phi$  раз большей. Другими словами, если за единицу времени температура спиновой системы уменьшилась на 1 градус, и вся энергия отдана фононам, то отданная при этом энергия равна  $C_H \cdot 1^\circ$ , принятая энергия равна  $C_\phi \cdot \Delta T$ , следовательно,  $\Delta T = 1^\circ \cdot C_H/C_\phi$ .

Если из первого уравнения найти  $T'_\phi$  (выразить через  $T'_s$  и  $dT'_s/dt$ ) и подставить во второе, получим дифференциальное уравнение второго порядка. Для его решения надо составить характеристическое уравнение, найти его корни, тогда решение можно представить в виде:

$$T'_s = a_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau'_1}\right) + a_2 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_b}\right), \text{ где } \frac{1}{\tau'_1} \text{ и } \frac{1}{\tau_b} - \text{ корни характеристического уравнения.}$$

Можно решить эту систему и методами операционного исчисления (преобразования Лапласа или Карсона-Хевисайда).

Если учесть, что  $C_H \gg C_\phi$ , то

$$\tau'_1 = \frac{C_\phi}{C_\phi + C_H} \tau_1 \approx \frac{C_\phi}{C_H} \tau_1 \ll \tau_1; \quad \tau_b = \tau_1 + \tau_\phi \cdot \frac{C_\phi + C_H}{C_\phi} \approx \tau_1 + \tau_\phi \cdot \frac{C_H}{C_\phi}.$$

Если ввести параметр  $\sigma$ , равный отношению скорости нагрева фононов в результате контакта со спин-системой к скорости охлаждения за счет контакта

$$\text{с гелием, } \sigma = \frac{C_H \cdot \tau_\phi}{C_\phi \cdot \tau_1}, \text{ то } \tau_b \approx \tau_1(1 + \sigma); \quad \tau'_1 = \frac{\tau_\phi}{\sigma}.$$

Если  $\sigma \ll 1$ , то  $\tau_b = \tau_1$ ;  $\tau'_1 = \infty$  – релаксация происходит по одной экспоненте, так, как будто  $C_\phi = \infty$  или контакт фононов с термостатом – очень хороший.

Если  $\sigma \neq 0$ , это означает, что энергия, подтекающая к фононам от спиновой системы, не успевает уходить от фононов к термостату (узкое место на участке фононы – термостат). Поэтому параметр  $\sigma$  называют параметром (фактором) фононного узкого горла. В этом случае температура спиновой системы уменьшается по двум экспонентам: сначала очень быстро (за время порядка  $C_\phi \cdot \tau_1/C_H$ ) небольшая часть энергии от горячей спиновой системы передается

холодным фононам, быстро нагревая их до температуры спиновой системы (при этом спиновая система не успевает сколько-нибудь сильно охладиться), а затем с временем  $\tau_b$  объединенная система (спины + фононы, обе имеют одинаковую температуру) релаксирует к термостату.

Если  $\sigma \gg 1$ , то

$$\tau_b \equiv T_1 = \sigma \tau_1 = \frac{C_H}{C_\phi} \cdot \tau_\phi; \quad \frac{1}{T_1} = \frac{1}{\tau_\phi} \cdot \frac{C_\phi}{C_H} = \frac{1}{\tau_\phi} \cdot \frac{\Sigma}{n_0} \cdot \text{cth}^2 \left( \frac{\hbar \omega}{2kT} \right),$$

где  $\Sigma = \frac{3}{2} \cdot \frac{\omega^2}{\pi^2 v^3} d\omega$ ,  $d\omega$  – примерно ширина линии ЭПР,  $n_0$  – концентрация спинов.

Если  $\hbar \omega \ll kT$ , то

$$\frac{1}{T_1} \sim \frac{1}{\tau_\phi} \cdot \frac{1}{n_0} \cdot T^2.$$

Характерные особенности узкого фононного горла: обратно пропорциональная зависимость скорости релаксации от концентрации, квадратичная зависимость от температуры, отсутствие зависимости от частоты (поля), т.к.  $\hbar \omega$  – сокращается, зависимость от  $\tau_\phi$ , которое можно изменять, изменяя размеры кристалла и качество обработки поверхности. Напомним, что для прямого процесса в отсутствие фононного горла  $1/T_1 \sim H^2 T$ .

Теория, вкратце рассмотренная выше, справедлива, когда отклонение температуры спинов от температуры фононов невелико. Если же спиновая система очень сильно отклоняется от равновесия, становятся заметными эффекты “положительной обратной связи” (нелинейные эффекты). Релаксируя к системе фононов, спиновая система увеличивает их число. Это приводит к тому, что спиновая система начинает релаксировать еще быстрее (т.к. увеличилось число фононов), еще больше увеличивая число фононов. Этот лавинообразный процесс известен под названием фононной лавины. Температура фононной системы (резонансной частоты) может достигать в лавине нескольких тысяч градусов при температуре гелиевой ванны в 1.5 К.

Фононное горло отсутствует, когда:

- 1). Есть передача энергии от резонансных фононов к нерезонансным (из-за ангармонизма решеточных колебаний);
- 2). Есть рассеяние фононов на точечных дефектах; для рубина с концентрацией дефектов  $\sim 10^{-4}$   $\tau_{\text{ф}} \sim 0.1$  сек.

### **3. ЯДЕРНАЯ СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ С ПАРАМАГНИТНЫМИ ПРИМЕСЯМИ**

Механизм Валлера (релаксация за счет модуляции колебаниями решетки дипольных полей, создаваемых соседними магнитными ионами), неэффективный в случае электронных парамагнетиков, еще более неэффективен в случае чисто ядерных парамагнетиков. Для оценки скорости релаксации ядер по механизму Валлера можно использовать те же формулы, которые получены для электронных парамагнетиков, учитывая, что магнитный момент ядра и гиромагнитное отношение для ядер, и, следовательно, и частота ЯМР, примерно в 1000 раз меньше, чем для электронов. Это приводит к тому, что скорость релаксации для ядер за счет прямых процессов в механизме Валлера оказывается в  $10^{12} - 10^{13}$  раз меньше, чем для электронов, а скорость за счет рамановских процессов – в  $10^6$  раз меньше электронной.

#### **3.1. Квадрупольная релаксация**

Механизм Кронига – Ван Флека (модуляция колебаниями решетки орбитального движения электронов и через спин-орбитальную связь – влияние на спин) для ядер неприменим. Что-то похожее на этот механизм можно применить к ядрам, спин которых  $I > 1/2$  и которые имеют квадрупольный момент. Если такое ядро находится в неоднородном электрическом поле, создаваемом соседними ионами в кристалле, то квадрупольный момент  $eQ$  взаимодействует с полем, причем энергия этого взаимодействия равна произведению квадрупольного момента на градиент напряженности электрического поля. Это взаи-

модействие приводит к расщеплению уровней энергии ядерного спина (квадрупольному расщеплению). Модуляция колебаниями решетки расстояния до соседних ионов приводит к появлению переменной составляющей градиента электрического поля на ядре, и если в спектре этих колебаний есть частота, равная частоте ЯМР, то появляются переходы между уровнями энергии ядра (прямой процесс). Если в спектре колебаний решетки есть частоты  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , то слагаемые в разложении градиента по деформациям, квадратичные по деформациям, дадут комбинационные частоты  $\omega_1 \pm \omega_2$  в спектре колебаний градиента. Если  $\omega_1 \pm \omega_2 = \omega_{\text{ЯМР}}$ , то становятся возможными переходы между ядерными спиновыми уровнями энергии. Расчет можно провести точно так же, как и для механизма Кронига – Ван Флека. Результат получится тот же, что и для некрамерсовых ионов, только вместо  $|V|^2$  (квадрата матричного элемента кристаллического поля) в конечной формуле необходимо использовать квадрат энергии взаимодействия квадрупольного момента с градиентом кристаллического поля. Оценить скорость ядерной релаксации можно, предположив, что поле создается зарядом, равным заряду электрона, расположенного на расстоянии  $a$  от ядра, где  $a$  – характерное для кристалла расстояние между атомами.

Поскольку величина напряженности  $E = e/a^2$ , то  $|\text{grad } E| \sim e/a^3$ . Энергия взаимодействия квадрупольного момента с этим градиентом  $V = eQ \cdot e/a^3$ . Характерное значение  $Q = 10^{-25} \text{ см}^2$  ( $Q = 0.5 \cdot 10^{-27} \text{ см}^2$  для лития-7,  $Q = 5.9 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$  для лютеция-175,  $Q = 1.5 \cdot 10^{-25}$  для меди-63). Если  $a = 2 \text{ \AA} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ , то  $V = 2.88 \cdot 10^{-21} \text{ эрг} = 2.7 \cdot 10^6 \cdot \hbar \text{ эрг}$ .

Для скорости релаксации некрамерсовых ионов для прямых процессов в приближении высоких температур  $kT \gg \hbar\omega$  (а для ядер это приближение справедливо вплоть до 1 милликельвина) получали (раздел 2.2.4):

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2\pi\hbar\rho\nu^5} \cdot |V|^2 \omega^2 \frac{2kT}{\hbar}.$$

Подставляя сюда значения  $\rho = 4 \text{ г/см}^3$ ,  $v = 3 \cdot 10^5 \text{ см/с}$ ,  $T = 300 \text{ К}$ ,  $|V|^2 = (2.7 \cdot 10^6)^2 \cdot \hbar^2$ ,  $\omega = 2\pi \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ , получим  $1/T_1 = 10^{-13} \text{ с}^{-1}$ . Процесс совершенно неэффективен!

Для процессов Рамана 1-го порядка (некрамерсовы ионы) при высоких температурах ( $kT \gg \hbar\omega_D$ ) получали:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{9}{4\pi^3 \rho^2 v^{10}} \cdot V^2 \cdot \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^7 \cdot \frac{1}{5} \cdot \left(\frac{\hbar\omega_D}{kT}\right)^5, \text{ или } \frac{1}{T_1} = \frac{9}{4\pi^3 \rho^2 v^{10}} \cdot \left(\frac{V}{\hbar}\right)^2 \cdot \frac{1}{5} \cdot \omega_D^5 \cdot k^2 T^2.$$

Подставляя сюда  $\omega_D = 2\pi \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$  и остальное, как прежде, получим  $1/T_1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ , что всего раз в 10 – 100 медленнее, чем наблюдается для таких ядер, как  $^{23}\text{Na}$  и  $^{79,81}\text{Br}$  в кристаллах типа NaBr. Возникает сомнение, возможно ли наблюдение квадрупольной релаксации, не объясняется ли релаксация в чистых диэлектрических кристаллах для ядер, обладающих квадрупольным моментом, каким-либо другим механизмом. Доказательств существования квадрупольной релаксации к настоящему времени накопилось много, мы рассмотрим только три из них.

1. Отношение скоростей ядерной квадрупольной релаксации для изотопов с одинаковыми спинами (например,  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$ , у обоих  $I = 3/2$ ) должно равняться квадрату отношения квадрупольных моментов. Если спины не одинаковы (например, для сурьмы  $^{121}\text{Sb}$ :  $^{121}\text{I} = 5/2$ ;  $^{123}\text{Sb}$ :  $^{123}\text{I} = 3/2$ ), то

$$\frac{(1/T_1)_{uz.1}}{(1/T_1)_{uz.2}} = \left(\frac{Q_{uz.1}}{Q_{uz.2}}\right)^2 \cdot \frac{f(uz.1)}{f(uz.2)}, \text{ где } f = \frac{2I + 3}{I^2(2I - 1)}.$$

Такое отношение действительно наблюдается в экспериментах, например, для сурьмы в кристалле AlSb и других.

2. Гамильтониан ядра, обладающего квадрупольным моментом, в магнитном поле  $H$  выглядит так ( $z \parallel H$ , градиент электрического поля аксиальной симметрии):

$$\hat{H} = -\gamma\hbar H I_z + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \cdot \left\{ \frac{1}{2} \cdot (3\cos^2 \Theta - 1) \cdot (3I_z^2 - I(I+1)) + \right. \\ \left. + \frac{3}{2} \cdot \sin \Theta \cdot \cos \Theta \cdot [I_z(I_+ + I_-) + (I_+ + I_-)I_z] + \frac{3}{4} \cdot \sin^2 \Theta \cdot (I_+^2 + I_-^2) \right\}.$$

Здесь  $eq$  – градиент электрического поля,  $eq = V_{zz}$ , первое слагаемое – зеемановская энергия ядра, остальное – энергия взаимодействия квадрупольного момента ядра с градиентом напряженности электрического поля кристалла. Первый член квадрупольного взаимодействия имеет матричные элементы между уровнями с  $\Delta m_I = 0$ , второй – с  $\Delta m = \pm 1$ , третий – с  $\Delta m = \pm 2$ .

Видно, что квадрупольный вклад может обеспечить переходы с  $\Delta m = \pm 2$ , в отличие от магнитных переходов с  $\Delta m = \pm 1$ . Кроме того, зеемановские уровни энергии ядра с квадрупольным моментом в кристаллическом поле низкой симметрии неэквидистантны (есть начальное расщепление), т.е. наблюдается расщепление линии ЯМР, появляются квадрупольные сателлиты (если зеемановская энергия значительно больше квадрупольной). Например, для ядер с  $I = 3/2$  ( $^{23}\text{Na}$ ,  $^{63,65}\text{Cu}$  и т.д.) появляется центральная линия, соответствующая переходу  $m_I = +1/2 \Leftrightarrow -1/2$ , и два сателлита (переходы  $+3/2 \Leftrightarrow +1/2$  и  $-1/2 \Leftrightarrow -3/2$ ).

Можно показать, что если населенности уровней могут выравниваться только за счет магнитных переходов с  $\Delta m = \pm 1$ , то насыщение любой из трех линий не может повлиять на интенсивность двух других. Если же возможна квадрупольная релаксация (переходы и с  $\Delta m = \pm 1$ , и с  $\Delta m = \pm 2$ ), то насыщение одного сателлита должно приводить к уменьшению интенсивности другого сателлита и к увеличению интенсивности центрального перехода. Если насыщается центральный переход, должны увеличиваться интенсивности сателлитов. Именно это часто и наблюдается в опытах. Подробнее этот вопрос рассмотрен ниже.

3. Для процессов Рамана 1-го порядка (некрамерсовы ионы) при низких температурах ( $kT \ll \hbar\omega_D$ ) получали  $1/T_1 \sim T^7$ . Следовательно, если квадрупольная релаксация существует, то зависимость  $1/T_1 \sim T^2$ , наблюдаемая при высоких температурах, должна переходить в  $1/T_1 \sim T^7$  при низких. Именно такие зави-

симости и наблюдаются, например, для ядер меди в закиси меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  и ядер хлора в бертолетовой соли  $\text{KClO}_3$ . Примерно до 100 К скорость релаксации изменяется как квадрат температуры, в интервале 80 – 20 К переходит на  $T^7$ . Наблюдать эти зависимости трудно, т.к. при низких температурах времена релаксации становятся очень длинными, и их трудно измерять.

Рассмотрим доказательство 2 подробнее.

Пусть  $I = 3/2$ , зеемановское расщепление значительно больше квадрупольного (уровни почти эквидистантны, но сателлиты тем не менее хорошо отделены от центральной линии).

1). Пусть релаксация происходит только под действием переменного магнитного поля (чисто магнитная), квадрупольная часть гамильтониана не участвует, есть только магнитные переходы с  $\Delta m = \pm 1$ , релаксационные переходы с  $\Delta m = \pm 2$  отсутствуют, насыщается сателлит  $-1/2 \Leftrightarrow -3/2$ . Введем  $n'_{3/2} = n_{3/2} - (n_{3/2})_0$  – отклонение от равновесной населенности.

(\*) Очевидно, что  $n'_{3/2} + n'_{1/2} + n'_{-1/2} + n'_{-3/2} = 0$  (действительно,  $[n_{3/2} - (n_{3/2})_0] + [n_{1/2} - (n_{1/2})_0] + \dots = n_{3/2} + n_{1/2} + \dots - [(n_{3/2})_0 + (n_{1/2})_0 + \dots] = N - N = 0$ ).

коростные уравнения:

$$dn'_{3/2}/dt = W_1 \cdot n'_{1/2} - W_1 \cdot n'_{3/2} ;$$

$$dn'_{1/2}/dt = W_1 \cdot n'_{3/2} + W_2 \cdot n'_{-1/2} - W_1 \cdot n'_{1/2} - W_2 \cdot n'_{1/2} .$$

Здесь  $W_1$  – вероятность перехода  $3/2 \Leftrightarrow 1/2$ ,  $W_2$  – вероятность перехода  $1/2 \Leftrightarrow -1/2$ .

В стационарном состоянии ( $d/dt = 0$ ) из первого уравнения следует, что  $n'_{1/2} = n'_{3/2}$ , тогда из второго уравнения  $n'_{-1/2} = n'_{1/2}$ , т.е. отклонение населенностей уровней  $1/2$  и  $3/2$ , уровней  $1/2$  и  $-1/2$  одинаковы, и, следовательно, разности населенностей  $n_{1/2} - n_{-1/2}$  и  $n_{3/2} - n_{1/2}$  такие же, как и в равновесии (как и  $(n_{1/2})_0 - (n_{-1/2})_0, \dots$ ). Следовательно, интенсивность сателлита  $3/2 \Leftrightarrow 1/2$  и центральной линии  $1/2 \Leftrightarrow -1/2$  не изменяются при насыщении второго сателлита.



Если насыщается центральный переход, первое уравнение остается в силе, и в стационарном режиме  $n'_{1/2} = n'_{3/2}$ , т.е. интенсивность спутников не изменяется.

2). Пусть теперь релаксация чисто квадрупольная, происходит за счет квадрупольной части гамильтониана, возможны релаксационные переходы и с  $\Delta m = \pm 1$ , и с  $\Delta m = \pm 2$ .

Насыщаем переход  $-1/2 \Leftrightarrow -3/2$ . Скоростные уравнения:

$$dn'_{3/2}/dt = -W_1 \cdot (n'_{3/2} - n'_{1/2}) - W_2 \cdot (n'_{3/2} - n'_{-1/2});$$

$$dn'_{1/2}/dt = -W_1 \cdot (n'_{1/2} - n'_{3/2}) - W_2 \cdot (n'_{1/2} - n'_{-3/2});$$

$$dn'_{-1/2}/dt = -W_1 \cdot (n'_{-1/2} - n'_{-3/2}) - W_2 \cdot (n'_{-1/2} - n'_{3/2}) - V \cdot (n'_{-1/2} - n'_{-3/2});$$

$$dn'_{-3/2}/dt = -W_1 \cdot (n'_{-3/2} - n'_{-1/2}) - W_2 \cdot (n'_{-3/2} - n'_{1/2}) - V \cdot (n'_{-3/2} - n'_{-1/2}).$$

Здесь  $W_1$  – вероятность переходов с  $\Delta m = 1$ ,  $W_2$  – с  $\Delta m = 2$ ,  $V$  – под действием РЧ поля. Вероятность переходов  $1/2 \Leftrightarrow -1/2$  под действием части  $I_z I_+ + I_+ I_z$  квадрупольного гамильтониана равна нулю ( $\langle 1/2 || -1/2 \rangle = 0$ ), поэтому  $W_1 \cdot (n'_{1/2} - n'_{-1/2})$  в уравнения не входит.

Обозначим  $W_2/W_1 = x$ .

Поскольку уровни почти эквидистантны, а расщепления малы по сравнению с тепловой энергией (зависимость населенности от энергии линейна), разности населенностей между любыми соседними уровнями одинаковы (обозначим их  $\lambda$ ):

$$(n_{3/2})_0 - (n_{1/2})_0 = (n_{1/2})_0 - (n_{-1/2})_0 = (n_{-1/2})_0 - (n_{-3/2})_0 = \lambda.$$

Сложим первые два уравнения (при условии, что  $d/dt = 0$ , т.е. в стационарном режиме), получим:

$$n'_{3/2} + n'_{1/2} = n'_{-1/2} + n'_{-3/2},$$

или, с учетом соотношения (\*) (предыдущая страница),  $n'_{3/2} + n'_{1/2} = 0$ .

При полном насыщении перехода  $-3/2 \Leftrightarrow -1/2$  (т.е. при  $V \rightarrow \infty$ ) получим  $n_{-3/2} = n_{-1/2}$ , или

$$n'_{-3/2} - n'_{-1/2} = (n_{-3/2} - (n_{-3/2})_0) - (n_{-1/2} - (n_{-1/2})_0) = (n_{-1/2})_0 - (n_{-3/2})_0 = \lambda,$$

$$\text{или } n'_{-3/2} - n'_{-1/2} = \lambda.$$

Из первого уравнения  $-W_1 \cdot (n'_{3/2} - n'_{1/2}) - W_2 \cdot (n'_{3/2} - n'_{-1/2}) = 0$ , или

$$n'_{-1/2} = ((1+x) \cdot n'_{3/2} - n'_{1/2})/x.$$

Из второго уравнения  $-W_1 \cdot (n'_{1/2} - n'_{3/2}) - W_2 \cdot (n'_{1/2} - n'_{-3/2}) = 0$ , или

$$n'_{-3/2} = ((1+x) \cdot n'_{1/2} - n'_{3/2})/x.$$

$$n'_{-3/2} - n'_{-1/2} = \lambda = ((1+x) \cdot n'_{1/2} - n'_{3/2} - (1+x) \cdot n'_{3/2} + n'_{1/2})/x;$$

$$\lambda = ((2+x) \cdot n'_{1/2} - (2+x) \cdot n'_{3/2})/x$$

откуда  $n'_{3/2} - n'_{1/2} = -\lambda x/(2+x)$ ;  $n_{3/2} - n_{1/2} - (n_{3/2})_0 + (n_{1/2})_0 = -\lambda x/(2+x)$ ;

или  $n_{3/2} - n_{1/2} = -\lambda x/(2+x) + \lambda = 2\lambda/(2+x)$ , или  $n_{3/2} - n_{1/2} = 2[(n_{3/2})_0 - (n_{1/2})_0]/(2+x)$

Аналогично находим  $n_{1/2} - n_{-1/2} = \{3/2 + x/[2(2+x)]\} \cdot [(n_{1/2})_0 - (n_{-1/2})_0]$

Отсюда следует, что при насыщении сателлита  $-3/2 \Leftrightarrow -1/2$  интенсивность второго сателлита уменьшается в  $(2+x)/2$  раз (в 1.5 раза при  $x = 1$ ), а интенсивность центральной линии увеличивается в  $3/2 + x/[2(2+x)]$  раз (в 1.67 раза).

Если насыщать центральную линию, то побочные линии увеличиваются в  $(1 + 2x)/(1 + x)$  раз (в 1.5 раза при  $x = 1$ ).

Таким образом, квадрупольная релаксация существует, но экспериментально наблюдаемые скорости релаксации больше скоростей, оцениваемых теоретически. Расхождения чаще всего связывают с неточностью оценки градиента электрического поля на ядре в модели точечных зарядов. Внешние, окружающие заряды искажают электронную оболочку иона, которому принадлежит квадрупольное ядро, увеличивая градиент на ядре в  $(1 + \gamma)$  раз ( $\gamma$  – фактор анти-экранирования, или фактор Штернхаймера). Величина  $\gamma$  может достигать 100 для тяжелых ядер. Соответственно вычисленная скорость квадрупольной релаксации должна быть увеличена в  $(1 + \gamma)^2$  раз. Еще больше увеличить градиент электрического поля на ядре может учет ковалентности связи между атомами,

даже в ионных кристаллах. Даже небольшая примесь ковалентности в ионных кристаллах приводит к заметному увеличению градиента электрического поля на ядре.

### **3.2. Ядерная спин-решеточная релаксация в кристаллах с парамагнитными центрами**

При низких температурах (а чаще всего и при комнатной) наблюдаемые времена релаксации оказываются значительно короче, чем предсказываемые квадрупольным механизмом. Особенно непонятно, почему достаточно быстрая релаксация наблюдается для ядер со спином  $1/2$ , вообще не обладающих квадрупольным моментом. В этих случаях единственной возможностью объяснить релаксацию является предположение, что даже в самых чистых кристаллах содержатся парамагнитные примеси. Ядра релаксируют, взаимодействуя с их электронными спинами, которые в свою очередь релаксируют в решетку по одному из рассмотренных ранее механизмов. Во многих случаях следует говорить о совместной электронно-ядерной релаксации, а не о ступенчатой релаксации ядра-электроны-решетка.

#### **3.2.1. Модель случайного поля**

Если диамагнитный ион с парамагнитным ядром расположен недалеко от парамагнитного иона, то между ними возникает взаимодействие, которое в общем виде можно записать как

$$\hat{H}_{SI} = \vec{S} \cdot \vec{a} \cdot I.$$

Переходы между ядерными уровнями, т.е. ядерная релаксация, могут быть вызваны флуктуациями магнитного поля, создаваемого электронным спином на ядре. Эти флуктуации могут возникнуть за счет изменения  $\vec{a} = \vec{a}(t)$ , например вследствие изменения расстояния электрон-ядро (релаксация 1-го типа),

либо за счет изменения во времени вектора спина  $\bar{S} = \bar{S}(t)$ , например за счет изменения во времени ориентации спина  $S$  вследствие электронной релаксации.

В любом случае электронно-ядерное взаимодействие можно представить так:  $\hat{H}_{SI} = -\gamma_I \hbar \cdot H_e \cdot I$ , где  $H_e = H_e(t)$  – магнитное поле, создаваемое электронным спином на ядре.

Спектральная плотность флуктуирующего поля, создаваемого электронным спином на ядре:

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle H_e(t) \cdot H_e(t - \tau) \rangle \exp(-i\omega\tau) d\tau,$$

где  $H_e(t) \cdot H_e(t - \tau)$  – корреляционная функция флуктуаций,  $\langle \dots \rangle$  – среднее при данной температуре.

Если ион и ядро расположены достаточно далеко друг от друга, так что плотность электронной волновой функции на ядре равна нулю, то взаимодействие электрон – ядро чисто дипольное (взаимодействие двух диполей):

$$\hat{H}_{SI} = \frac{\gamma_S \gamma_I \hbar^2}{r_{ij}^3} \left( I_i S_j - 3 \frac{(I_i \cdot r_{ij}) \cdot (S_j \cdot r_{ij})}{r_{ij}^2} \right).$$

Если расписать  $\hat{H}_{SI}$  в системе координат, где ось  $z \parallel H_0$  (внешнему полю), ввести углы  $\Theta$  и  $\phi$ , задающие направление вектора  $\mathbf{r}$ , соединяющего ядро и электрон, то получится:

$$\hat{H}_{SI} = \hat{A} + \hat{B} + \hat{C} + \hat{D} + \hat{E} + \hat{F}, \quad \text{где } \hat{A} \sim S_z I_z; \hat{B} \sim (S_+ I_- + S_- I_+); \hat{C} \sim (S_z I_+ + S_+ I_z); \\ \hat{D} \sim (S_z I_- + S_- I_z); \hat{E} \sim S_+ I_+; \hat{F} \sim S_- I_-.$$

Будем считать, что расстояние между ядром и электроном фиксировано, и флуктуирующее поле на ларморовой частоте ядер возникает за счет быстрой электронной релаксации. Если концентрация парамагнитных центров (ПЦ) мала, то время поперечной релаксации электронных спинов велико ( $1/T_{2e} \approx \Delta\omega_{эл}$  – ширине линии ЭПР, вернее, ее однородной части), и тогда флуктуации поля, имеющие некоторую спектральную плотность на частоте ЯМР, создаются релаксацией продольной намагниченности электронных спинов, т.е.  $S_z$ , а временем корреляции служит время спин-решеточной релаксации электронов  $T_{1e}$ . В

гамильтониане диполь-дипольного взаимодействия нас, следовательно, интересуют слагаемые, содержащие  $S_z$ , и операторы, которые могут вызвать переворот спина ядра, т.е. члены  $\hat{C}$  и  $\hat{D}$ .

$$\hat{C} = -\frac{3}{2}\gamma_I\gamma_S\hbar^2 \cdot r^{-3} \sin \Theta \cdot \cos \Theta \cdot e^{i\varphi} (S_z I_+ + S_+ I_z)$$

$$\hat{D} = \hat{C}^*.$$

Здесь  $\Theta$  – угол между направлением магнитного поля и радиус-вектором, соединяющим ядро и электрон. Второе слагаемое нам не нужно, т.к. оно не может вызвать ядерных переходов и, кроме того, “переворачивает” спин электрона.

Расчеты показывают, что

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{1n}} &= \gamma_I^2 \hbar^2 \int_{-\infty}^{\infty} \langle H_e(t) \cdot H_e(t-\tau) \rangle \exp(-i\omega_I \tau) d\tau = \\ &= \frac{9}{2} \gamma_S^2 \gamma_I^2 \hbar^2 \cdot r^{-6} \sin^2 \Theta \cdot \cos^2 \Theta \cdot \text{Re} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} \langle S_z(0) S_z(\tau) \rangle \exp(-i\omega_I \tau) d\tau \right]; \\ \langle S_z(0) S_z(\tau) \rangle &= \frac{1}{3} S(S+1) \cdot \exp\left(-\frac{|\tau|}{T_{1e}}\right); \\ \text{Re} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{|\tau|}{T_{1e}}\right) \cdot \exp(-i\omega_I \tau) d\tau &= 2 \text{Re} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\tau}{T_{1e}}\right) \cdot \exp(-i\omega_I \tau) d\tau = \\ &= 2 \text{Re} \frac{1}{1/T_{1e} + i\omega_I} \cdot \int_0^{\infty} e^{-x} dx = \\ &= -\text{Re} \frac{2T_{1e}}{1 + i\omega_I T_{1e}} \cdot e^{-x} \Big|_0^{\infty} = \text{Re} \frac{2T_{1e}}{1 + i\omega_I T_{1e}} = \frac{2T_{1e}}{1 + \omega_I^2 T_{1e}^2}; \\ \frac{1}{T_{1n}} &= 3\gamma_S^2 \gamma_I^2 \hbar^2 \cdot r^{-6} \sin^2 \Theta \cdot \cos^2 \Theta \cdot S(S+1) \cdot \frac{T_{1e}}{1 + \omega_I^2 T_{1e}^2}. \end{aligned}$$

Чаще всего выполняется условие  $\omega_I T_{1e} \gg 1$ , поэтому  $\frac{T_{1e}}{1 + \omega_I^2 T_{1e}^2} = \frac{1}{\omega_I^2 T_{1e}}$ . То-

гда, если отвлечься от  $\sin^2 \Theta \cdot \cos^2 \Theta$ , т.е. от ориентационной зависимости  $T_{1n}$ , можно написать:

$$\frac{1}{T_{1n}} = \frac{\gamma_S^2 \hbar^2 \cdot S(S+1)}{r^6} \cdot \frac{\gamma_I^2}{\omega_I^2} \cdot \frac{1}{T_{1e}} = H_{loc}^2 \cdot \frac{\gamma_I^2}{\gamma_I^2 \cdot H_0^2} \cdot \frac{1}{T_{1e}} = \left( \frac{H_{loc}}{H_0} \right)^2 \cdot \frac{1}{T_{1e}},$$

где  $H_{loc}$  – локальное поле, создаваемое электронным спином на ядре.

$\frac{1}{T_{1e}} \sim \text{cth}\left(\frac{\hbar\omega_e}{2kT}\right)$  для прямых процессов, при  $T \rightarrow 0$   $\text{cth}(\dots) \rightarrow 1$ , т.е. полу-

чившийся результат свидетельствует о том, что при низких температурах скорость ядерной релаксации через парамагнитные примеси стремится к постоянной величине. Опыт показывает, что это не так: при понижении температуры скорость ядерной релаксации убывает, стремясь к нулю при  $T \rightarrow 0$ . Как устраняется это противоречие – в следующем разделе.

### 3.2.2. Подход, основанный на анализе системы из двух спинов, $S = 1/2, I = 1/2$

Рассмотрим пару невзаимодействующих электронного и ядерного спинов  $S = 1/2, I = 1/2$ , помещенную в поле  $H$ . Гамильтониан системы ( $H \parallel z$ ):

$$\hat{H} = -\gamma_S \hbar \cdot H \cdot S_z - \gamma_I \hbar \cdot H \cdot I_z.$$

Система имеет четыре уровня энергии:

$m_S, m_I$

$$|++\rangle, E_a = -\hbar\omega_e/2 - \hbar\omega_n/2; \quad | - + \rangle, E_c = +\hbar\omega_e/2 - \hbar\omega_n/2;$$

$$|+-\rangle, E_b = -\hbar\omega_e/2 + \hbar\omega_n/2; \quad |--\rangle, E_d = +\hbar\omega_e/2 + \hbar\omega_n/2.$$

Каждое состояние – “чистое”, возможны только переходы  $|++\rangle \Leftrightarrow | - + \rangle$ ,  $|+-\rangle \Leftrightarrow |--\rangle$  с энергией  $\hbar\omega_e$ .

Включим диполь-дипольное взаимодействие (члены  $\hat{C}$  и  $\hat{D} \sim S_z I_+, S_z I_-$ ), они смешают состояния. Вместо состояния  $|++\rangle$  получим состояние  $|a\rangle = p|++\rangle + q|+-\rangle$ , где

$$q = \frac{\langle ++ | \hat{C} | +- \rangle}{E_a - E_b} = -\frac{3}{2} \gamma_S \gamma_I \hbar^2 r^{-3} \sin \Theta \cdot \cos \Theta \cdot \exp(i\varphi) \cdot \frac{\langle ++ | S_z I_+ | +- \rangle}{-\hbar\omega_n};$$

$$\langle ++ | S_z I_+ | +- \rangle = \langle \frac{1}{2} | S_z | \frac{1}{2} \rangle \cdot \langle \frac{1}{2} | I_+ | -\frac{1}{2} \rangle = \frac{1}{2},$$

$$\text{т.е. } q = \frac{3}{4} \gamma_S \gamma_I \hbar r^{-3} \sin \Theta \cdot \cos \Theta \cdot \exp(i\varphi) \cdot \omega_n^{-1}.$$

Здесь  $p$  введено для соблюдения нормировки:  $p^2 + qq^* = 1$ ,  $p = \sqrt{1 - qq^*}$ . Модуль  $|q|$  представляет собой отношение энергии диполь-дипольного взаимодействия ядра и электрона к зеемановской энергии ядра. Если ширина линии ЯМР, обусловленная разбросом локальных полей от электронов, не очень велика по сравнению с частотой ЯМР ( $\Delta\omega_n \ll \omega_n$ ), то  $|q| \ll 1$ ,  $p \approx 1$ .

Итак, получим четыре уровня, энергия которых приведена ранее (диполь-дипольные взаимодействия почти не изменяют энергию), а волновые функции уровней таковы:

$$\begin{aligned} |a\rangle &= p|++\rangle + q|+-\rangle; & |b\rangle &= p|+-\rangle - q^*|++\rangle; \\ |c\rangle &= p|--\rangle - q|--\rangle; & |d\rangle &= p|--\rangle + q^*|+-\rangle. \end{aligned}$$

Знак перед  $q$  определяется знаком множителя  $\langle |S_z| \rangle / (E_{\text{нач}} - E_{\text{конечн}})$ . Использование  $q$  или  $q^*$  определяется оператором, используемым при вычислении  $q$  ( $\hat{C}$  или  $\hat{D} = \hat{C}^*$ ).

$$|a\rangle: \langle |S_z| \rangle = +1/2; \quad (E_{\text{нач}} - E_{\text{конечн}}) = -\hbar\omega_n; \quad \hat{C}$$

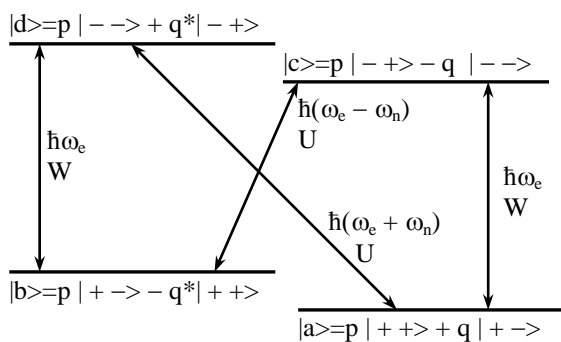
$$|b\rangle: \langle |S_z| \rangle = +1/2; \quad (E_{\text{нач}} - E_{\text{конечн}}) = +\hbar\omega_n; \quad \hat{D}$$

$$|c\rangle: \langle |S_z| \rangle = -1/2; \quad (E_{\text{нач}} - E_{\text{конечн}}) = -\hbar\omega_n; \quad \hat{C}$$

$$|d\rangle: \langle |S_z| \rangle = -1/2; \quad (E_{\text{нач}} - E_{\text{конечн}}) = +\hbar\omega_n; \quad \hat{D}$$

Включим электрон-фононное взаимодействие (взаимодействие электронного спина с решеткой). Будут иметь место переходы:

$|c\rangle \rightarrow |a\rangle$  с вероятностью  $W$ ;



$|a\rangle \rightarrow |c\rangle$  с вероятностью  $\lambda W$ ;

$|d\rangle \rightarrow |b\rangle$  с вероятностью  $W$ ;

$|b\rangle \rightarrow |d\rangle$  с вероятностью  $\lambda W$ ;

$|d\rangle \rightarrow |a\rangle$  с вероятностью  $U$ ;

$|a\rangle \rightarrow |d\rangle$  с вероятностью  $\lambda' U$ ;

$|c\rangle \rightarrow |b\rangle$  с вероятностью  $U$ ;

$|b\rangle \rightarrow |c\rangle$  с вероятностью  $\lambda'' U$ ,

где  $\lambda = \exp(-\hbar\omega_e/kT)$ ;  $\lambda' = \exp(-\hbar(\omega_e + \omega_n) /$

$kT) \approx \exp(-\hbar\omega_e/kT) = \lambda$ ;  $\lambda'' = \exp(-\hbar(\omega_e - \omega_n) / kT) \approx \exp(-\hbar\omega_e/kT) = \lambda$ ;

Попробуем найти связь между  $W$  и  $U$ . Между электронными уровнями за счет операторов электронного спина возможны переходы с  $\Delta m_S = 1$ ,  $\Delta m_I = 0$ .

Переход  $|c\rangle \rightarrow |a\rangle$ :  $W \sim |\langle c | S_- | a \rangle|^2 = |p^2 - q^2|^2 \approx p^4 \approx 1$ .

Переход  $|d\rangle \rightarrow |a\rangle$ :  $U \sim |\langle d | S_- | a \rangle|^2 = |pq^* + pq|^2 \approx 4p^2q^2 \approx 4q^2$ , т.е.  $U \approx 4|q|^2W$ .

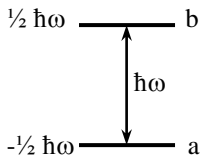
Введем населенности уровней  $a, b, c, d$  так, чтобы  $a + b + c + d = 1$ .

Введем понятие электронной и ядерной поляризации. Поляризация для двухуровневой системы:

$$P = \frac{a - b}{a + b} = \frac{\exp(-E_a/kT) - \exp(-E_b/kT)}{\exp(-E_a/kT) + \exp(-E_b/kT)} = \frac{\exp(\hbar\omega/2kT) - \exp(-\hbar\omega/2kT)}{\exp(\hbar\omega/2kT) + \exp(-\hbar\omega/2kT)} =$$

$$= th(\hbar\omega/2kT) = \frac{1 - \exp(-\hbar\omega/kT)}{1 + \exp(-\hbar\omega/kT)} = \frac{1 - \lambda}{1 + \lambda}.$$

Если  $a + b = 1$ , то  $P = a - b$ . Если  $a = b$ , то  $P = 0$ . Если  $b = 0$ , то  $P = a = 1$ .



Вернемся к нашей системе.

Поляризация электронов:  $P_e = (a + b) - (c + d)$ .

Поляризация ядер:  $P_n = (a + c) - (b + d)$ .

Попробуем найти  $a, b, c, d$ , используя тот факт, что  $a + b + c + d = 1$ , и поскольку  $W_{ac} = W_{bd}$ ,  $W_{ca} = W_{db}$ , то отношение населенностей  $a/c = b/d$ . Это отношение не может быть нарушено ВЧ полем, которое обязательно в одинаковой мере воздействует на оба перехода  $|a\rangle \leftrightarrow |c\rangle$  и  $|b\rangle \leftrightarrow |d\rangle$ . Итак, четвертым уравнением будет уравнение  $ad = bc$ .

Составим разности  $1 \pm P_e$  и  $1 \pm P_n$ , представляя 1 как  $a + b + c + d$ .

$$\begin{aligned} 1 + P_e &= a + b + c + d + (a + b) - (c + d) = 2(a + b); & a + b &= \frac{1}{2}(1 + P_e); \\ 1 - P_e &= a + b + c + d - (a + b) + (c + d) = 2(c + d); & c + d &= \frac{1}{2}(1 - P_e); \\ 1 + P_n &= a + b + c + d + (a + c) - (b + d) = 2(a + c); & a + c &= \frac{1}{2}(1 + P_n); \\ 1 - P_n &= a + b + c + d - (a + c) + (b + d) = 2(b + d); & b + d &= \frac{1}{2}(1 - P_n). \end{aligned}$$

Составим произведения:

$$(a + b)(a + c) = \frac{1}{4}(1 + P_e)(1 + P_n);$$

$$(a + b)(b + d) = \frac{1}{4}(1 + P_e)(1 - P_n);$$



$$(c + d)(a + c) = \frac{1}{4} (1 - P_e)(1 + P_n);$$

$$(c + d)(b + d) = \frac{1}{4} (1 - P_e)(1 - P_n).$$

$(a + b)(a + c) = a^2 + ac + ab + bc$ . Вспомним, что  $ad = bc$ . Тогда  $(a + b)(a + c) = a^2 + ac + ab + ad = a(a + c + b + d) = a$ . Таким образом,

$$a = \frac{1}{4} (1 + P_e)(1 + P_n); \quad b = \frac{1}{4} (1 + P_e)(1 - P_n);$$

$$c = \frac{1}{4} (1 - P_e)(1 + P_n); \quad d = \frac{1}{4} (1 - P_e)(1 - P_n).$$

Попробуем с помощью полученных населенностей составить кинетические уравнения для ядерной и электронной поляризации. Если поляризацию отклонить от равновесной, то возвращение ее к равновесию будет описываться уравнением  $\frac{dP}{dt} = -\frac{P - P_0}{T_1}$ , где  $P_0$  – равновесная поляризация,  $1/T_1$  – скорость релаксации.

Равновесная ядерная поляризация  $P_{n0} = \text{th}(\hbar\omega_n/2kT)$  начинает отличаться от нуля только при очень низких температурах ( $\sim 1$  мК), поэтому будем считать, что при температурах  $\sim 1$  К равновесная ядерная поляризация равна нулю. Равновесная электронная поляризация при  $T \sim 1$  К заметно отличается от нуля. Обозначим ее через  $P_0$ .

Таким образом,  $P_e$  и  $P_n$  должны описываться уравнениями:

$$\frac{dP_e}{dt} = -\frac{P_e - P_0}{T_{1e}}; \quad \frac{dP_n}{dt} = -\frac{P_n}{T_{1n}}.$$

Начнем с составления кинетических уравнений для населенностей:

$$\frac{da}{dt} = \dot{a} = -a \cdot W_{ac} - a \cdot W_{ad} + c \cdot W_{ca} + d \cdot W_{da}, \quad \text{или}$$

$$\dot{a} = -a \cdot \lambda W - a \cdot \lambda U + c \cdot W + d \cdot U;$$

$$\dot{b} = -b \cdot \lambda W - b \cdot \lambda U + c \cdot U + d \cdot W;$$

$$\dot{c} = -c \cdot W - c \cdot U + a \cdot \lambda W + b \cdot \lambda U;$$

$$\dot{d} = -d \cdot W - d \cdot U + b \cdot \lambda W + a \cdot \lambda U;$$

$$\begin{aligned}\dot{P}_e &= (\dot{a} + \dot{b}) - (\dot{c} + \dot{d}) = -\lambda W(a + b) - \lambda U(a + b) + W(c + d) + U(c + d) + U(c + d) + \\ &+ U(c + d) - \lambda W(a + b) - \lambda U(a + b) = 2W[(c + d) - \lambda(a + b)] + 2U[(c + d) - \lambda(a + b)] = \\ &= 2(W + U)[(c + d) - \lambda(a + b)].\end{aligned}$$

Используя  $(a + b)$  и  $(c + d)$ , найденные на предыдущей странице, получим:

$$\begin{aligned}\dot{P}_e &= -(W + U)[\lambda(1 + P_e) - (1 - P_e)] = -(W + U)[\lambda + \lambda P_e - 1 + P_e] = \\ &= -(W + U)[P_e(1 + \lambda) + (1 - \lambda)] = -(W + U)(1 + \lambda) \left[ P_e - \frac{1 - \lambda}{1 + \lambda} \right] = \\ &= -(W + U)(1 + \lambda)[P_e - P_0].\end{aligned}$$

Отсюда следует, что  $1/T_{1e} = (W + U)(1 + \lambda) \approx (1 + \lambda) \cdot W$ .

Точно так же для ядерной поляризации получим:

$$\begin{aligned}\dot{P}_n &= (\dot{a} + \dot{c}) - (\dot{b} + \dot{d}) = \lambda U(b - a) + U(d - c) - [-\lambda U(b - a) - U(d - c)] = \\ &= -2U[(c - d) + \lambda(a - b)] = -U[P_n(1 - P_e) + \lambda P_n(1 + P_e)] = -UP_n[1 - P_e + \lambda + \lambda P_e] = \\ &= -UP_n[1 + \lambda - P_e(1 - \lambda)] = -U(1 + \lambda) \left[ 1 - P_e \frac{1 - \lambda}{1 + \lambda} \right] P_n = \\ &= -U(1 + \lambda)[1 - P_e P_0] P_n \approx -U(1 + \lambda)[1 - P_0^2] P_n.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Получается, что } 1/T_{1n} &= U(1 + \lambda)(1 - P_0^2) = 4|q|^2 W(1 + \lambda)(1 - P_0^2) = \\ &= 4|q|^2(1 - P_0^2)/T_{1e}.\end{aligned}$$

Подставив  $|q|^2$ , получим:

$$\frac{1}{T_{1n}} = \frac{9}{4} \cdot \gamma_I^2 \cdot \gamma_S^2 \cdot \hbar^2 \cdot r^{-6} \cdot \sin^2 \Theta \cdot \cos^2 \Theta \cdot \omega_n^{-2} \cdot (1 - P_0^2) \cdot \frac{1}{T_{1e}}.$$

Получается то же самое, что и в подходе случайного поля (за исключением множителя  $S(S + 1)$  и  $(1 - P_0^2)$ ) в предположении, что  $\omega_n T_{1e} \gg 1$ .  $3S(S + 1) = 9/4$  при  $S = 1/2$ .

Важная особенность полученной формулы – зависимость от электронной поляризации:  $1/T_{1n} \sim 1 - \text{th}^2(\hbar \omega_e / 2kT)$ . При  $T \rightarrow 0$   $\text{th}^2 \rightarrow 1$  и  $1/T_{1n} \rightarrow 0$ . Это согласуется с физической картиной: при понижении температуры электронные спины сваливаются на нижний уровень (“вымораживаются”), в результате перестают переворачиваться и не могут способствовать ядерной релаксации.

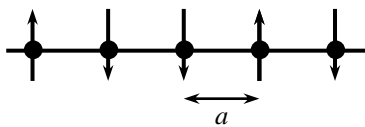
Объединив полученный результат с найденным ранее в модели случайного поля, можно записать:

$$\frac{1}{T_{1n}} = 3 \cdot \gamma_I^2 \cdot \gamma_S^2 \cdot \hbar^2 \cdot r^{-6} \cdot \sin^2 \Theta \cdot \cos^2 \Theta \cdot S(S+1) \cdot \frac{T_{1e}}{1 + \omega_n^2 T_{1e}^2} \cdot (1 - P_0^2).$$

Из полученного соотношения следует, что релаксация ядер должна быть сильно неэкспоненциальной, т.к. поскольку зависимость скорости релаксации от расстояния между ядром и парамагнитным центром сильная ( $r^{-6}$ ), ядра около парамагнитных ионов релаксируют быстро (секунды), ядра, удаленные от парамагнитной примеси – очень медленно (сутки). Опыт показывает, что при малой концентрации парамагнитных центров в кристалле ядра релаксируют почти экспоненциально, и  $T_{1n} \sim$  десятка секунд. Следовательно, должен существовать механизм, передающий возбуждение от ядер, удаленных от парамагнитной примеси, ядрам, лежащим недалеко от парамагнитного центра, и этот механизм должен обеспечивать довольно быструю передачу. Таким механизмом является механизм спиновой диффузии, обеспечивающий взаимный переворот соседних ядерных спинов за счет диполь-дипольного взаимодействия между ними.

### 3.2.3. Влияние ядерной спиновой диффузии на ядерную релаксацию через парамагнитные центры

Рассмотрим цепочку ядер ( $I = 1/2$ ), расположенных на расстоянии  $a$  друг от друга. Введем  $p_+$  – вероятность, что спин направлен “вверх”,  $p_-$  – вероятность, что спин направлен “вниз”; тогда  $p_+ + p_- = 1$ ,  $p_+ - p_- = p$  – поляризация.



Общая задача – найти, как меняется поляризация в такой системе, как распространяется возбуждение.

Диполь-дипольное взаимодействие может за счет члена  $V \sim I_{+i}I_{-j} + I_{-i}I_{+j}$  индуцировать одновременные перевороты двух соседних спинов, при этом зеемановская энергия системы спинов сохраняется (если внешнее поле значительно больше локального). Как найти вероятность таких взаимных переворотов?

На данном ядерном спине имеется локальное поле  $H_{loc} \sim \frac{\gamma \hbar}{r^3} (3 \cos^2 \Theta - 1) I_z$ , создаваемое соседом. Вероятность  $W$  переворота для данного спина в этом ло-

кальном поле пропорциональна  $\frac{\pi}{2}(\gamma H_{loc})^2 |\langle m_I \pm 1 | I_{\pm} | m_I \rangle|^2$ . Но сосед у данного ядра не один, каждый создает свое локальное поле, которое, кроме того, что вызывает перевороты данного спина, вызывает также уширение линии ЯМР. Следовательно, локальное поле имеет некоторое распределение около нуля, и в вероятности переходов должен также появиться множитель, отражающий это распределение. Появление этого множителя можно понять: если переворачивается спин, дающий вклад в одно крыло линии ЯМР, то этот переворот с трудом может вызвать переворот спина, дающего вклад в другое крыло линии ЯМР, т.к. у этих двух спинов – разные зеемановские энергии, и при таком переходе общая зеемановская энергия не сохраняется. Следовательно,  $W$  равно:

$$W = \frac{\pi}{2}(\gamma \tilde{H}_{loc})^2 |\langle m_I \pm 1 | I_{\pm} | m_I \rangle|^2 g(\omega) = \frac{\pi}{2}(\gamma \tilde{H}_{loc})^2 g(\omega) \text{ для } I = 1/2.$$

Черта над  $H_{loc}$  означает среднее локальное поле,  $(\gamma \tilde{H}_{loc})^2 = (\tilde{\omega}_{loc})^2 = M_2$  – второй момент линии ЯМР. Если уширение линии ЯМР однородное (обусловлено только диполь-дипольными взаимодействиями), и ядерные спины составляют регулярную решетку, то

$$g(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi M_2}} \exp\left[-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2M_2}\right], \text{ т.е. на резонансной частоте } g(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi M_2}}.$$

Следовательно,  $W \sim (M_2)^{1/2}$  – полуширине линии ЯМР. Точные подсчеты для простой кубической решетки и кристалла, измельченного в порошок, дают для вероятности взаимных переворотов пары соседних спинов  $W = (M_2)^{1/2}/30$ .

Вернемся к линейной цепочке спинов и попробуем написать кинетическое уравнение для поляризации в точке с координатой  $x$  (для одного из спинов):

$$\frac{\partial p_+(x)}{\partial t} = W p_-(x)[(p_+(x+a) + p_+(x-a))] - W p_+(x)[(p_-(x+a) + p_-(x-a))].$$

Первое слагаемое отражает тот факт, что вероятность того, что данный спин перевернется, т.е. будет смотреть вверх, увеличивается, если в данный момент данный спин “смотрит” вниз, а соседи “смотрят” вверх. Второе слагаемое от-

ражает тот факт, что вероятность того, что данный спин перевернется, уменьшается, если в данный момент данный спин “смотрит” вверх, а соседи “смотрят” вниз. Здесь мы имеем дело с условной вероятностью. Необходимо, чтобы одновременно произошли два события, следовательно, в уравнение входит произведение вероятностей.

Спин в нашей модели может “смотреть” только вверх или вниз, поэтому  $p_-(x) = 1 - p_+(x)$ .

$$\begin{aligned} \frac{1}{W} \cdot \frac{\partial p_+(x)}{\partial t} &= (1 - p_+(x))[(p_+(x+a) + p_+(x-a))] - p_+(x)[(1 - p_+(x+a) + 1 - p_+(x-a))] = \\ &= p_+(x+a) + p_+(x-a) - 2p_+(x). \end{aligned}$$

Точно так же  $\frac{1}{W} \cdot \frac{\partial p_-(x)}{\partial t} = p_-(x+a) + p_-(x-a) - 2p_-(x)$ .

Для поляризации получим:

$$\begin{aligned} \frac{1}{W} \cdot \frac{\partial p}{\partial t} &= \frac{1}{W} \cdot \frac{\partial}{\partial t} (p_+ - p_-) = [p_+(x+a) - p_-(x+a)] + [p_+(x-a) - p_-(x-a)] - \\ &- 2[p_+(x) - p_-(x)], \text{ или } \frac{1}{W} \cdot \frac{\partial p}{\partial t} = p(x+a) + p(x-a) - 2p(x). \end{aligned}$$

Будем считать, что поляризация не сильно меняется от точки к точке; тогда

$$p(x \pm a) \approx p(x) \pm \frac{\partial p}{\partial x} \Big|_{x=0} \cdot a + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \Big|_{x=0} \cdot a^2 + \dots$$

Тогда  $\frac{1}{W} \cdot \frac{\partial p}{\partial t} = p(x) + \frac{\partial p}{\partial x} a + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} a^2 + p(x) - \frac{\partial p}{\partial x} a + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} a^2 - 2p(x) = \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} a^2$ , т.е.

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D \Delta p; \quad D = W \cdot a^2 [\text{сек}^{-1} \text{см}^2]; \quad \Delta = \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} \text{ (обобщение на трехмерный случай).}$$

Получается уравнение, идентичное уравнению диффузии: в процессе диффузии через площадь поверхности  $\Delta S$ , расположенную нормально направлению, вдоль которого происходит изменение концентрации вещества, за время  $\Delta \tau$  переносится масса вещества  $\Delta m$ , пропорциональная градиенту концентрации  $dc/dx$ , площади  $\Delta S$  и времени  $\Delta \tau$ :

$$\Delta m = -D \cdot \frac{dc}{dx} \cdot \Delta S \cdot \Delta \tau. \text{ Поскольку } c = \frac{dm}{dV} = \frac{dm}{dx \cdot \Delta S}, \text{ то } \frac{\Delta m}{\Delta \tau} = -D \frac{d^2 m}{dx^2}.$$

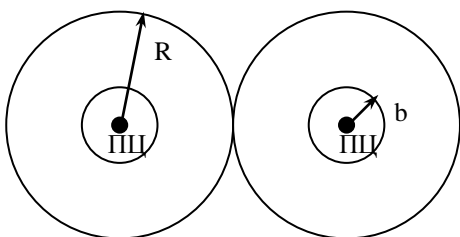
Оценим порядок величины  $D$ . Для примера возьмем ядра  $^{19}\text{F}$  ( $I = 1/2$ ) в кристалле  $\text{CaF}_2$ . Расстояние  $r_{\text{F-F}} = 2.73 \text{ \AA}$ , ширина линии ЯМР фтора  $2,5 \text{ Э}$ ,  $\gamma = 2\pi \cdot 4006 \text{ с}^{-1}/\text{Э}$ . Следовательно,  $(M_2)^{1/2} = 2.5 \text{ Э} \cdot \gamma = 6,3 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ ;  $W = (M_2)^{1/2}/30 = 2.1 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ .

$$D = W \cdot a^2 = 2.1 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1} \cdot 7,5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2 = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}. \text{ Обычно } D \sim 10^{-13} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}.$$

Оценим время, за которое возмущение поляризации переносится на расстояние, равное половине расстояния между парамагнитными центрами при концентрации последних  $0,1\%$ , т.е. на расстояние порядка  $30 - 40 \text{ \AA}$ . Средний квадрат длины диффузии поляризации за время  $t$  равен  $x_{\text{ср}}^2 = Dt/3$ , откуда  $t \sim 0.5 - 5$  секунд. Отсюда следует, что ядра, удаленные от парамагнитных центров, за счет спиновой диффузии за  $0,5 - 5$  секунд передают свое возбуждение ядрам, близким к парамагнитным центрам, а те в свою очередь отдают энергию через парамагнитные центры решетки.

В непосредственной близости от ПЦ спиновая диффузия затруднена. Вблизи ПЦ создается локальное поле, значение которого на расстоянии  $r$  от ПЦ равно  $H_{\text{loc}} \approx \mu/r^3$ . Если  $\mu = \mu_{\text{B}}$ , а  $r = 3 \text{ \AA}$ , то  $H_{\text{loc}} = 343 \text{ Э}$ ; на расстоянии  $6 \text{ \AA}$   $H_{\text{loc}} = 43 \text{ Э}$ ; на расстоянии  $9 \text{ \AA}$   $H_{\text{loc}} = 13 \text{ Э}$ ; на расстоянии  $12 \text{ \AA}$   $H_{\text{loc}} = 5 \text{ Э}$ .

Если ширина линии ЯМР  $2 - 3 \text{ Э}$ , то вероятность flip-flop'ов между "нормальными" ядрами и ядрами, поле на которых отличается от "нормального" на величину локального поля, создаваемого парамагнитным центром, будет очень маленькой, если это локальное поле превышает ширину линии ЯМР. Это видно из формулы для  $W$ :  $W \sim \exp[-(\omega - \omega_0)^2/2M_2]$ , где  $M_2 \approx \Delta^2$  - квадрату ширины линии ЯМР. Если  $|\omega - \omega_0| > \Delta$ , то  $\exp \rightarrow 0$ .



Таким образом, вблизи парамагнитного центра ядерная спиновая диффузия затруднена. Определить размеры этой области можно, предположив, что она ограничена некоторой сферой

радиуса  $b$ , на поверхности которой локальное поле, создаваемое парамагнитным центром, равно ширине линии ЯМР для ядер, удаленных от парамагнитного центра, т.е.  $\gamma_S \hbar / b^3 = \Delta H_n$ . Радиус  $b$  называется радиусом барьера спиновой диффузии. Принимается, что единая для всех “нормальных” ядер скорость релаксации  $1/T_{1n}$  определяется усреднением скоростей  $1/T_{1n}(r)$  по объему, заключенному между сферой радиуса  $b$  и сферой с радиусом, примерно равным половине расстояния между парамагнитными центрами, которое определяется из условия  $V \cdot N_S = 1$ , или  $4/3 \pi R^3 N_S = 1$ , где  $N_S$  – число ПЦ в единице объема (в  $1 \text{ см}^3$ ):

$$\frac{1}{T_{1n}} = \frac{1}{V} \int_b^R \frac{1}{T_{1n}(r)} dV \approx \frac{8\pi}{5} \cdot \frac{N_S}{b^3} \cdot \frac{\gamma_S^2 \hbar^2}{H_0^2} \cdot \frac{S(S+1)}{3} \cdot \frac{1}{T_{1e}} \cdot (1 - P_0^2).$$

Формулу можно переписать в другом виде, если вспомнить, что  $\gamma_S \hbar / b^3 = \Delta H_n$ , а с другой стороны,  $\Delta H_n = \gamma_I \hbar / a^3$  ( $a$  – расстояние между ядрами).  $1/a^3 = N_I$  (действительно,  $N_I$  равно числу ядер в кубике с ребром в  $1 \text{ см}$ . На  $1 \text{ см}$  укладывается  $1/a$  постоянных решетки, т.е. в  $1 \text{ см}^3$  находится  $1/a^3$  элементарных ячеек (или узлов, занятых ядрами), т.е.  $1/a^3$  ядер). Таким образом,  $\Delta H_n \approx \gamma_I \hbar N_I$ . Используя то, что  $\frac{1}{b^3} = \frac{\Delta H_n}{\gamma_S \hbar}$ , и  $\frac{\Delta H_n}{\gamma_I \hbar N_I} = 1$ , перепишем формулу следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{1n}} &\approx \frac{8\pi}{5} \cdot N_S \cdot \frac{\Delta H_n}{\gamma_S \hbar} \cdot \frac{\Delta H_n}{\gamma_I \hbar N_I} \cdot \frac{\gamma_S^2 \hbar^2}{H_0^2} \cdot \frac{S(S+1)}{3} \cdot \frac{1}{T_{1e}} \cdot (1 - P_0^2) = \\ &= \frac{8\pi}{5} \cdot \frac{S(S+1)}{3} \cdot \frac{N_S}{N_I} \cdot \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \cdot \left( \frac{\Delta H_n}{H_0} \right)^2 \cdot \frac{1}{T_{1e}} \cdot (1 - P_0^2); \end{aligned}$$

$$\frac{8\pi}{5} \cdot \frac{S(S+1)}{3} \sim 1; \quad \frac{N_S}{N_I} \sim 10^{-2} \div 10^{-3}; \quad \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \sim 10^3; \quad \left( \frac{\Delta H_n}{H_0} \right)^2 \sim 10^{-6}; \quad \frac{1}{T_{1n}} \sim 10^{-5} \div 10^{-6} \frac{1}{T_{1e}}.$$

Скорость ядерной релаксации значительно меньше скорости электронной релаксации.

В действительности рассмотренная модель немного недооценивает возможности ядерной диффузии. В самом деле, если локальное поле, создаваемое ПЦ, увеличивается при приближении к ПЦ “плавно”, т.е. если локальные поля,

“ощущаемые” двумя соседними ядрами, отличаются меньше чем на ширину линии ЯМР (хотя само локальное поле может уже быть большим по сравнению с шириной линии ЯМР), то диффузия между ними все же возможна. Другими словами, радиус диффузионного барьера следует определять не из жесткого условия  $\gamma_S \hbar / b^3 = \Delta H_n$ , а из более мягкого  $a \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\gamma_S \hbar}{r^3} \right)_{r=b} = \Delta H_n$ , где  $a$  – постоянная решетки ( $a \approx N_I^{-1/3}$ ). Такой подход уменьшает радиус диффузионного барьера и приводит к росту  $T_{1n}^{-1}$  примерно в  $(\gamma_S / \gamma_I)^{1/4}$  раз по сравнению с полученным.

### 3.2.4. Ядерная релаксация через парамагнитные центры в отсутствие ядерной спиновой диффузии

Если кристалл содержит достаточно много парамагнитной примеси, может случиться, что радиус диффузионного барьера становится больше половины среднего расстояния между парамагнитными центрами. В этом случае все ядра попадают в зону затрудненной спиновой диффузии, т.е. “нормальных” ядер не остается. Возбуждение от ядра к ядру передаваться не может, каждое ядро релаксирует само по себе через ближайшие парамагнитные центры. Возникают два вопроса:

1. Какова примерно должна быть концентрация парамагнитной примеси?
2. По какому закону в этом случае изменяется со временем ядерная поляризация после насыщения, т.е. как выглядит кривая восстановления продольной намагниченности?

Радиус диффузионного барьера  $b^3 \sim \mu_e / \Delta H_n$ ;  $\Delta H_n \sim \mu_n N_I$ . Расстояние между парамагнитными центрами  $R^3 \sim 1 / N_S$ ;  $b^3 \sim R^3 \rightarrow \mu_e / (\mu_n N_I) \sim 1 / N_S$ ;  $N_S / N_I \sim \mu_n / \mu_e \sim 10^{-3}$ , т.е. диффузия становится затрудненной, если концентрация парамагнитных центров  $\geq 0,1\%$ .

Временная зависимость восстановления продольной намагниченности в “обычном” случае определяется как  $p(t) = 1 - M_t / M_\infty = \exp(-t / T_{1n})$ . Если каждое ядро релаксирует независимо через ближайший к нему парамагнитный центр,



то скорость релаксации различна для различных ядер, и тогда  $p(t)$  можно записать так:

$$p(t) = \exp\left(-t \cdot \sum_j \frac{1}{T_{1n}(r_{ij})}\right),$$

где суммирование проводится по всем узлам, занятым парамагнитными центрами. Формулу можно переписать так:

$$p(t) = \prod_j \exp\left(-\frac{t}{T_{1n}(r_{ij})}\right),$$

где  $j$  нумерует опять-таки узлы, занятые ПЦ. Удобнее было бы, если бы индекс  $j$  пробегал по всем узлам решетки, как занятым парамагнитными центрами, так и нет. Если относительная концентрация ПЦ равна  $c$ , то вероятность наткнуться на парамагнитный центр, перебирая все узлы решетки, равна  $c$ , а вероятность того, что узел не занят, равна  $1 - c$ . С учетом этого  $p(t)$  можно переписать так:

$$p(t) = \prod_j \left[ c \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_{1n}(r_{ij})}\right) + (1 - c) \cdot 1 \right],$$

где  $j$  нумерует все узлы решетки, а релаксация происходит, если данный узел занят парамагнитным центром.

Удобнее  $p(t)$  записать так:

$$p(t) = \prod_j \left[ 1 - c \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{T_{1n}(r_{ij})}\right) \right) \right].$$

Если  $c$  мало (оценки уже показали, что для того, чтобы диффузия была затруднена, необходимо, чтобы  $c$  было больше  $10^{-3}$ , но это действительно немного), можно  $1 - c \dots$  представить как результат разложения экспоненты, т.е.  $1 - c(\dots) \approx \exp[-c(\dots)]$ , т.е.

$$\begin{aligned} p(t) &= \prod_j \exp\left[-c \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{T_{1n}(r_{ij})}\right) \right)\right] = \exp\left[-c \sum_j \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{T_{1n}(r)}\right) \right)\right] \approx \\ &\approx \exp\left[-c N_l \int_V \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{T_{1n}(r_{ij})}\right) \right] dV\right], \end{aligned}$$

где  $N_I$  – полное число узлов решетки (или  $1/V$ ),  $cN_I = N_S$  – число узлов, занятое ПЦ, т.е. абсолютная концентрация парамагнитной примеси. (Заменяя суммирование по всем узлам решетки на интеграл по объему, мы должны результат поделить на объем, приходящийся на один узел, тогда интегрирование будет эквивалентно суммированию по узлам. Единица, деленная на объем, приходящийся на один узел, равно числу узлов на единицу объема, т.е. концентрации ядер  $N_I$ ).

Если ядра связаны с парамагнитными центрами диполь-дипольным взаимодействием, то  $1/T_{1n}(r) = A \cdot r^{-6} \cdot \sin^2 \Theta \cdot \cos^2 \Theta$ ,  $dV = r^2 \cdot \sin \Theta \cdot d\Theta \cdot d\varphi \cdot dr = r^2 \cdot dr \cdot d\Omega$ ,  $d\Omega$  – элемент телесного угла. В этом случае

$$\int \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1(r)}\right) \right] dV = \int [1 - \exp(-A \cdot t \cdot r^{-6} f(\Omega))] r^2 dr d\Omega,$$

где  $f(\Omega) = \sin^2 \Theta \cdot \cos^2 \Theta$ .

Введем  $x = A \cdot t \cdot r^{-6} f(\Omega)$ ; тогда  $r = (A \cdot t \cdot f)^{1/6} x^{-1/6}$ ;  $r^2 = (A \cdot t \cdot f)^{1/3} x^{-1/3}$ ;

$$dr = -\frac{1}{6} (A \cdot t \cdot f)^{1/6} x^{-7/6} dx;$$

$$\begin{aligned} \int [1 - \exp(-t/T_1)] dV &= (A \cdot t)^{1/3} \left[ -\frac{1}{6} (A \cdot t)^{1/6} \right] \int [1 - \exp(-x)] \cdot x^{-1/3} x^{-7/6} f^{1/3} f^{1/6} dx d\Omega = \\ &= -\frac{1}{6} (A \cdot t)^{1/2} \int [1 - \exp(-x)] \cdot x^{-3/2} dx \cdot \int f^{1/2}(\Omega) d\Omega. \end{aligned}$$

Таким образом, в случае релаксации через парамагнитные центры при отсутствии ядерной спиновой диффузии получается, что

$$p(t) = 1 - \frac{M(t)}{M(\infty)} = \exp\left(-\sqrt{\frac{t}{T_{1n}}}\right),$$

где

$$\frac{1}{T_{1n}} = \frac{4}{9} \cdot \pi^3 \cdot N_S^2 \cdot g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot \gamma_I^2 \cdot \frac{\tau_c}{1 + \omega_I^2 \tau_c^2} \cdot (1 - P_0^2).$$

Полученная формула правильно отражает результаты экспериментов, если парамагнитная примесь равномерно распределена по объему. В общем случае

$$p(t) \sim \exp[-(t/T_{1n})^{D/6}],$$

где  $D$  – размерность распределения парамагнитной примеси. Для плоской решетки  $D = 2$ , для линейной  $D = 1$ .

### 3.2.5. Релаксация ядер через диполь-дипольный резервуар (ДДР) парамагнитных примесей

Все предыдущие выводы о релаксации ядер через парамагнитные примеси сделаны при условии, что концентрация парамагнитных центров очень мала (даже для релаксации в отсутствие ядерной спиновой диффузии). Действительно, нигде не говорилось о взаимодействии парамагнитных центров между собой, нигде не говорилось о ширине линии ЭПР парамагнитных центров.

Если концентрация парамагнитных центров не очень мала, то в результате спин-спиновых взаимодействий между парамагнитными центрами становятся возможными взаимные перевороты электронных спинов (flip-flop); скорость этих переворотов порядка скорости электронной спин-спиновой релаксации  $T_{2e}^{-1}$ , которая при больших концентрациях значительно превосходит скорость электронной спин-решеточной релаксации. Естественно предположить, что в этом случае именно  $T_{2e}$  играет роль времени корреляции для создаваемого электронами локального поля на ядре.

При увеличении концентрации парамагнитных центров увеличивается однородная ширина линии ЭПР, которая начинает превышать частоту ЯМР ядер. В этом случае становятся возможными взаимные перевороты двух электронных спинов с разными зеемановскими энергиями, если эта разность равна зеемановской энергии ядер. Ядро под действием такой флуктуации локального поля изменит свою ориентацию, а энергия уйдет в ДДР электронов.

В качестве грубой оценки величины  $1/T_{2e}$  можно взять ларморовскую частоту электронного спина в локальном поле, создаваемом электронными спинами его окружения:  $1/T_{2e} \sim \gamma_s \cdot \Delta H_e \sim \gamma_s \cdot (\gamma_s \hbar N_s)$ . Вспомнив, что  $\Delta H_n \sim \gamma_I \hbar N_I$ , можно написать:

$$\frac{1}{T_{2e}} \sim \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \cdot \frac{N_s}{N_I} \cdot \gamma_s \cdot \Delta H_n = c \cdot \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \cdot \gamma_s \cdot \Delta H_n.$$

Для оценки скорости релаксации ядер в ДДР парамагнитной примеси можно использовать формулу, полученную ранее для релаксации ядер за счет флуктуаций продольной намагниченности парамагнитных центров ( $S = 1/2$ ), заменив  $T_{1e}$  на  $T_{2e}$ :

$$\frac{1}{T_{n \rightarrow SS}} = \frac{2\pi}{5} \left( \frac{N_S}{N_I} \right) \cdot \left( \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \right) \cdot (\gamma_I \cdot \Delta H_n)^2 \cdot (1 - P_0^2) \cdot \frac{T_{2e}}{1 + \omega_I^2 T_{2e}^2}.$$

Считая, что  $\omega_I T_{2e} \gg 1$  (хотя это уже почти что и не так), можно оценить порядок величины скорости релаксации ядер к ДДР:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{n \rightarrow SS}} &= \frac{2\pi}{5} \left( \frac{N_S}{N_I} \right) \cdot \left( \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \right) \cdot \left( \frac{\Delta H_n}{H_0} \right)^2 \cdot (1 - P_0^2) \cdot \frac{1}{T_{2e}} = \\ &= \frac{2\pi}{5} \left( \frac{N_S}{N_I} \right)^2 \cdot \left( \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \right)^2 \cdot \left( \frac{\Delta H_n}{H_0} \right)^2 \cdot (1 - P_0^2) \cdot \gamma_S \Delta H_n. \end{aligned}$$

Подставив  $(N_S/N_I)^2 = c^2 = 10^{-4}$  ( $c = 1\%$ ),  $(\gamma_S/\gamma_I)^2 = 10^6$ ,  $(\Delta H_n/H_0)^2 = 10^{-6}$ ,  $(1 - P_0^2) = 1$ ,  $\gamma_S = 10^7 \text{ с}^{-1}/\text{Э}$ ,  $\Delta H_n = 3 \text{ Э}$ , получим  $1/T_{n \rightarrow SS} \sim 10^3 - 10^4 \text{ сек}^{-1}$ .

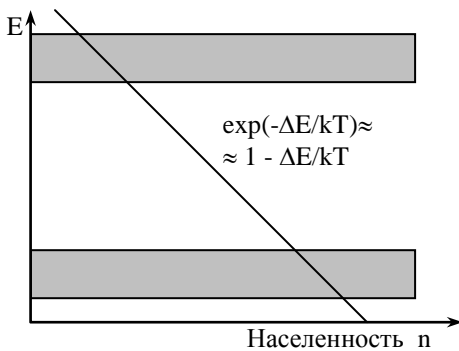
Получается, что ядра очень хорошо связаны с ДДР, т.е. температура ДДР и ядерной зеемановской системы выравниваются за время  $\sim 1 - 0.1$  мсек. Если теплоемкость ДДР была бы значительно больше теплоемкости ядер, то наблюдаемые времена ядерной релаксации были бы действительно очень короткими,  $\sim 0.1 - 1$  мсек. Однако теплоемкость ДДР значительно меньше теплоемкости ядер: характерные частоты одинаковы (ширина линии ЭПР и зеемановская частота ядер), а концентрация ядер значительно ( $\sim 100$  раз) превышает концентрацию примеси. Следовательно, при релаксации ядер к ДДР последний быстро принимает температуру ядер, а затем объединенная система ядра+ДДР релаксирует к решетке. Ситуация очень похожа на то, что происходит при узком фоновом горле.

ДДР релаксирует к решетке с временем порядка  $T_{1e}$ . Объединенная система ядра+ДДР релаксирует к решетке медленнее, поскольку ядра сильно “утяжеляют” систему, поэтому

$$\frac{1}{T_{1n}} \approx \frac{1}{T_{1e}} \cdot \frac{C_{SS}}{C_{SS} + C_I} \approx \frac{1}{T_{1e}} \cdot \frac{C_{SS}}{C_I} \ll \frac{1}{T_{1e}};$$

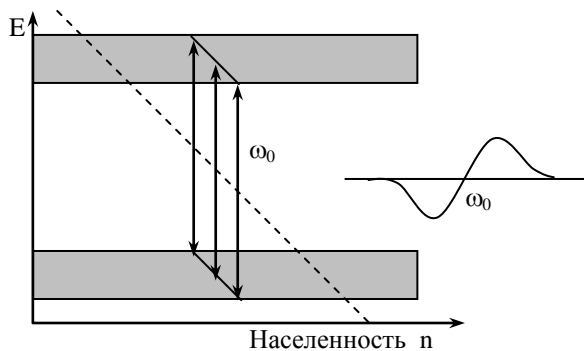
$C_{SS} \sim N_S \cdot S(S+1) \cdot \omega_d^2$ , где  $\omega_d^2 \sim M_2$  (второму моменту линии ЭПР);  
 $C_I \sim N_I \cdot I(I+1) \cdot \omega_n^2$ .

Имеются многочисленные доказательства того, что в образцах с парамагнитными примесями происходит выравнивание температур электронной спиновой и ядерной зеемановской подсистем, и затем релаксация объединенной системы к решетке. При высоких температурах время установления общей температуры обеих подсистем весьма мало, и наблюдать этот процесс непросто. Эксперименты, проведенные на кристалле  $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}:\text{Nd}^{3+}$  (LMN: $\text{Nd}^{3+}$ ) показали, что ядерная релаксация протонов в них при 4,2 К происходит точно с такой же скоростью, что и релаксация ДДР. Релаксацию последнего можно измерить следующим способом. Если насытить линию ЭПР неодима с расстройкой относительно центра (на низкочастотном или высокочастотном крыле), а затем быстро насытить ее в центре, то линия приобретает антисимметричную форму, что связано с охлаждением ДДР. Можно измерить, с какой скоростью исчезает эта антисимметричная часть, т.е. с какой скоростью нагревается ДДР.



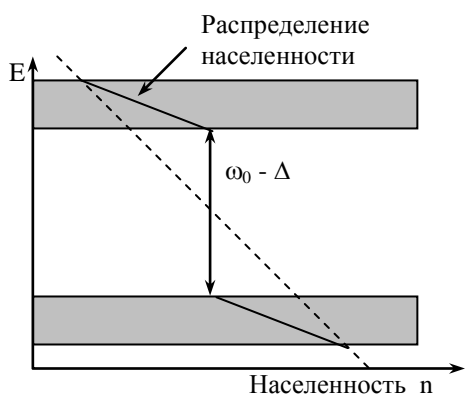
симметричную форму, что связано с охлаждением ДДР. Можно измерить, с какой скоростью исчезает эта антисимметричная часть, т.е. с какой скоростью нагревается ДДР.

Немного о ДДР: если спины  $S$  не взаимодействуют друг другом (очень маленькая концентрация), то все спины имеют одинаковые зеемановские расщепления (одинаковую лармовскую частоту прецессии), линия ЭПР бесконечно узкая, уровни энергии – бесконечно узкие. Диполь-дипольные взаимодействия (если концентрация не очень мала, т.е. дипольные поля, создаваемые спинами друг на друге, не очень малы) расщепляют каждый уровень в квазинепрерывную полосу. Переходы между уровнями внутри каждой полосы происходят очень быстро (со временем  $T_2$ ), гораздо быстрее, чем между уровнями (полосами,  $T_1$ ). В состоянии теплового равновесия населенности как между уровнями, так и внутри уровней (полос), распределены по Больцману.



Если насыщать линию точно в центре, то распределение населенностей внутри каждой полосы не изменится ( $\omega_0$  выравнивает населенности верхних квазиуровней обеих полос, следующих за верхними, и т.д.). Если затем записать линию ЭПР слабым сигналом, увидим, что линия антисимметрична: на низких

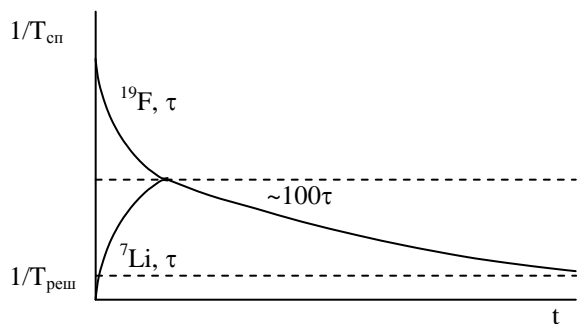
частотах (переход между нижним краем верхней полосы и верхним краем нижней полосы) имеется сигнал излучения, т.к. населенность нижних уровней верхней полосы больше населенности верхних уровней нижней полосы. Эта антисимметричная часть в линии ЭПР есть всегда, но в обычных условиях симметричная часть, связанная с зеемановским резервуаром, “забивает” антисимметричную часть, связанную с ДДР, по причине слабости последней.



Усилить антисимметричную часть можно, охладив (или перегрев) ДДР. Это достигается насыщением линии ЭПР с расстройкой относительно центра. Если затем насытить линию в центре, останется одна антисимметричная часть, но она уже будет большой; проследив, как она уменьшается, можно определить время спин-решеточной релаксации ДДР, что и было сделано в  $\text{LMN:Nd}^{3+}$ .

Очень красивый эксперимент, описанный в книге Абрагама и Гольдмана,

был проведен в кристалле  $\text{LiF}$  с F-центрами (дефектами, состоящими из вакансии отрицательного иона галогенида (анионной вакансии), захватившей электрон). Если эксперимент проводить при низкой температуре, когда поляризация электронов велика, так что  $1 - P_0^2 \approx 0$ ,



скорость установления равновесия между ядрами и ДДР становится небольшой, и этот процесс можно проследить. В эксперименте ядра  ${}^7\text{Li}$  и  ${}^{19}\text{F}$  сначала поляризовались (о способах поляризации – ниже), т.е. их спиновые температуры сильно понижались, затем ядра лития насыщались (спиновая температура повышалась до бесконечности), и наблюдалось изменение сигналов ЯМР обоих ядер со временем. Сигналы изменялись с одинаковыми постоянными времени, релаксируя к одной и той же обратной температуре, превышающей обратную температуру решетки. Затем оба сигнала вместе с постоянной времени, примерно в 100 раз большей, чем ранее, релаксировали к решетке. Первый этап – установление равновесия в системе  ${}^{19}\text{F} - {}^7\text{Li} - \text{ДДР}$ ; фтор нагревается, литий – охлаждается, ДДР – охлаждается. Второй этап – релаксация объединенной системы к решетке.

### **3.3. Динамическая поляризация ядер в твердых диэлектриках (солид-эффект)**

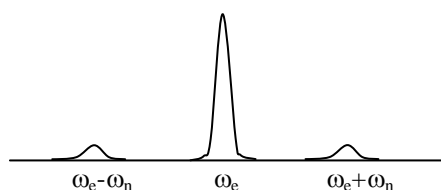
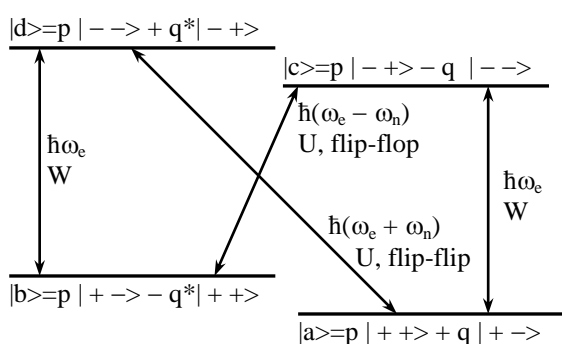
Разработка теории взаимодействия ядер с парамагнитной примесью была интересна не только для выяснения особенностей релаксации ядер через парамагнитные центры, но и в связи с развитием ядерной физики, с созданием ядерных мишеней, в которых было бы много нужных ядер (чаще всего протонов) со спинами, “смотрящими” в одну сторону, т.е. поляризованных ядерных мишеней. В настоящее время поляризация ядер широко используется при изучении биологических объектов методом ЯМР. Поляризация позволяет увеличить интенсивность сигнала ЯМР. В принципе поляризовать ядра можно методом “грубой силы”, поместив в огромное магнитное поле (сейчас достижимы поля в 200 кЭ) и понизив температуру до 1 мК и ниже. Однако этот способ очень дорог. Получить высокую электронную поляризацию гораздо проще: для этого достаточно поля 10 – 15 кЭ (обычный магнит или достаточно простой и не-

большой сверхпроводящий соленоид) и температуру  $0,4 - 0,5$  К (жидкий гелий-3 с откачкой), при этом  $P_0 \approx 0.95$  (если  $g = 2$ ).<sup>5</sup>

Используя взаимодействие электронов с ядрами, можно передать ядрам почти такую же поляризацию, какую имеют электроны.

Рассмотренный ниже способ касается случая, когда парамагнитной примеси очень мало, так мало, что однородная ширина линии ЭПР много меньше частоты ЯМР ядер. ДДР не играет никакой роли.

Рассматривая ядерную релаксацию через парамагнитные примеси, мы



нашли уровни энергии, волновые функции и вероятности переходов для системы, состоящей из одного электронного спина  $S = 1/2$  и одного ядерного спина  $I = 1/2$ , взаимодействующих по диполь-дипольному механизму. Получали, что  $p \approx 1$ ,  $q \ll 1$ . Спектр состоит из разрешенной линии на частоте  $\omega_e$  и двух сателлитов – запрещенных линий на частотах  $\omega_e + \omega_n$  и  $\omega_e - \omega_n$ . Линии не перекрываются. Линия на частоте  $\omega_e - \omega_n$  связана с одновременным переворотом спинов электрона и ядра в разные стороны (flip-flop – процессы), линия на частоте  $\omega_e + \omega_n$  – с одновременным переворотом спинов в одну сторону (flip – flip).

Допустим, что температура достаточно низкая, так что уровни  $|c\rangle$  и  $|d\rangle$  не заселены (высокая электронная поляризация  $P_e$ ). Начнем насыщать переход  $|b\rangle \rightarrow |c\rangle$ . Населенность уровня  $|c\rangle$  начнет расти, и достигла бы половины населенности уровня  $|b\rangle$ , если бы за счет электронной спин-решеточной релаксации частицы с уровня  $|c\rangle$  не скатывались на уровень  $|a\rangle$  ( $|a\rangle \rightarrow |c\rangle$  – разрешенный переход, электронная релаксация достаточно быстрая, много быстрее ядерной). Таким образом, в принципе через некоторое время все частицы

Допустим, что температура достаточно низкая, так что уровни  $|c\rangle$  и  $|d\rangle$  не заселены (высокая электронная поляризация  $P_e$ ). Начнем насыщать переход  $|b\rangle \rightarrow |c\rangle$ . Населенность уровня  $|c\rangle$  начнет расти, и достигла бы половины населенности уровня  $|b\rangle$ , если бы за счет электронной спин-решеточной релаксации частицы с уровня  $|c\rangle$  не скатывались на уровень  $|a\rangle$  ( $|a\rangle \rightarrow |c\rangle$  – разрешенный переход, электронная релаксация достаточно быстрая, много быстрее ядерной). Таким образом, в принципе через некоторое время все частицы

<sup>5</sup> Если  $\hbar\omega \sim 42$  ГГц (т.е.  $H_0 = 14$  кЭ) и  $T = 0,5$  К, то  $\text{th}(\hbar\omega/2kT) \approx \text{th}(2) \approx 0.96$  (98% спинов электронов смотрят по полю). Поляризация протонов при таких условиях всего 0,002 (всего 50,1% спинов протонов смотрят по полю).



с уровня  $|b\rangle$  через уровень  $|c\rangle$  переключаются на уровень  $|a\rangle$ , т.е. получим систему, в которой и все электронные спины, и все ядерные спины “смотрят” по полю.

Если насыщать переход  $|a\rangle \rightarrow |d\rangle$ , то в результате все частицы окажутся на уровне  $|b\rangle$ , т.е. получим систему с положительной электронной и отрицательной ядерной поляризацией (все ядерные спины “смотрят” против поля).

В разделе 3.2.2 были получены кинетические уравнения для электронной и ядерной поляризации для изолированной пары электрон – ядро:

$$\dot{P}_e = -(W + U)(1 + \lambda)[P_e - P_0]; \quad \dot{P}_n = -U(1 + \lambda)[1 - P_0 P_e]P_n,$$

где  $\lambda = \exp(-\hbar\omega_e/kT)$ ,  $W$  – вероятность разрешенного релаксационного перехода  $|d\rangle \rightarrow |b\rangle$  и  $|c\rangle \rightarrow |a\rangle$ ,  $U$  – вероятность запрещенного релаксационного перехода  $|d\rangle \rightarrow |a\rangle$  и  $|c\rangle \rightarrow |b\rangle$ ,  $U = 4|q|^2 W$ ,  $|q| = \frac{3}{4} \gamma_I \gamma_S \cdot \hbar \cdot r^{-3} \cdot \sin \Theta \cos \Theta \cdot \omega_n^{-1}$ .

Включим СВЧ – поле, индуцирующее запрещенные переходы  $|b\rangle \rightarrow |c\rangle$  с вероятностью  $\nu$ . Очевидно, что вероятность  $\nu$  запрещенного индуцированного перехода связана с вероятностью  $V$  разрешенного индуцированного перехода так же, как и вероятности релаксационных переходов, т.е.  $\nu = 4|q|^2 V$ . Кинетические уравнения для поляризаций должны измениться, поскольку кроме учтенных релаксационных переходов должны появиться еще и индуцированные. Как они изменятся?

Поскольку  $P_e = (a + b) - (c + d)$ , а изменения в уравнениях связаны с изменением  $\dot{b}$  и  $\dot{c}$ , достаточно выяснить, чему равны  $\dot{b}$  и  $\dot{c}$  за счет индуцированного перехода  $|b\rangle \rightarrow |c\rangle$ .

$$\dot{b} = -b \cdot \nu + c \cdot \nu; \quad \dot{c} = -c \cdot \nu + b \cdot \nu; \quad \dot{b} - \dot{c} = 2\nu(c - b).$$

В разделе 3.2.2 получали, что  $c = \frac{1}{4} (1 - P_e)(1 + P_n)$ ;  $b = \frac{1}{4} (1 + P_e)(1 - P_n)$ ;  $c - b = \frac{1}{2} (P_n - P_e)$ , т.е.  $\dot{b} - \dot{c} = -\nu(P_e - P_n)$ . Тогда  $\dot{P}_e = -(W + U)(1 + \lambda)[P_e - P_0] - \nu(P_e - P_n)$ . Точно так же  $\dot{P}_n = -U(1 + \lambda)[1 - P_0 P_e]P_n - \nu(P_n - P_e)$ .

Полученные уравнения относятся к одному электрону и одному ядру. Но ядер значительно больше, чем электронов. Один электрон должен “обслужить”

$N_I/N_S$  ядер (считаем, что внутри ядерной системы – быстрая спиновая диффузия). Электрон “обслуживает” ядро, если совершается запрещенный переход. Следовательно, всюду, где в уравнениях встречаются вероятности запрещенных переходов  $U$  и  $v$ , вместо них необходимо поставить  $\sum_i U_i$  и  $\sum_i v_i$ , где  $i$  относится к взаимодействию  $i$ -го ядра с электроном. Итак,

$$\begin{aligned}\dot{P}_e &= -(W + \sum_i U_i)(1 + \lambda)[P_e - P_0] - \sum_i v_i(P_e - P_n); \\ \dot{P}_n &= -\sum_i U_i(1 + \lambda)[1 - P_0 P_e]P_n - \sum_i v_i(P_n - P_e) - \frac{P_n}{T'_{1n}}.\end{aligned}$$

Последний член в уравнении для ядерной поляризации появляется, если считать, что в кристалле есть посторонняя парамагнитная примесь, не участвующая в создании поляризации, но приводящая к “вредной” релаксации ядер, понижающей ядерную поляризацию.

Во всех входящих в уравнения суммах суммировать фактически придется  $|q_i|^2$ . Заменяя суммы интегралами и интегрируя в пределах шарового слоя по расстоянию от парамагнитного центра, равного радиусу диффузионного барьера, до середины среднего расстояния между парамагнитными центрами, так же, как разделе 3.2.3, получим:

$$\sum_i |q_i|^2 = \frac{2\pi}{5} \cdot \frac{N_s}{N_I} \cdot \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \cdot \left( \frac{\Delta H_n}{H_0} \right)^2 = C\alpha, \text{ где } C = \frac{N_s}{N_I}, \quad \alpha = \frac{2\pi}{5} \cdot \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \cdot \left( \frac{\Delta H_n}{H_0} \right)^2 \sim 10^{-3} \ll 1.$$

Тогда

$$\begin{aligned}\dot{P}_e &= -W(1 + \alpha C)(1 + \lambda)[P_e - P_0] - C\alpha V(P_e - P_n); \\ \dot{P}_n &= -(1 + \lambda)W\alpha C[1 - P_0 P_e]P_n - C\alpha V(P_n - P_e) - \frac{P_n}{T'_{1n}}.\end{aligned}$$

В разделе 3.2.2 получили, что  $1/T_{1e} = (1 + \lambda)W$ ; сейчас обозначим  $(1 + \lambda)WC\alpha = C\alpha/T_{1e} = 1/T_{1n}^0$  – та же самая скорость ядерной релаксации, которую мы получали раньше, но без множителя  $1 - P_0^2$ . Тогда

$$\dot{P}_e = -\frac{1}{T_{1e}}[(1 + \alpha C)(P_e - P_0) + C\alpha VT_{1e}(P_e - P_n)];$$

$$\dot{P}_n = -\frac{1}{T_{1n}^0}[(1 - P_0 P_e)P_n + VT_{1e}(P_n - P_e) + \frac{T_{1n}^0}{T_{1n}'}P_n].$$

Величина  $T_{1n}^0/T_{1n}' = F$  – фактор утечки;  $VT_{1e} = s$  – фактор насыщения, который можно было бы достичь, если насыщать разрешенный переход ЭПР (вспомним, что в разделе 1.1 получали, что разность населенностей в присутствии СВЧ-поля  $n = n_0/(1 + 2VT_{1e})$ ; если  $VT_{1e} \gg 1$ , то  $n = 0$ ).

В новых обозначениях

$$\dot{P}_e = -\frac{1}{T_{1e}}[(1 + \alpha C)(P_e - P_0) + C\alpha s(P_e - P_n)];$$

$$\dot{P}_n = -\frac{1}{T_{1n}^0}[(1 - P_0 P_e)P_n + s(P_n - P_e) + FP_n].$$

Поскольку скорость электронной релаксации весьма велика, можно допустить, что  $P_e$  всегда остается равной своему квазиравновесному значению, определяемому из условия  $\dot{P}_e = 0$ , т.е.  $(1 + \alpha C)(P_e - P_0) + C\alpha s(P_e - P_n) = 0$ . Поскольку  $\alpha C \ll 1$ , а условия  $C\alpha s \approx 1$  можно достичь только при очень больших факторах насыщения  $s \sim (C\alpha)^{-1} \sim 10^6$ , а при такой СВЧ-мощности гелий быстро выкипит, то можно полагать, что  $C\alpha s \ll 1$ . Тогда  $P_e \approx P_0$ , т.е. электронная система от равновесия не отклоняется. Тогда

$$\dot{P}_n = -\frac{1}{T_{1n}^0}[P_n(1 + s + F - P_0^2) - sP_0] = -\frac{1 + s + F - P_0^2}{T_{1n}^0} \left[ P_n - \frac{sP_0}{1 + s + F - P_0^2} \right],$$

или  $\dot{P}_n = -\frac{1}{\tau}[P_n - P_n^s]$ , где  $1/\tau$  – скорость установления равновесной поляризации,  $P_n^s$  – равновесная ядерная поляризация.

В реальных условиях ДПЯ  $P_0 \approx 1$ ,  $F$  – мало (посторонних примесей мало), поэтому  $1/\tau \approx s/T_{1n}^0$ , и  $P_n^s \approx P_0$ , т.е. со скоростью  $1/\tau$  ядерная поляризация достигает своего стационарного значения, примерно равного значению электронной поляризации, т.е.  $\sim 95\%$  при  $\nu = 36$  ГГц ( $\lambda = 8$  мм),  $T = 0,5$  К. Достигаемая при этом ядерная спиновая температура – около  $10^{-4}$  К.

### 3.4. Сводка формул для ядерной спин-решеточной релаксации в диэлектрических кристаллах

1. Чистые кристаллы: квадрупольная релаксация (процессы Рамана 1-го порядка,  $V$  – энергия взаимодействия квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля на ядре (точнее, с его флуктуирующей частью)).

$$\frac{1}{T_1} = \frac{9}{4\pi^3 \rho^2 v^{10}} \cdot \left(\frac{V}{\hbar}\right)^2 \cdot \frac{1}{5} \cdot \omega_D^5 \cdot k^2 T^2, \quad T \gg T_D;$$

$$\frac{1}{T_1} \sim T^7, \quad T \ll T_D.$$

Несколько заниженный порядок величины  $V \sim eQ \cdot e/a^3$ , где  $a$  – расстояние до соседей (постоянная решетки).

2. Релаксация через парамагнитные примеси (диполь-дипольное взаимодействие электрона и ядра).

2.1. Электронно – ядерная пара:

$$\frac{1}{T_{1n}} = 3 \cdot \gamma_I^2 \cdot \gamma_S^2 \cdot \hbar^2 \cdot r^{-6} \cdot \sin^2 \Theta \cdot \cos^2 \Theta \cdot S(S+1) \cdot \frac{\tau_c}{1 + \omega_n^2 \tau_c^2} \cdot (1 - P_0^2);$$

$$P_0 = th\left(\frac{\hbar \omega_e}{2kT}\right); \quad \frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{T_{1e}} + \frac{1}{T_{2e}}.$$

2.2. Свободная ядерная спиновая диффузия,  $b \ll R$  (малая концентрация примеси), “нормальные” ядра:

$$\frac{1}{T_{1n}} = \frac{1}{V} \int_{V_b}^{V_R} \frac{1}{T_{1n}(r)} dV \approx \frac{8\pi}{15} \cdot S(S+1) \cdot \frac{N_s}{N_I} \cdot \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \cdot (\gamma_I \Delta H_n)^2 \cdot \frac{\tau_c}{1 + \omega_n^2 \tau_c^2} \cdot (1 - P_0^2);$$

$$V_b = \frac{4}{3} \pi b^3; \quad \frac{\gamma_s \hbar}{b^3} \approx \Delta H_n; \quad V_R N_s = 1; \quad \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{1}{N_s}.$$

Если  $T_{1e} \ll T_{2e}$  и  $\omega_n T_{1e} \gg 1$ , то  $\frac{1}{T_{1n}} \approx \frac{8\pi}{15} \cdot S(S+1) \cdot \frac{N_s}{N_I} \cdot \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \cdot \left(\frac{\Delta H_n}{H_0}\right)^2 \cdot \frac{1}{T_{1e}} \cdot (1 - P_0^2)$ .

Если  $T_{2e} \ll T_{1e}$ , то релаксация ядер происходит через ДДР примеси;  $T_{1e}$  в предыдущей формуле заменяется на  $T_{2e}$  (если  $\omega_n T_{2e} \gg 1$ ).

Поскольку  $\frac{1}{T_{2e}} \approx \gamma_s \Delta H_e \approx \gamma_s (\gamma_s \hbar N_s) = \frac{N_s}{N_I} \cdot \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \cdot \gamma_s \Delta H_n$ , то

$$\frac{1}{T_{1n \rightarrow SS}} \approx \frac{8\pi}{15} \cdot S(S+1) \cdot \left(\frac{N_S}{N_I}\right)^2 \cdot \left(\frac{\gamma_S}{\gamma_I}\right)^2 \cdot \left(\frac{\Delta H_n}{H_0}\right)^2 \cdot \gamma_S \Delta H_n \cdot (1 - P_0^2).$$

Если условие  $\omega_n T_{2e} \gg 1$  не выполняется, но выполняется условие  $\omega_n T_{2e} \sim 1$ , то

$$\frac{1}{T_{1n \rightarrow SS}} \approx \frac{8\pi}{15} \cdot S(S+1) \cdot \frac{N_S}{N_I} \cdot \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \cdot (\gamma_I \Delta H_n)^2 \cdot \frac{T_{2e}}{1 + \omega_n^2 T_{2e}^2} \cdot (1 - P_0^2);$$

$$\frac{1}{T_{1n}} \approx \frac{1}{T_{1e}} \cdot \frac{C_{SS}}{C_I},$$

где  $C_{SS} \sim N_S \cdot S(S+1) \cdot \omega_d^2$ , где  $\omega_d$  – примерно ширина линии ЭПР (однородная часть),  $C_I \sim N_I \cdot I(I+1) \cdot \omega_n^2$ , где  $\omega_n$  – частота ЯМР.

### 3. Релаксация в отсутствие ядерной спиновой диффузии

Восстановление продольной намагниченности  $M_z(t) \sim 1 - \exp\left(-\sqrt{\frac{t}{T_{1n}}}\right)$ .

$$\frac{1}{T_{1n}} = \frac{16\pi^3}{27} \cdot S(S+1) \cdot N_S^2 \cdot \gamma_S^2 \hbar^2 \cdot \gamma_I^2 \cdot \frac{\tau_c}{1 + \omega_I^2 \tau_c^2} \cdot (1 - P_0^2) =$$

$$= \frac{16\pi^3}{27} \cdot S(S+1) \cdot N_S^2 \cdot g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot \gamma_I^2 \cdot \frac{\tau_c}{1 + \omega_I^2 \tau_c^2} \cdot (1 - P_0^2).$$

## Литература

1. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса / Ч. Сликтер. – М.: Мир, 1981. – 488 с.
2. Абрагам А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов / А. Абрагам, Б. Блини. – М.: Мир, 1972. – Т1. – 651 с.
3. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Наука, 1978. – 791 с.
4. Альтшулер С.А. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп / С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. – М.: Наука, 1972. – 672 с.

5. Абрагам А. Ядерный магнетизм / А. Абрагам. – М.: ИЛ, 1963. – 551 с.
6. Абрагам А. Ядерный магнетизм: порядок и беспорядок / А. Абрагам, М. Гольдман. – М.: Мир, 1984. – Т2. – 360 с.
7. Ацаркин В.А. Динамическая поляризация ядер в твердых диэлектриках / В.А. Ацаркин. – М.: Наука, 1980. – 196 с.
8. Малкин Б.З. Квантовая теория парамагнетизма / Б.З. Малкин. – Казань, Изд. Казанского университета, 2006. – 87 с.
9. Аминов Л.К. Динамика и кинетика электронных и спиновых возбуждений в парамагнитных кристаллах / Л.К. Аминов, Б.З. Малкин. – Казань, Изд. Казанского университета, 2008. – 216 с.