УДК 548 : 537.611.43

СПИНОВАЯ КИНЕТИКА В ПАРАМАГНЕТИКАХ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Б. И. Кочелаев, Д. А. Таюрский

Проанализированы некоторые термодинамические свойства спин-системы твердотельного парамагнетика при низких температурах (зеемановская энергия больше тепловой) и выявлены причины возникновения связанной кинетики спиновой температуры и намагниченности. Исследованы насыщение радиочастотным полем и спин-решеточная релаксация в спин-системе с изотропными обменными и дипольными взаимодействиями между спинами.

В последние годы вопрос о спиновой кинетике в твердотельном парамагнетике при низких температурах (НТ) $\omega_0\beta_0 \gg 1$ (ω_0 — ларморова частота прецессии спинов, β_0 — обратная температура решетки, $\hbar=1$, $k_Б=1$) привлекает все большее внимание [1-8]. Это связано как с возросшими экспериментальными возможностями [1, 2], так и с тем, что низкотемпературная кинетика не является тривиальным обобщением высокотемпературной, когда $\omega_0\beta_0 \ll 1$.

Спин-система в сильном внешнем магнитном поле имеет два интеграла движения: зеемановскую энергию и энергию секулярной части спин-спиновых взаимодействий (ССВ). Для описания сравнительно медленной эволюции термодинамического состояния спин-системы во времени естественно выбрать в качестве термодинамических координат эти интегралы движения. Такой выбор становится особенно привлекательным в высокотемпературном приближении (ВТП), поскольку в этом случае эти интегралы движения становятся статистически независимыми и можно ввести соответствующие независимые температуры. Статистическая независимость интегралов движения означает, что $\langle \mathcal{H}_Z\mathcal{H}_{SS}\rangle \simeq \langle \mathcal{H}_Z\rangle\langle \mathcal{H}_{SS}\rangle$, где $\mathcal{H}_Z$, $\mathcal{H}_{SS}$ — гамильтонианы зеемановской подсистемы (ЗП) и ССВ, а $\langle \ldots \rangle$ — статистическое среднее с квазиравновесной матрицей плотности. Именно в этом приближении построена хорошо зарекомендовавшая себя теория Провоторова [9].

При НТ указанная факторизация уже не выполняется и предпочтительность сделанного выбора теряется. Более того, зеемановская температура теряет физический смысл температуры, а температура ССВ имеет смысл температуры всей спин-системы [10]. В такой ситуации представляется более естественным использовать в качестве термодинамических координат намагниченность (иными словами, число спинов, перевернутых по отношению к постоянному магнитному полю) и полную среднюю энергию. Сопряженными координатами для них будут химический потенциал и температура спин-системы. Соответствующие кинетические уравнения были получены и исследованы при НТ в [3, 4]. Дальнейшее изучение основ поведения спин-системы при НТ выполнено в [5, 6]. Данная работа посвящена анализу некоторых термодинамических свойств спин-системы при НТ и получению на этой основе новых результатов.

Было бы интересно описать спиновую кинетику при НТ на языке квазинезависимых подсистем, как в теории Провоторова. Попытка найти эти подсистемы в общем виде была сделана в [11]. В частном виде процедура нахождения независимых подсистем реализована в [7, 8]. Но результаты последних работ не согласуются с полученными в [3-6] и в данной работе. Причины различий обсуждаются в разделе 4.

1. Кинетические уравнения

Рассмотрим регулярный кристалл N парамагнитных ионов со спином $S=1/2$ в постоянном магнитном поле $\mathbf{H}_0$, направленном вдоль оси z, и в поперечном радиочастотном (РЧ) поле. Гамильтониан имеет вид

$$\mathscr{H}=\mathscr{H}_Z+\mathscr{H}_{SS}+\mathscr{H}_r+\mathscr{H}_{\text{ph}}+\mathscr{H}_{\text{int}}, \tag{1}$$

$$\mathscr{H}_Z=\omega_0\sum_j S_j^z,\quad \mathscr{H}_{SS}=\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\left(A_{ij}S_i^zS_j^z+B_{ij}S_i^+S_j^-\right), \tag{2}$$

$$\mathscr{H}_r=\Omega B^+B,\quad \mathscr{H}_{\text{ph}}=\sum_{\mathbf{q}\sigma}\omega_{\mathbf{q}\sigma}b_{\mathbf{q}\sigma}^+b_{\mathbf{q}\sigma}, \tag{3}$$

$$\mathscr{H}_{\text{int}}=\mathscr{H}_{\text{Sph}}+\mathscr{H}_{Sr}, \tag{4}$$

$$\mathscr{H}_{Sr}=\omega_1\sum_j\left(B^+S_j^-+BS_j^+\right),\quad \mathscr{H}_{\text{Sph}}=i\sum_{j\mathbf{q}\sigma}\left(g_{\mathbf{q}\sigma}^+S_j^-+g_{\mathbf{q}\sigma}^-S_j^+\right)\left(b_{\mathbf{q}\sigma}-b_{-\mathbf{q}\sigma}^+\right)e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_j}.$$

Здесь $\mathscr{H}_r$ — гамильтониан РЧ поля; $\mathscr{H}_{\text{ph}}$ — гамильтониан фононов; B^+, B — операторы рождения и уничтожения фотонов; Ω — частота РЧ поля; $b_{\mathbf{q}\sigma}^+$, $b_{\mathbf{q}\sigma}$ — операторы рождения и уничтожения фонона с волновым вектором q и поляризацией σ; $\omega_{\mathbf{q}\sigma}$ — его частота. В (2) S_j^z — продольная компонента спина i; $S_j^{\pm}=S_j^x\pm iS_j^y$ — его поперечные компоненты; A_{ij}, B_{ij} — константы ССВ, явный вид которых будет конкретизирован в дальнейшем; $\mathscr{H}_{Sr}$ — гамильтониан взаимодействия спинов с РЧ полем; ω_1 — амплитуда РЧ поля. В дальнейшем РЧ поле рассматриваем классически. В гамильтониане спин-фононного взаимодействия $\mathscr{H}_{\text{Sph}}$, описывающем взаимодействие спинов с колебаниями решетки при однофононных процессах, $g_{\mathbf{q}\sigma}^{\pm}$ — константы взаимодействия. Отметим, что $\mathscr{H}_{\text{Sph}}$, хотя и линеен по спинам, инвариантен относительно обращения времени, поскольку в рассматриваемом случае для крамерсовых ионов $g_{\mathbf{q}\sigma}^{\pm}\sim H_0$, а для некрамерсовых $\mathbf{S}$ является оператором эффективного спина [12].

В [3] методом неравновесного статистического оператора (НСО) Зубарева [13] были получены кинетические уравнения, описывающие поведение спин-системы и фононов во всем температурном диапазоне. Локально-равновесную матрицу плотности выберем в виде

$$\rho_L=Q_L^{-1}\exp\left\{-\beta\left(\mathscr{H}_Z+\mathscr{H}_{SS}-\mu\sum_j S_j^z\right)-\sum_{\mathbf{q}\sigma}\gamma_{\mathbf{q}\sigma}\omega_{\mathbf{q}\sigma}b_{\mathbf{q}\sigma}^+b_{\mathbf{q}\sigma}\right\},\quad Q_L=\operatorname{Sp}\exp\{\ldots\}, \tag{5}$$

где β — обратная спиновая температура, $\gamma_{\mathbf{q}\sigma}$ — обратная температура неравновесных фононов, μ — химический потенциал спинов. Задача получения кинетических уравнений может быть облегчена, если заметить следующее. Методом НСО можно вывести уравнение для чисел фононов $n_{\mathbf{q}\sigma}=\langle b_{\mathbf{q}\sigma}^+b_{\mathbf{q}\sigma}\rangle_L$, где $\langle A\rangle_L=\operatorname{Sp}\rho_LA$. Остальные уравнения при $\omega_1=0$ являются следствием законов сохранения: 1) при однофононных процессах и $S=1/2$ каждый простой акт взаимодействия изменяет число фононов и общий спин соответственно на плюс и минус единицу (и наоборот), так что

$$\frac{d}{dt}\sum_j\langle S_j^z\rangle_L+\frac{d}{dt}\sum_{\mathbf{q}\sigma}n_{\mathbf{q}\sigma}=0,$$

2) закон сохранения энергии

$$\frac{d}{dt}\omega_0\sum_j\langle S_j^z\rangle_L+\frac{d}{dt}\langle\mathscr{H}_{SS}\rangle_L+\frac{d}{dt}\sum_{\mathbf{q}\sigma}\omega_{\mathbf{q}\sigma}n_{\mathbf{q}\sigma}=0.$$

Когда нет взаимодействия с фононами, $\omega_1\neq 0$, можно получить уравнение для $\langle S_j^z\rangle_L$, а уравнение для энергии ССВ следует из закона сохранения энергии во вращающейся системе координат

$$\frac{d}{dt}(\omega_0-\Omega)\sum_j\langle S_j^z\rangle_L+\frac{d}{dt}\langle\mathscr{H}_{SS}\rangle_L=0.$$

В результате кинетические уравнения имеют вид

$$\frac{dp}{dt}=2\sum_{\mathbf{q}\sigma}|g_{\mathbf{q}\sigma}^+|^2\{n_{\mathbf{q}\sigma}(1-\exp\beta(\omega_{\mathbf{q}\sigma}-\mu))+1\}J_{\mathbf{q}}(\omega_{\mathbf{q}\sigma}-\mu)+$$
$$+\frac{1}{2}\omega_1^2(1-\exp\beta(\Omega-\mu))J_0(\Omega-\mu),$$

$$\frac{d}{dt}\langle\mathscr{H}_{SS}\rangle_L=-N\sum_{\mathbf{q}\sigma}|g_{\mathbf{q}\sigma}^+|^2(\omega_{\mathbf{q}\sigma}-\omega_0)\{n_{\mathbf{q}\sigma}(1-\exp\beta(\omega_{\mathbf{q}\sigma}-\mu))+1\}J_{\mathbf{q}}(\omega_{\mathbf{q}\sigma}-\mu)-$$
$$-\frac{1}{4}N\omega_1^2(\Omega-\omega_0)(1-\exp\beta(\Omega-\mu))J_0(\Omega-\mu),$$

$$\frac{d}{dt}n_{\mathbf{q}\sigma}=N|g_{\mathbf{q}\sigma}^+|^2\{n_{\mathbf{q}\sigma}(1-\exp\beta(\omega_{\mathbf{q}\sigma}-\mu))+1\}J_{\mathbf{q}}(\omega_{\mathbf{q}\sigma}-\mu),$$

$$J_{\mathbf{q}}(\omega)=N^{-1}\sum_{ij}\int_{-\infty}^{\infty}dt\langle S_i^+(t)S_j^-\rangle_L\exp(-i\omega t+i\mathbf{q}\mathbf{r}_{ij}),$$

$$S_i^+(t)=\exp\left\{it\left(\mathscr{H}_Z+\mathscr{H}_{SS}-\mu\sum_j S_j^z\right)\right\}S_i^+\exp\left\{-it\left(\mathscr{H}_Z+\mathscr{H}_{SS}-\mu\sum_j S_j^z\right)\right\}. \quad (6)$$

Здесь $p=-2\langle S_j^z\rangle_L$ — намагниченность спин-системы, $J_{\mathbf{q}}(\omega)$ — спектральная интенсивность спиновой корреляционной функции.

2. Качественные различия спиновой кинетики в ВТП и при НТ

В дальнейшем будем рассматривать равновесные фононы ($\gamma_{\mathbf{q}\sigma}=\beta_0$), тогда $n_{\mathbf{q}\sigma}=n_{\mathbf{q}\sigma}^0=\{\exp\beta_0\omega_{\mathbf{q}\sigma}-1\}^{-1}$. В ВТП при условии $n_{\mathbf{q}\sigma}=n_{\mathbf{q}\sigma}^0$ уравнения (6) переходят в уравнения Провоторова [9]

$$\frac{d}{dt}p=-W(p-\Delta\beta)-T_{ZZ}^{-1}(p-p_0),$$

$$\frac{d}{dt}\beta=W\Delta D^{-2}(p-\Delta\beta)-T_{SS}^{-1}(\beta-\beta_0), \quad (7)$$

где $W=\pi\omega_1^2g(\Delta)$ — вероятность переворота спина под действием РЧ поля; $g(w)$ — форма линии ЭПР; $\Delta=\omega_0-\Omega$ — расстройка РЧ поля; $D^2=\mathrm{Sp}\mathscr{H}_{SS}^2/\mathrm{Sp}S_z^2$ — квадрат локальной частоты в ВТП; p_0 — равновесное значение намагниченности; T_{ZZ}, T_{SS} — соответствующие времена релаксации. Из (7) видно, что в ВТП взаимодействие с фононами не приводит к термодинамической связи p и β, поскольку для каждого фонона с частотой $\omega_{\mathbf{q}\sigma}>\omega_0$, дающего резервуару ССВ энергию $\omega_{\mathbf{q}\sigma}-\omega_0$, существует фонон с частотой $\omega_{\mathbf{q}\sigma}'<\omega_0$, забирающий эту энергию обратно. Мы здесь имеем в виду симметричную резонансную линию. Учет слабой асимметрии линии из-за пропорциональности спектральной плотности фононов квадрату их частоты приводит к сравнительно слабой термодинамической связи [14].

Из (7) следует, что спин-решеточная релаксация носит двухэкспоненциальный характер: ЗП и резервуар ССВ релаксируют в решетку независимо друг от друга.

Связь между p и β появляется при взаимодействии с РЧ полем с $\Omega\neq\omega_0$. РЧ поле на частоте однородной прецессии ω_0 приводит лишь к изменению p. Если же $\Omega\neq\omega_0$, то каждый акт поглощения фотона Ω и переворот спина в поле H_0 должны сопровождаться изменением энергии резервуара ССВ на $\Omega-\omega_0$. В отличие от взаимодействия с решеткой фотона, уносящего эту энергию из резервуара ССВ, нет. Поэтому возникает термодинамическая связь между ЗП и резервуаром ССВ. Если бы спектр РЧ поля был типа белого шума, то следовало бы ожидать отсутствия этой связи.

Отметим также, что в случае спиновой системы с изотропным обменным взаимодействием ($A_{ij}=B_{ij}=J_{ij}$, где J_{ij} — обменный интеграл), спиновая температура не изменяется при взаимодействии с РЧ полем любой частоты, так как средняя энергия ССВ в этом случае является интегралом движения, а в ВТП β и $\langle\mathscr{H}_{SS}\rangle_L$ связаны линейным образом, $\beta = -\langle\mathscr{H}_{SS}\rangle_L/\mathrm{Sp}\,\mathscr{H}_{SS}^2$.

При НТ ситуация существенным образом изменяется. Это проявляется, в частности, в том, что взаимодействие с решеткой, как и взаимодействие с РЧ полем, приводит к появлению сильной термодинамической связи между p и β. Проследим появление этой связи.

Из (6) видно, что взаимодействие спинов с фононами существенно зависит от спектральной интенсивности $J_{\mathbf{q}}(\omega)$. Целесообразно ввести нормированную функцию

$$g_{\mathbf{q}}(\omega) = J_{\mathbf{q}}(\omega)/M_{\mathbf{q}}, \quad M_{\mathbf{q}} = \int J_{\mathbf{q}}(\omega)\, d\omega, \tag{8}$$

которую обычно называют линией фононного резонанса (ЛФР). Очевидно, что при $\mathbf{q}=0$ она совпадает с линией ЭПР. Найдем положение максимума и ширину ЛФР при НТ. Введем первый момент ЛФР и ее центральный второй момент $\delta_{\mathbf{q}1}$ и $\delta_{\mathbf{q}2}$

$$\int \omega g_{\mathbf{q}}(\omega)\, d\omega = \omega_0 - \mu + \delta_{\mathbf{q}1}, \quad \int (\omega - \omega_0 + \mu - \delta_{\mathbf{q}1})^2 g_{\mathbf{q}}(\omega)\, d\omega = \delta_{\mathbf{q}2}.$$

Поскольку ЛФР имеет острый максимум при $\omega = \omega_0 - \mu + \delta_{\mathbf{q}1} \equiv \tilde{\omega}_{\mathbf{q}}$, то в интегралах типа $\int \varphi(\omega)\, g_{\mathbf{q}}(\omega)\, d\omega$ можно провести разложение некоторой непрерывной, достаточно медленно меняющейся функции $\varphi(\omega)$ в ряд по $\omega - \tilde{\omega}_{\mathbf{q}}$ и ограничиться квадратичными членами. С помощью этого могут быть получены выражения для $M_{\mathbf{q}}$ и моментов ЛФР при НТ

$$M_{\mathbf{q}} \simeq 2\pi p \left\{\exp \beta(\omega_0 - \mu + \delta_{\mathbf{q}1}) - 1\right\}^{-1},$$

$$\delta_{\mathbf{q}1}(\mathbf{q}\to 0) \simeq -\frac{1}{2} p (A_0 - B_{\mathbf{q}}) + \frac{1}{8}(1-p^2)(Np)^{-1}\beta \sum_{i\neq j} (A_{ij} - B_{ij}\{A_{ij}(1-p^2) + B_{ij}\}.$$

$$\delta_{\mathbf{q}2} \simeq \frac{1}{4}(1-p^2) \sum_{i\neq j} (A_{ij} - B_{ij})^2, \quad A_{\mathbf{q}} = \sum_{i\neq j} A_{ij} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_{ij}).$$

Для дальнейшего конкретизируем вид констант ССВ

$$A_{ij} = J_{ij} + q^2\mu_{\text{Б}}^2\,(1 - 3\cos^2\theta_{ij})\, r_{ij}^{-3}, \quad B_{ij} = J_{ij} - \frac{1}{2} g^2\mu_{\text{Б}}^2\,(1 - 3\cos^2\theta_{ij})\, r_{ij}^{-3}.$$

Здесь второе слагаемое представляет дипольное взаимодействие, g — g-фактор, $\mu_{\text{Б}}$ — магнетон Бора, θ_{ij} — угол между спинами, r_{ij} — расстояние между ними.

При НТ ($p \sim 1$) ширина линии, а точнее, $\sqrt{\delta_{\mathbf{q}2}} \ll \sum_{i\neq j} A_{ij}$. Это имеет место тем более, если силен изотропный обмен. Сдвиг максимума линии $\delta_{\mathbf{q}1}$ практически должен определяться дипольным взаимодействием, так как резонансные фононы соответствуют малым $\mathbf{q}$ ($\mathbf{q}\to 0$) и вклад обмена в $\delta_{\mathbf{q}1} \sim J_0 - J_{\mathbf{q}} \simeq 0$. Что касается дипольных взаимодействий, то при $\mathbf{q}\to 0$ $B_{\mathbf{q}}$ перестает зависеть от модуля $\mathbf{q}$, но сильно зависит от направления $B_{\mathbf{q}} - B_0 \sim 1 - 3\cos^2\theta$, т. е. $\int d\Omega\,(B_{\mathbf{q}} - B_0) = 0$, где Ω — телесный угол. При этом диапазон изменения $\delta_{\mathbf{q}1} \sim B_0$ в зависимости от направления $\mathbf{q}$. Эти обстоятельства будут использованы при вычислении $\sum_{\mathbf{q}\sigma}$ в дальнейшем.

При НТ число спинов, перевернутых по отношению к $\mathbf{H}_0$, мало и можно говорить об элементарных возбуждениях — магнонах [15]. Покажем теперь, что максимум ЛФР не совпадает со средней энергией магнонов (напомним, что в ВТП энергия переворота спина и центр резонансной линии совпадают).

В регулярном парамагнитном кристалле волновой вектор магнона $\mathbf{k}$ является хорошим квантовым числом. Спектр магнонов в приближении молекулярного поля известен [15]

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \omega_0 + \langle S_i^z \rangle_L (A_0 - B_{\mathbf{k}}). \tag{9}$$

Выражение (9) описывает зону магнонов, средняя энергия которой может быть определена как $\bar{E} = \left| \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \right/ \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}}$, где $n_{\mathbf{k}}$ — число магнонов с волновым вектором $\mathbf{k}$. Поскольку нас не интересуют эффекты, связанные с переходом в упорядоченное состояние ($\beta \langle \mathscr{H}_{SS} \rangle_L \ll 1$), то можно считать все $n_{\mathbf{k}}$ равными. Тогда

$$\bar{E} \simeq \omega_0 - pA_0/2, \tag{10}$$

так как из свойств Фурье-образов $\sum_{\mathbf{k}} B_{\mathbf{k}} = 0$. Видно, что ССВ при НТ играют двоякую роль: во-первых, они вызывают флуктуации энергии магнонов, а во-вторых, сдвигают центр флуктуаций на величину молекулярного поля. Поэтому в гамильтониане ССВ целесообразно выделить малую флуктуационную часть, вводя операторы спиновых флуктуаций $\delta S_j^z = S_j^z - \langle S_j^z \rangle_L$

$$\mathscr{H}_{SS} = -\frac{1}{2} N A_0 \langle S_i^z \rangle_L^2 + A_0 \langle S_i^z \rangle_L \sum_j S_j^z + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left(A_{ij} \delta S_i^z \delta S_j^z + B_{ij} S_i^+ S_j^- \right). \tag{11}$$

В нулевом приближении по флуктуационной части ССВ получаем следующее выражение для намагниченности спин-системы:

$$p = \operatorname{th} \frac{1}{2} \beta \left(\omega_0 - \mu - \frac{1}{2} p A_0 \right), \tag{12}$$

которое можно рассматривать как уравнение, связывающее термодинамически сопряженные величины p и μ.

Таким образом видно, что при НТ средняя энергия магнонов и центр ЛФР не совпадают. В частности, при изотропном обменном взаимодействии частота резонансных фононов практически равна ω_0, а средняя энергия магнонов смещается на величину обменного молекулярного поля. Отсюда ясно, что при поглощении резонансного фонона и рождении магнона возникает дисбаланс энергии, который покрывается за счет флуктуационной части ССВ. Это приводит к возникновению термодинамической связи p и β, и величина этой связи определяется первым моментом ЛФР относительно центра флуктуаций $\bar{E}$. Наличие дипольных взаимодействий не меняет этих выводов, но приводит к необходимости учета анизотропии частоты фононного резонанса в зависимости от взаимной ориентации $\mathbf{q}$ и $\mathbf{H}_0$.

3. Кинетические уравнения при НТ и их решение

Вид уравнения (6) неудобен для анализа в случае НТ в силу ряда причин. Во-первых, эти уравнения содержат термодинамически сопряженные величины p и μ, β и $\langle \mathscr{H}_{SS} \rangle_L$. Во-вторых, для удобства интерпретации экспериментальных данных необходимо иметь явное уравнение для β. Для получения последнего заметим, что в первом порядке по флуктуационной части ССВ

$$\langle \mathscr{H}_{SS} \rangle_L = \frac{1}{8} N p^2 A_0 - \frac{1}{32} (1 - p^2)' N \beta \sum_j \{ A_{ij}^2 [(1 - p^2) + 2B_{ij}^2 \} \tag{13}$$

(такое же выражение получено в [1] с помощью диаграммной техники). Из (13) и (6) получаем уравнение для обратной температуры

$$\frac{d}{dt}\beta = 4\sum_{\mathbf{q}\sigma} |g^{+}_{\mathbf{q}\sigma}| D^{-2}\left(\omega_{\mathbf{q}\sigma} - \omega_0 + \frac{1}{2}pA_0\right)\{n_{\mathbf{q}\sigma}(1 - \exp\beta(\omega_{\mathbf{q}\sigma} - \mu)) + 1\} \times$$

$$\times J_{\mathbf{q}}(\omega_{\mathbf{q}\sigma} - \mu) + \omega_1^2 D^{-2}\left(\Omega - \omega_0 + \frac{1}{2}pA_0\right)(1 - \exp\beta(\Omega - \mu)) J_0(\Omega - \mu), \qquad (14)$$

$$D^2 = \frac{1}{8}(1 - p^2)\sum_j \{A_{ij}^2(1 - p^2) + 2B_{ij}^2\}, \qquad (15)$$

где D^2 — квадрат локальной частоты при НТ. Заменив второе уравнение из (6) на (14) и добавив уравнение (12), связывающее p и μ, получаем замкнутую систему кинетических уравнений.

Из этой системы следует, что при НТ картина насыщения РЧ полем спин-системы с изотропным обменным взаимодействием изменяется кардинальным образом. Частота однородной прецессии спинов равна по-прежнему ω_0, но для рождения магнона требуется энергия $\omega_0 - pJ_0/2$, в то время как поглощение кванта РЧ поля может дать энергию $\Omega = \omega_0$. Возникший дисбаланс энергии покрывается за счет флуктуационной части ССВ, что приводит к возникновению термодинамической связи p и β. Таким образом, в процессе насыщения будет изменяться и температура спин-системы (напомним, что при НТ температура ССВ играет роль температуры всей спин-системы [10]). Следует отметить, что сохранение β при взаимодействии спин-системы с изотропным обменным взаимодействием с РЧ полем в ВТП связано не только с коммутацией обменного гамильтониана с $\mathscr{H}_{Sr}$, но и с линейным приближением по обратной температуре, так как в этом случае $\langle\mathscr{H}_{SS}\rangle_L = -\beta\,\mathrm{Sp}\,\mathscr{H}_{SS}^2$ и из сохранения средней энергии ССВ следует сохранение β (учет более высоких порядков привел бы к изменению β). Переход в область НТ, конечно же, не влияет на коммутацию обменного гамильтониана с $\mathscr{H}_{Sr}$, но приводит к тому, что средняя энергия ССВ зависит как от спиновой температуры, так и от намагниченности спин-системы (13). Поэтому сохранение средней энергии ССВ при изменении намагниченности за счет взаимодействия с РЧ полем должно сопровождаться изменением спиновой температуры.

Аналогично можно рассмотреть случай дипольных взаимодействий. Здесь центр линии ЭПР лежит на частоте $\omega_0 - p(A_0 - B_0)/2$, а энергия рождения магнона равна $\omega_0 - pA_0/2$ и из-за несовпадения центра линии ЭПР и энергии магнона возникает связь между намагниченностью и спиновой температурой.

Все это находит отражение и в кинетических уравнениях: в качестве множителя в (14) стоит не расстройка РЧ поля относительно ω_0, как в ВТП, а разность частоты РЧ поля и средней энергии магнона. Теперь рассмотрим решение системы кинетических уравнений в некоторых частных случаях.

а) Стационарное насыщение. Исследуем стационарное насыщение ($\dot{p} = 0$, $\dot{\beta} = 0$) сильным РЧ полем. Очевидное решение $\mu = \Omega$, т. е. роль химического потенциала начинает играть частота РЧ поля, поэтому число перевернутых спинов становится большим и волновой вектор магнонов становится плохим квантовым числом. Поделив первое уравнение из (6) на (14) и переходя от суммирования по волновому вектору фононов к интегрированию по частоте и разлагая подынтегральные выражения в ряд вблизи центра ЛФР, получаем

$$\beta \approx -\frac{(\omega_0 + \delta_{1\mathbf{q}=0} - \Omega)(\exp\beta_0\omega_0 - 1)}{(\omega_0 + \delta_{1\mathbf{q}=0} - \Omega)^2 + \delta_{2\mathbf{q}=0}}. \qquad (16)$$

Следует отметить, что решение (16) является трансцендентным уравнением для β, поскольку моменты ЛФР зависят от p, которая в случае стационарного насыщения определяется из (12) с $\mu = \Omega$ и зависит от β. В ВТП (16) переходит в решение, полученное в [16] с учетом асимметрии ЛФР. Из (16) следует экспоненциальное увеличение нагрева или охлаждения спин-системы при НТ по сравнению с ВТП. Похожее решение в случае $\delta_{1q=0}=0$ было получено в [3], однако благодаря отсутствию экспоненциального множителя в знаменателе из (16) следует также экспоненциальное увеличение нагрева или охлаждения при НТ в случае насыщения на крыле линии ЭПР.

б) Спин-решеточная релаксация. Рассмотрим процесс установления равновесия между спин-системой и решеткой в случае малых отклонений от равновесия ($|\beta-\beta_0|\ll\beta_0$, $|p-p_0|\ll p_0$). Заменим в (6) $\sum\limits_{\mathbf{q}\sigma}$ на интегрирование по частоте

$$\sum_{\mathbf{q}\sigma}|g_{\mathbf{q}\sigma}^{+}|^2 f(\omega_{\mathbf{q}\sigma})\to(4\pi)^{-1}\int d\Omega\int d\omega C_\Omega\omega^3 f(\omega)=\int\omega^3\langle C_\Omega f(\omega)\rangle_\Omega d\omega,$$

где C_Ω определяется из условия $|g_{\mathbf{q}\sigma}^{+}|^2\sim\omega$ (акустические фононы), $\langle\ldots\rangle_\Omega=(4\pi)^{-1}\int d\Omega\ldots$ — среднее по направлениям. Разлагая подынтегральные выражения вблизи центра ЛФР и линеаризуя уравнения по малым отклонениям от равновесия, получаем

$$\frac{d}{dt}\frac{p-p_0}{p_0}=-\frac{p-p_0}{p_0\tau_{1z}}-\frac{\beta-\beta_0}{\beta_0\tau_{1S}},$$

$$\frac{d}{dt}\frac{\beta-\beta_0}{\beta_0}=-\frac{p-p_0}{p_0\tau_{2z}}-\frac{\beta-\beta_0}{\beta_0\tau_{2S}}, \tag{17}$$

$$\tau_{1Z}^{-1}=\tau^{-1}\left(1+3\left\langle\frac{\delta_{\mathbf{q}2}}{(\omega_0+\delta_{\mathbf{q}1})^2}\right\rangle_\Omega\right),\quad \tau_{1S}^{-1}=\frac{1-p_0^2}{4\tau}\beta_0 p_0\left(\bar{B}_0+\frac{12}{1+p_0}\left\langle\frac{\delta_{\mathbf{q}2}}{\omega_0+\delta_{\mathbf{q}1}}\right\rangle_\Omega\right),$$

$$\tau_{2z}^{-1}=\tau^{-1}\frac{p_0}{\beta_0 D_0^2}\left(\frac{1}{2}p_0\bar{B}_0+3\left\langle\frac{\delta_{\mathbf{q}2}}{\omega_0+\delta_{\mathbf{q}1}}\right\rangle_\Omega\right),$$

$$\tau_{2S}^{-1}=\frac{1-p_0^2}{4D_0^2\tau}\left(2p_0\langle B_{\mathbf{q}}^2\rangle_\Omega+\frac{4}{1+p_0}\langle\delta_{\mathbf{q}2}\rangle_\Omega\right),$$

$$\bar{B}_0=\langle B_{\mathbf{q}}\rangle_\Omega,$$

$$\tau_{1Z\,\mathrm{ex}}^{-1}=\tau^{-1}\left(1+\frac{1}{2}\beta_0\langle J_{\mathbf{q}}\rangle_\Omega\right),\quad \tau_{2Z\,\mathrm{ex}}^{-1}=\frac{p_0}{8\tau}(1-p_0^2)\beta_0\langle J_{\mathbf{q}}\rangle_\Omega,$$

$$\tau_{1S\,\mathrm{ex}}^{-1}=\frac{p_0}{2\tau\beta_0 D_0^2}\left(\langle J_{\mathbf{q}}\rangle_\Omega+\beta_0\langle J_{\mathbf{q}}^2\rangle\right)_\Omega,\quad \tau_{2S\,\mathrm{ex}}^{-1}=\frac{(1-p_0^2)p_0^2}{16\tau D_0^2}\langle J_{\mathbf{q}}^2\rangle_\Omega,$$

$$\tau^{-1}=\pi p\langle C_\Omega(\omega_0+\delta_{\mathbf{q}1})^3\rangle_\Omega,$$

где индекс ex относится к случаю изотропного обменного взаимодействия, а D_0^2 определяется (15) при $p=p_0$. Видно, что релаксация носит двухэкспоненциальный характер, но в отличие от ВТП за время τ_1 устанавливается равновесие внутри спин-системы, а затем за время τ_2 идет более медленный процесс установления равновесия между спин-системой и решеткой. Соответствующие скорости релаксации равны

$$\tau_1^{-1}\simeq\tau^{-1}\left(1+\frac{1-p_0^2}{8D_0^2}p_0\bar{B}_0^2\right),\quad \tau_2^{-1}\simeq\tau^{-1}\frac{1-p_0^2}{D_0^2}\delta_{\mathbf{q}2}, \tag{18}$$

$$\tau_{1\,\mathrm{ex}}^{-1}\simeq\tau^{-1}\left(1+\frac{p_0^2}{16D_0^2}(1-p_0^2)\langle J_{\mathbf{q}}^2\rangle_\Omega\right).$$

$$\tau_{2\,\mathrm{ex}}^{-1}\simeq\tau_{1\,\mathrm{ex}}^{-1}\frac{p_0^2}{16D_0^2}(1-p_0^2)\left(\langle J_{\mathbf{q}}^2\rangle_\Omega-\langle J_{\mathbf{q}}\rangle_\Omega^2\right). \tag{19}$$

Из (19) следует слабая температурная зависимость времен релаксации в спин-системе с изотропным обменным взаимодействием, $\tau_{1\mathrm{ex}}\sim\sim\operatorname{th}1/2\,\beta_0\omega_0$, $\tau_{2\mathrm{ex}}\sim\operatorname{cth}1/2\,\beta_0\omega_0$. В случае дипольных взаимодействий τ_1 по-прежнему слабо зависит от температуры, в то время как τ_2 экспоненциально увеличивается с понижением температуры, $\tau_1\sim\operatorname{th}1/2\,\beta_0\omega_0$, $\tau_2\sim(1-p_0^2)^{-1}\sim\exp\beta_0\omega_0$.

4. Обсуждение результатов

Итак, при НТ кинетика спиновой системы приобретает существенно новые черты по сравнению с ВТП. Это связано прежде всего с появлением сильной термодинамической связи между ЗП и резервуаром ССВ. Однако, как уже было отмечено, представляется интересным описать кинетику спин-системы при НТ на языке квазинезависимых подсистем. В работах [7, 8] было проведено переопределение ЗП и резервуара ССВ с учетом размагничивающего поля. В роли низкотемпературного резервуара ССВ выступает флуктуационная часть ССВ, определяемая следующим образом: однородная часть гамильтониана ССВ (часть пространственного Фурье-образа с нулевым волновым вектором) была отнесена к зеемановской подсистеме (при этом допущено изменение операторной структуры спинового гамильтониана в рамках теории молекулярного поля — часть двухчастичного гамильтониана ССВ заменена одночастичным зеемановским гамильтонианом). Эти переопределенные подсистемы считаются статистически квазинезависимыми, и дальнейшее исследование кинетики спин-системы сводится к изучению воздействия РЧ поля и взаимодействия с решеткой этих квазинезависимых подсистем. С математической точки зрения такое перераспределение приводит к тому, что средняя энергия магнонов оказывается сдвинутой относительно ω_0 на величину первого момента линии ЭПР. Фактически это означает, что средняя энергия магнонов определяется положением края зоны магнонов, в то время как (10) определяет среднюю энергию магнонов как среднюю энергию зоны. В пользу последнего говорит тот факт, что среднее число магнонов определяется именно средней энергией. Таким образом, переопределенные подсистемы не являются статистически квазинезависимыми и нельзя ввести соответствующие независимые температуры подсистем. Зависимость подсистем, в частности, приводит к появлению зависимости средней энергии переопределенной ЗП от температуры нового резервуара ССВ (и наоборот, средняя энергия переопределенного резервуара ССВ зависит от новой зеемановской температуры). Кинетические уравнения для средних энергий подсистем в обозначениях работы [7] имеют вид

$$\frac{d}{dt}\mathcal{H}_Z^* = -N\omega_Z^* W(\Delta^*)\,\mathrm{th}\,\frac{1}{2}(\omega_Z^*\beta_Z - \Delta^*\beta_d),$$

$$\frac{d}{dt}\mathcal{H}_d^* = N\Delta^* W(\Delta^*)\,\mathrm{th}\,\frac{1}{2}(\omega_Z^*\beta_Z - \Delta^*\beta_d). \tag{20}$$

Отметим, что уравнения (20), описывающие насыщение РЧ полем, могут быть получены из (6) после соответствующего переопределения подсистем. Переход от (20) к уравнениям для обратных температур совершается при помощи следующих соотношений:

$$\frac{d}{dt}\mathcal{H}_Z^* = \dot\beta_Z\frac{\partial}{\partial\beta_Z}\mathcal{H}_Z^* + \dot\beta_d\frac{\partial}{\partial\beta_d}\mathcal{H}_Z^* = -C_{ZZ}\dot\beta_Z - C_{Zd}\dot\beta_d,$$

$$\frac{d}{dt}\mathcal{H}_d^* = \dot\beta_d\frac{\partial}{\partial\beta_d}\mathcal{H}_d^* + \dot\beta_Z\frac{\partial}{\partial\beta_Z}\mathcal{H}_d^* = -C_{dd}\dot\beta_d - C_{dZ}\dot\beta_Z. \tag{21}$$

В уравнениях (7) из [7] члены, обусловленные вторыми слагаемыми в (21), отброшены, так как подсистемы считаются независимыми. Но эти вторые слагаемые отличны от нуля, и поэтому кинетическое уравнение, например, для β_Z должно иметь вид

$$\frac{d}{dt}\beta_Z = \frac{-N\omega_Z^* C_{dd} - N\Delta^* C_{Zd}}{C_{ZZ}C_{dd} - C_{dZ}C_{Zd}} W(\Delta^*)\,\mathrm{th}\,\frac{1}{2}(\omega_Z^*\beta_Z - \Delta^*\beta_d),$$

$$C_{ZZ} \simeq \langle\mathcal{H}_Z^{*2}\rangle - \langle\mathcal{H}_Z^*\rangle^2 + \beta_d\left(\langle 2\mathcal{H}_Z^*\rangle\langle\mathcal{H}_d^*\mathcal{H}_Z^*\rangle - \langle\mathcal{H}_d^*\mathcal{H}_Z^{*2}\rangle\right),$$

$$C_{Zd} \simeq \langle\mathcal{H}_d^*\mathcal{H}_Z\rangle, \quad C_{dd} \simeq \langle\mathcal{H}_d^*\rangle^2,$$

$$C_{dZ} \simeq \langle \mathscr{H}_Z^* \mathscr{H}_d^* \rangle - \langle \mathscr{H}_Z^* \rangle \langle \mathscr{H}_d^* \rangle + \beta_d \left(\langle \mathscr{H}_d^{*2} \rangle \langle \mathscr{H}_Z^* \rangle - \langle \mathscr{H}_d^{*2} \mathscr{H}_Z^* \rangle \right),$$
$$\langle \ldots \rangle = \mathrm{Sp} \exp \left(-\beta_Z \mathscr{H}_Z^* \right) \ldots / \mathrm{Sp} \exp \left(-\beta_Z \mathscr{H}_Z^* \right).$$

Отсюда видно, что даже при $\Delta^* = 0$ эволюция β_Z зависит от β_d в отличие от выводов [7].

Литература

[1] *Абрагам А., Гольдман М.* Ядерный магнетизм: порядок и беспорядок. М.: Мир, 1984, т. 2. 360 с.
[2] *Ацаркин В. А., Васнева Г. А.* ЖЭТФ, 1981, т. 80, № 5, с. 2098—2109.
[3] *Кочелаев Б. И., Нигматуллин Р. Р.* ФТТ, 1972, т. 14, № 11, с. 3413—3419.
[4] *Нигматуллин Р. Р.* ФТТ, 1973, т. 15, № 12, с. 3643—3650.
[5] *Кочелаев Б. И.* Тез докл. Всес. конф. по магнитному резонансу в конденсированных средах. Казань, 1984, ч. 3, с. 40.
[6] *Kochelaev B. I.* Proc 22nd Congress AMPERE on Magnetic Resonance and Related Phenomena. Zurich, 1984, p. 2—7.
[7] *Буишвили Л. Л., Фокина Н. П.* ФТТ, 1983, т. 25, № 2, с. 381—386.
[8] *Буишвили Л. Л., Фокина Н. П.* ФТТ, 1983, т. 25, № 6, с. 1761—1767.
[9] *Провоторов Б. Н.* ЖЭТФ, 1961, т. 41, № 5, с. 1582—1591.
[10] *Philippot J.* Phys. Rev., 1964, vol. 133A, N 2, p. 471—480.
[11] *Хеннер Е. К.* Радиоспектроскопия. Пермь, 1985, с. 89—98.
[12] *Альтшулер С. А., Козырев Б. М.* Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972. 672 с.
[13] *Зубарев Д. Н.* Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971. 416 с.
[14] *Buishvili L. L., Zviadadze M. D.* Phys. Lett., 1967, vol. 24A, N 12, p. 661—662.
[15] *Тябликов С. В.* Методы квантовой теории магнетизма. М.: Наука, 1975. 527 с.
[16] *Родак М. И.* ЖЭТФ, 1980, т. 79, № 4 (10), с. 1345—1351.

Казанский государственный
университет им. В. И. Ульянова-Ленина
Казань

Поступило в Редакцию
25 марта 1988 г.
В окончательной редакции
23 мая 1988 г.