

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

Кафедра теоретической физики

Б.З. МАЛКИН, Э.И. БАЙБЕКОВ

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ПАРАМАГНЕТИЗМА

Конспект лекций

Казань – 2015

УДК 531:538
ББК 22.213:22.37

*Принято на заседании кафедры теоретической физики
Протокол № 11 от 8 июня 2015 года*

Рецензент:

доктор физико-математических наук,
профессор кафедры квантовой электроники и радиоспектроскопии
М. В. Еремин

Малкин Б.З.

Квантовая теория парамагнетизма. Конспект лекций

/ Б.З. Малкин, Э.И. Байбеков. – Казань: Казан. ун-т, 2015. – 102 с.

Настоящее учебное пособие составлено на основе курса лекций, которые читались для студентов, специализирующихся по теоретической физике. Содержание лекций в основном представлено в форме краткого конспекта; более подробно изложены темы, рассмотрение которых требует знания некоторых специальных разделов математической физики. Овладение представленным материалом может служить основой для моделирования результатов экспериментальных исследований спектральных и магнитных свойств парамагнитных кристаллов.

© Малкин Б.З., Байбеков Э.И.,

© Казанский университет, 2015

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
1. Магнитный момент	5
2. Движение магнитного момента во внешнем магнитном поле	7
3. Статическая магнитная восприимчивость	9
4. Динамическая магнитная восприимчивость	11
5. Флуктуационно-диссипативная теорема	13
6. Уравнения Блоха	15
7. Электронно-ядерное взаимодействие	16
8. Форма линии магнитного резонанса	20
9. Статистическая теория формы линии	23
10. Теорема Крамерса	27
11. Кристаллическое поле	28
12. Эффективный спиновый гамильтониан	34
13. Адиабатическое приближение	40
14. Релаксация спиновой температуры	57
15. Вероятности однофононных переходов	59
16. Двухфононная спин-решеточная релаксация	61
17. Резонансная флуоресценция фононов	63
18. Сужение резонансных линий за счет движения	64
19. Эффекты узкого фононного горла	65
20. Ядерная релаксация в кристаллах с парамагнитными примесями	69
21. Кроссрелаксация	76
22. Эффект Яна-Теллера, E x e задача	78
23. Кооперативный эффект Яна-Теллера	82
24. Двухуровневая система во внешнем поле, линейно зависящем от времени (квантовое туннелирование намагниченности)	85
Приложения	92
Упражнения	99
Литература	101

ВВЕДЕНИЕ

Данное пособие предназначено для студентов и аспирантов физического факультета, специализирующихся по теории конденсированных сред либо по физике магнитных явлений. Рассмотрены определения физических величин и параметров, используемых в теории спектров и релаксации парамагнитных кристаллов, представлены детали выводов основных уравнений. Представленный в лекциях материал соответствует как отдельным главам монографий, включенных в список литературы, так и опубликованным в различных журналах статьям и обзорам, включая оригинальные работы авторов. Приложения содержат данные, которые необходимы при анализе спектральных характеристик и магнитных свойств конкретных систем. Упражнения могут быть использованы в качестве задач лабораторного практикума и для самостоятельной работы.

1. МАГНИТНЫЙ МОМЕНТ

Уравнения Максвелла в вакууме (\mathbf{h} и \mathbf{e} - напряженности магнитного и электрического поля, соответственно, \mathbf{j} - плотность тока) имеют вид

$$\operatorname{div} \mathbf{h} = 0, \quad \operatorname{rot} \mathbf{h} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{e}}{c \partial t}. \quad (1.1)$$

Усредняя по распределению локальных зарядов и токов в среде, определяем поля в среде

$$\langle \mathbf{h} \rangle = \mathbf{H}, \quad \mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi \mathbf{M}; \quad \langle \mathbf{e} \rangle = \mathbf{E}, \quad \mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}, \quad (1.2)$$

где \mathbf{M} , \mathbf{P} - намагниченность и поляризуемость. Плотность тока равна

$$\mathbf{j} = \sum_a e \mathbf{v}_a \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a), \quad (1.3)$$

где \mathbf{v}_a , \mathbf{r}_a - скорости и координаты частиц с зарядами e .

Функция Лагранжа заряженной частицы имеет вид

$$L = \frac{mv^2}{2} - e\phi + \frac{e}{c} \mathbf{v} \mathbf{A}, \quad (1.4)$$

где \mathbf{A} - векторный потенциал магнитного поля,

$$\mathbf{B} = \operatorname{rot} \mathbf{A}, \quad \mathbf{E} = -\operatorname{grad} \phi - (1/c) d\mathbf{A}/dt, \quad \operatorname{div} \mathbf{A} + \partial \phi / c \partial t = 0. \quad (1.5)$$

Импульс заряженной частицы $\mathbf{p} = m\mathbf{v} + e\mathbf{A}/c$, функция Гамильтона равна

$$H = \frac{(\mathbf{p} - e\mathbf{A}/c)^2}{2m} + e\phi, \quad (1.6)$$

где ϕ - скалярный потенциал поля. В однородном магнитном поле $\mathbf{A} = \mathbf{B} \times \mathbf{r} / 2$,

$$H = p^2 / 2m + e\phi - \mu_B \mathbf{B} \mathbf{l} + O(B^2); \quad (1.7)$$

$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$ (магнетон Бора, e - заряд протона и m - масса электрона).

Магнитный момент по определению равен

$$\mathbf{m}(\mathbf{R}) = \frac{1}{2c} \int (\mathbf{r} - \mathbf{R}) \times \mathbf{j} d^3 r = \sum_a \frac{e}{2c} \mathbf{r}_a \times \mathbf{v}_a = \sum_a \frac{e}{2mc} \mathbf{r}_a \times \mathbf{p}_a = \frac{e\hbar}{2mc} \mathbf{L}, \quad (1.8)$$

где \mathbf{L} - полный орбитальный момент системы заряженных частиц с массой m . Векторный потенциал поля, создаваемого магнитным моментом в удаленной точке R , получим из общего выражения

$$\mathbf{A}(\mathbf{R}) = \frac{1}{c} \int \frac{\mathbf{j}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} dV', \quad (1.9)$$

используя разложение по степеням r'/R :

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(\mathbf{R}) &= \frac{1}{cR} \int \mathbf{j}(\mathbf{r}') \left[1 + \frac{\mathbf{R}\mathbf{r}'}{R^2} \right] dV', \\ \mathbf{j}(\mathbf{R}\mathbf{r}') &= \frac{1}{2} [\mathbf{r}' \times \mathbf{j}] \times \mathbf{R} + \frac{1}{2} \mathbf{j}(\mathbf{R}\mathbf{r}') + \frac{1}{2} \mathbf{r}'(\mathbf{R}\mathbf{j}), \\ \mathbf{A}(\mathbf{R}) &= \frac{1}{cR} \int \mathbf{j}(\mathbf{r}') dV' + \frac{1}{2cR^3} \int [\mathbf{r}' \times \mathbf{j}] dV' \times \mathbf{R} + \frac{1}{2cR^3} \mathbf{K}, \\ \mathbf{a}\mathbf{K} &= \int dV' [(\mathbf{a}\mathbf{j})(\mathbf{R}\mathbf{r}') + (\mathbf{a}\mathbf{r}')(\mathbf{R}\mathbf{j})] = \int dV' \mathbf{j} \nabla_{r'} \cdot (\mathbf{a}\mathbf{r}')(\mathbf{R}\mathbf{r}') = \\ &= \int dV' \operatorname{div} [\mathbf{j}(\mathbf{a}\mathbf{r}')(\mathbf{R}\mathbf{r}')]. \\ \nabla \mathbf{j} &= 0, \quad \mathbf{a}\mathbf{K} = \oint (dS \mathbf{j})(\mathbf{R}\mathbf{r}')(\mathbf{r}'\mathbf{a}) = 0. \quad \mathbf{K} = 0. \end{aligned}$$

$$\mathbf{A}(\mathbf{R}) = \frac{\mathbf{m} \times \mathbf{R}}{R^3}. \quad (1.10)$$

Энергия взаимодействия частицы с магнитным полем $E = -\mathbf{m}\mathbf{B}$.

Теорема Ван-Левен: *в рамках классической физики магнитный момент равновесной макроскопической системы равен нулю.*

Статистический интеграл с гамильтонианом (1.6) классической заряженной частицы во внешнем магнитном поле не зависит от поля (при интегрировании по импульсу в бесконечных пределах замена переменных освобождает от векторного потенциала), соответственно не зависит от поля средняя энергия частицы в состоянии термодинамического равновесия, магнитный момент обращается в ноль.

Релятивистское уравнение Дирака для свободной частицы имеет вид

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = (c\alpha\mathbf{p} + \beta mc^2)\Psi, \quad (1.11)$$

где Ψ - столбец 4-го ранга. В центрально-симметричном поле

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = (c\alpha\mathbf{p} + \beta mc^2 + V(r))\Psi. \quad (1.12)$$

Полный момент количества движения равен $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$, где собственный момент (спин) равен (σ_α - матрицы Паули)

$$\mathbf{s} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma}' = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \boldsymbol{\sigma} & 0 \\ 0 & \boldsymbol{\sigma} \end{vmatrix}.$$

Уравнение Дирака частицы во внешнем электромагнитном поле

$$\varepsilon\Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = (c\alpha\mathbf{p} - e\alpha\mathbf{A} + \beta mc^2 + e\phi)\Psi$$

при $v \ll c$ сводится к нерелятивистскому уравнению Паули

$$\left[\frac{(\mathbf{p} - e\mathbf{A}/c)^2}{2m} + e\phi - \frac{e\hbar}{mc} \mathbf{sH} \right] \Psi = E\Psi, \quad \varepsilon = E + mc^2, \quad (1.13)$$

отсюда получаем полный магнитный момент частицы $\mathbf{m} = \mu_B (\mathbf{l} + 2\mathbf{s})$.

2. ДВИЖЕНИЕ МАГНИТНОГО МОМЕНТА ВО ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Магнитный момент ядра $\boldsymbol{\mu} = \gamma\hbar\mathbf{I}$; энергия ядра в постоянном и переменном магнитных полях равна

$$H = -\gamma\hbar\mathbf{I}[\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1(t)] = -\gamma\hbar\mathbf{I}\mathbf{B}. \quad (2.1)$$

Предположим, что постоянное поле \mathbf{B}_0 направлено вдоль оси z , а зависимость поля от времени обусловлена вращением вектора \mathbf{B}_1 в плоскости xy : $\mathbf{B}_1(t) = B_1(\cos \omega t, \sin \omega t, 0)$ Уравнение движения момента имеет вид

$$\frac{d\mathbf{I}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{I}, H] = \gamma\mathbf{I} \times \mathbf{B}. \quad (2.2)$$

Перейдем во вращающуюся систему координат:

$$\frac{d\mathbf{I}}{dt} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{I} + \frac{\partial \mathbf{I}}{\partial t}, \quad (2.3)$$

справа производная берется во вращающейся системе координат. Подстановка (2.2) в (2.3) дает систему линейных уравнений, решение которой может быть получено стандартными методами. Рассмотрим другой способ решения задачи. Введем оператор поворота $U = e^{-i\omega t I_z}$ (U^{-1} – оператор поворота системы координат). Решаем уравнение Шредингера $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi$.

Ищем волновую функцию в виде $\Psi = U\varphi$.

$$i\hbar \frac{\partial U\varphi}{\partial t} = HU\varphi, \quad (2.4)$$

$$i\hbar U \frac{\partial \varphi}{\partial t} + i\hbar U(-iI_z\omega)\varphi = HU\varphi. \quad (2.5)$$

Умножаем слева на U^{-1} , получаем

$$i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} = H'\varphi - \hbar\omega I_z\varphi, \quad (2.6)$$

где

$$H' = U^{-1}HU = -\gamma\hbar B_0 I_z - \frac{1}{2}\gamma\hbar B_1 e^{iI_z\omega t} (e^{-i\omega t} I_+ + e^{i\omega t} I_-) e^{-iI_z\omega t},$$

$$U^{-1}I_{\pm}U = I_{\pm}e^{\pm i\omega t}.$$

(чтобы найти $e^{at} B e^{-at} = f(t)$ дифференцируем по t функцию $f(t)$). Решение имеет вид

$$\varphi(t) = \exp[it\{(\omega + \omega_0)I_z + \omega_1 I_x\}] \varphi(0), \quad (2.7)$$

где $\omega_0 = \gamma B_0$, $\omega_1 = \gamma B_1$. Введем $\cos\theta = (\omega + \omega_0) / \Omega$, $\sin\theta = \omega_1 / \Omega$.

$$\Omega = [\omega_1^2 + (\omega + \omega_0)^2]^{1/2}, \quad \mathbf{n} = (\sin\theta, 0, \cos\theta).$$

Получаем

$$\Psi(t) = e^{-iI_z\omega t} e^{i\Omega t(\mathbf{n}\cdot\mathbf{I})} \Psi(0). \quad (2.8)$$

Допустим, $\Psi(0) = |I_z = m\rangle$. В произвольный момент времени $\Psi(t) = \sum_{m'} c_{m'} |m'\rangle$. Вероятность перехода $m \rightarrow m'$ за время t равна

$$P_{mm'}(t) = |\langle m' | \Psi(t) \rangle|^2 = |\langle m' | e^{-i\omega t I_z} e^{i\Omega t (\mathbf{nI})} | m \rangle|^2. \quad (2.9)$$

Если $\mathbf{I} = \boldsymbol{\sigma} / 2$,

$$P_{mm'}(t) = |\langle m' | (\cos(\omega t / 2) - i\sigma_z \sin(\omega t / 2)) \times \\ \times (\cos(\Omega t / 2) + i(\mathbf{n}\boldsymbol{\sigma}) \sin(\Omega t / 2)) | m \rangle|^2,$$

и

$$P_{1/2 \rightarrow -1/2}(t) = \sin^2 \theta \sin^2(\Omega t / 2). \quad (2.10)$$

При резонансе $\omega + \omega_0 = 0$, и $P_{1/2 \rightarrow -1/2} = \sin^2(\omega_1 t / 2)$.

3. СТАТИЧЕСКАЯ МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

Определение восприимчивости:

$$\chi_{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial M_\alpha}{\partial B_\beta} \right)_{B \rightarrow 0}, \quad (3.1)$$

где \mathbf{B} – внешнее магнитное поле, $M_\alpha = -\frac{\partial E}{\partial B_\alpha}$, и E – собственное значение оператора Гамильтона системы: $H\Psi - E\Psi = 0$. Выполнив следующие операции:

$$\left(\frac{\partial}{\partial B_\alpha} (H - E) \right) \Psi + (H - E) \frac{\partial \Psi}{\partial B_\alpha} = 0,$$

$$\left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial B_\alpha} - \frac{\partial E}{\partial B_\alpha} \right| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \left| (H - E) \frac{\partial \Psi}{\partial B_\alpha} \right\rangle = 0,$$

$$\left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial B_\alpha} - \frac{\partial E}{\partial B_\alpha} \right| \Psi \right\rangle + \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial B_\alpha} \left| (H - E)^* \Psi^* \right\rangle = \left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial B_\alpha} \right| \Psi \right\rangle - \frac{\partial E}{\partial B_\alpha} = 0,$$

получаем оператор магнитного момента $M_\alpha = -\frac{\partial H}{\partial B_\alpha}$.

Вычисляем восприимчивость (предполагаем, что $[H, M]=0$, в этом случае ванфлековская восприимчивость равна нулю):

$$\chi_{\alpha\beta} = \frac{\partial}{\partial B_\beta} \text{Sp } M_\alpha \exp[-(H - B_\gamma M_\gamma) / kT] / \text{Sp} \exp[-(H - B_\gamma M_\gamma) / kT]$$

и при $B \rightarrow 0$

$$\chi_{\alpha\beta} = [\langle M_\alpha M_\beta \rangle - \langle M_\alpha \rangle \langle M_\beta \rangle] / kT. \quad (3.2)$$

Представим восприимчивость через корреляционную функцию магнитного момента.

$$H = H_0 - \mathbf{B}\mathbf{M}.$$

$$\delta \langle \mathbf{M} \rangle = \text{Sp } \mathbf{M} \rho(H) - \text{Sp } \mathbf{M} \rho(H_0).$$

$$\begin{aligned} \exp(-\beta H) &= \exp(-\beta H_0) + \Delta = \\ &= [\exp(-\beta H) \exp(\beta H_0)] \exp(-\beta H_0) = V(\beta) \exp(-\beta H_0). \end{aligned}$$

Введем $V(\beta) = \exp(-\beta H) \exp(\beta H_0)$,

$$\begin{aligned} \frac{dV(\beta)}{d\beta} &= \exp(-\beta H)(H_0 - H) \exp(\beta H_0) = \mathbf{B} \exp(-\beta H) \mathbf{M} \exp(\beta H_0) \\ &= \mathbf{B} V(\beta) \mathbf{M} (i\hbar\beta). \end{aligned}$$

Здесь $M(x) = \exp(iH_0 x / \hbar) M \exp(-iH_0 x / \hbar)$.

В линейном приближении по \mathbf{B} получаем $V = 1 + \mathbf{B} \int_0^\beta \mathbf{M}(i\hbar\lambda) d\lambda$,

$$\exp(-\beta H) = \exp(-\beta H_0) + \mathbf{B} \int_0^\beta \exp(-\lambda H_0) \mathbf{M} \exp[(\lambda - \beta)H_0] d\lambda.$$

$$\begin{aligned} \delta \langle M_\alpha \rangle &= \frac{\text{Sp} \left[M_\alpha \exp(-\beta H_0) + \mathbf{B} \int_0^\beta M_\alpha \exp(-\lambda H_0) \mathbf{M} \exp[(\lambda - \beta)H_0] d\lambda \right]}{\text{Sp} \left[\exp(-\beta H_0) + \mathbf{B} \int_0^\beta \exp(-\lambda H_0) \mathbf{M} \exp[(\lambda - \beta)H_0] d\lambda \right]} - \\ &= \frac{\text{Sp } M_\alpha \exp(-\beta H_0)}{\text{Sp} \exp(-\beta H_0)}. \end{aligned}$$

$$\chi_{\alpha\beta} = \frac{\delta \langle M_\alpha \rangle}{B_\beta} = \int_0^\beta \langle M_\alpha(0) M_\beta(i\hbar\lambda) \rangle d\lambda - \int_0^\beta \langle M_\alpha \rangle \langle M_\beta(i\hbar\lambda) \rangle d\lambda. \quad (3.3)$$

Изотермическую восприимчивость системы с известными уровнями энергии E_k и волновыми функциями, используемыми при вычислении матрицы оператора магнитного момента m , можно вычислить по формуле Ван-Флека:

$$\chi_{\alpha\beta} = -\frac{\partial^2 F}{\partial B_\alpha \partial B_\beta} \quad (F - \text{свободная энергия системы}).$$

$$\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{B}) = \beta \left[\sum_i \langle i | m_\alpha | i \rangle \langle i | m_\beta | i \rangle \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} - M_{0\alpha} M_{0\beta} \right] - \sum_{i,k \neq i} (\langle i | m_\alpha | k \rangle \langle k | m_\beta | i \rangle + \langle i | m_\beta | k \rangle \langle k | m_\alpha | i \rangle) \frac{e^{-\beta E_i}}{Z(E_i - E_k)}, \quad (3.4)$$

где $M_{0\alpha} = \text{Sp}(\rho m_\alpha)$ и Z – статистическая сумма.

Адиабатическая восприимчивость равна

$$\chi_{\alpha\beta,S} = \left(\frac{\partial M_\alpha}{\partial B_\beta} \right)_S = \chi_{\alpha\beta} - \frac{T}{C_B} \left(\frac{\partial M_\alpha}{\partial T} \right)_B \left(\frac{\partial M_\beta}{\partial T} \right)_B.$$

4. ДИНАМИЧЕСКАЯ МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

В неоднородном переменном магнитном поле $\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}(t)$

$$\langle M_\alpha(r,t) \rangle = \int_{-\infty}^t \int \chi_{\alpha\beta}(r-r', t-t') B_\beta(r', t') dt' dr', \quad (4.1)$$

$$H = H_0 - \mathbf{M}\mathbf{B}(t). \quad (4.2)$$

Вычислим момент (4.1) для системы с гамильтонианом (4.2) по методу Кубо (линейная реакция на внешнее возмущение).

$$\langle \mathbf{M} \rangle = \text{Sp}(\rho \mathbf{M}),$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} [\rho, H] = \frac{i}{\hbar} [\rho, H_0 + V_t].$$

В представлении взаимодействия операторы имеют вид

$$A(t) = \exp(iH_0 t / \hbar) A \exp(-iH_0 t / \hbar).$$

$\rho(t) = \rho_0 + \Delta\rho(t)$, где $\rho_0 = e^{-H_0/kT} / Z$ - равновесная матрица плотности.

$$\frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [V_t(t), \rho(t)],$$

$$\frac{\partial \Delta\rho(t)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [V_t(t), \rho_0 + \Delta\rho(t)].$$

Решение строится по методу последовательных приближений:

$$\Delta\rho(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t [V_{t'}(t'), \rho_0] dt' + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t'} [V_{t'}(t'), [V_{t''}(t''), \rho_0]] dt' dt'' + \dots$$

В первом приближении $\Delta\rho = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t [V_{t'}(t'-t), \rho_0] dt'$. Теперь получаем

$$\begin{aligned} \langle M \rangle &= \langle M \rangle_0 + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \theta(t-t') \text{Sp} M [V_{t'}(t'-t), \rho_0] = \\ &= \langle M \rangle_0 + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \theta(t-t') \langle [M, V_{t'}(t'-t)] \rangle_0. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Введем оператор $\mathbf{M}(t) = e^{iH_0 t/\hbar} \mathbf{M} e^{-iH_0 t/\hbar}$. Подставляем возмущение в (4.3):

$$\langle M_\alpha \rangle = \langle M_\alpha \rangle_0 + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \theta(t-t') \langle [M_\alpha, M_\beta(t'-t)] B_\beta(t') \rangle_0,$$

или

$$\langle M_\alpha \rangle = \langle M_\alpha \rangle_0 + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \theta(t-t') \langle [M_\alpha(t-t'), M_\beta(0)] \rangle_0 B_\beta(t').$$

Таким образом,

$$\frac{i}{\hbar} \theta(t-t') \langle [M_\alpha(t-t'), M_\beta(0)] \rangle_0 = G_{\alpha\beta}(t-t') = \chi_{\alpha\beta}(t-t')$$

– динамическая восприимчивость есть запаздывающая двухвременная коммутаторная термодинамическая функция Грина.

$$G_{\alpha\beta}(t) = (i/\hbar)\theta(t)\text{Sp}\rho[M_{\alpha}(t),M_{\beta}(0)] = \int_{-\infty}^{\infty} G_{\alpha\beta}(\omega)e^{-i\omega t}d\omega. \quad (4.4)$$

Вычисляем шпуры на собственных функциях H_0 :

$$\langle M_{\alpha}(t)M_{\beta} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} J_{\alpha\beta}(\omega)e^{-i\omega t}d\omega,$$

$$\langle M_{\beta}M_{\alpha}(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} J_{\beta\alpha}(\omega)e^{-i\omega t}d\omega,$$

$$J_{\beta\alpha} = \frac{1}{Z} \sum_{nk} M_{\beta,nk}M_{\alpha,kn}e^{-E_n/kT} \delta(\omega - \omega_{nk}),$$

$$J_{\beta\alpha} = J_{\alpha\beta}e^{-\hbar\omega/kT}, \quad J_{\alpha\beta} = \frac{1}{Z} \sum_{nk} M_{\alpha,nk}M_{\beta,kn}e^{-E_n/kT} \delta(\omega + \omega_{nk}),$$

$$G_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt G_{\alpha\beta}(t)e^{i\omega t} = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{J_{\beta\alpha}(\omega')(e^{\hbar\omega'/kT} - 1)}{\omega' - \omega - i\varepsilon},$$

$$G_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} P \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{J_{\beta\alpha}(\omega')(e^{\hbar\omega'/kT} - 1)}{\omega' - \omega} + i \frac{1}{2\hbar} J_{\beta\alpha}(\omega)(e^{\hbar\omega/kT} - 1),$$

$$\text{Re}G_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\text{Im}G_{\alpha\beta}(\omega')}{\omega' - \omega}.$$

5. ФЛУКТУАЦИОННО-ДИССИПАТИВНАЯ ТЕОРЕМА

По определению, среднее значение момента равно

$$\langle M_{\alpha}(t) \rangle = \int_{-\infty}^t \chi_{\alpha\beta}(t-t')B_{\beta}(t')dt', \quad (5.1)$$

где $\chi_{\alpha\beta}(-|t|) = 0$. Введем переменное магнитное поле

$$B_{\beta}(t) = B_{\beta}e^{-i\omega t + \varepsilon t} + c.c., \quad \varepsilon > 0; \quad (5.2)$$

тогда

$$\langle M_\alpha(t) \rangle = B_\beta e^{(-i\omega+\varepsilon)t} \int_0^\infty \chi_{\alpha\beta}(t'') e^{(i\omega-\varepsilon)t''} dt'' + c.c.$$

Вследствие (5.1)

$$\langle M_\alpha(t) \rangle = B_\beta e^{(-i\omega+\varepsilon)t} \int_{-\infty}^\infty \chi_{\alpha\beta}(t'') e^{(i\omega-\varepsilon)t''} dt'' + c.c. = \chi_{\alpha\beta}(\omega) B_\beta e^{(-i\omega+\varepsilon)t} + c.c.,$$

$$\chi(\omega) = 2\pi G(\omega) = \chi^*(-\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega). \quad (5.3)$$

Гамильтониан системы

$$H = H_0 + H'(t); \quad H'(t) = -\mathbf{M}\mathbf{B}(t).$$

Скорость изменения энергии равна

$$\frac{d\langle E \rangle}{dt} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial t} \right\rangle = -\langle \mathbf{M} \rangle \frac{d\mathbf{B}(t)}{dt} =$$

$$-B_\alpha \chi_{\alpha\beta} B_\beta e^{2(-i\omega+\varepsilon)t} (-i\omega + \varepsilon) - B_\alpha \chi_{\alpha\beta}^* B_\beta (-i\omega + \varepsilon) + c.c.$$

Средняя скорость изменения энергии (усредняем за период изменения

внешнего поля: $A_T = \frac{1}{T} \int_0^T A dt$, $T = 2\pi / \omega$) равна

$$\frac{d\langle E \rangle}{dt} \Big|_T = 2\omega B_\alpha \chi''_{\alpha\beta}(\omega) B_\beta > 0. \quad (5.4)$$

Квантостатистический расчет диссипации энергии системы

Вероятность перехода между стационарными состояниями в переменном поле равна (одинакова для переходов вверх и вниз)

$$W_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle n | H'(t) | m \rangle|^2 \delta(\omega_{nm} \pm \omega) =$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle n | M_\alpha | m \rangle B_\alpha|^2 [\delta(\omega_{nm} - \omega) + \delta(\omega_{nm} + \omega)].$$

$$\left\langle \frac{dH}{dt} \right\rangle_T = \sum_{nm} \hbar \omega_{mn} W_{n \rightarrow m} \rho_n = \frac{1}{2} \sum_{nm} \hbar \omega_{mn} W_{n \rightarrow m} (\rho_n - \rho_m). \quad (5.5)$$

$$\left\langle \frac{dH}{dt} \right\rangle_T = 2\omega B_\alpha B_\beta \frac{\pi}{\hbar} \frac{1}{2} \sum_{nm} \langle n | M_\alpha | m \rangle \langle m | M_\beta | n \rangle (\rho_n - \rho_m) \delta(\omega_{mn} - \omega),$$

где $\rho_n = e^{-E_n/kT} \left(\sum_m e^{-E_m/kT} \right)^{-1}$. Сравнивая с (5.4), получаем

$$\chi''_{\alpha\beta} = \frac{\pi}{\hbar} \frac{1}{2} \sum_{nm} \langle n | M_\alpha | m \rangle \langle m | M_\beta | n \rangle (\rho_n - \rho_m) \delta(\omega_{mn} - \omega).$$

$$\langle M_\alpha \rangle_0 = \text{Sp}(\rho M_\alpha) = 0.$$

$$\langle M_\alpha M_\beta \rangle_0 = [\text{Sp}(\rho M_\alpha(t) M_\beta) + \text{Sp}(\rho M_\alpha M_\beta(t))]/2, \text{ где } t \rightarrow 0.$$

Расчет с использованием собственных функций H_0 ($H_0 \Psi_i = E_i \Psi_i$) дает

$$\langle M_\alpha M_\beta + M_\beta M_\alpha \rangle_0 = 2 \int_{-\infty}^{\infty} g_{\alpha\beta}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega = \int_{-\infty}^{\infty} (J_{\alpha\beta}(\omega) + J_{\beta\alpha}(\omega)) e^{-i\omega t} d\omega, \quad t \rightarrow 0.$$

$$g_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{2} (e^{\hbar\omega/kT} + 1) J_{\beta\alpha}.$$

Получаем

$$g_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{\hbar}{2\pi} \chi''_{\alpha\beta}(\omega) \text{cth}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right). \quad (5.6)$$

6. УРАВНЕНИЯ БЛОХА

Уравнения движения магнитного момента частицы с продольным временем релаксации T_1 и поперечным временем релаксации T_2 во внешнем магнитном поле имеют вид

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B} - \mathbf{i} \frac{M_x}{T_2} - \mathbf{j} \frac{M_y}{T_2} + \mathbf{k} \frac{M_0 - M_z}{T_1}, \quad (6.1)$$

где γ - гиромагнитное отношение, $\mathbf{B} = \mathbf{k}B_0 + \mathbf{i}B_1 \cos \omega t - \mathbf{j}B_1 \sin \omega t$ (вращающееся переменное поле B_1).

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(M_y B_0 + M_z B_1 \sin \omega t) - \frac{M_x}{T_2},$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(-M_x B_0 + M_z B_1 \cos \omega t) - \frac{M_y}{T_2},$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(-M_y \cos \omega t - M_x \sin \omega t)B_1 - \frac{M_z - M_0}{T_1}.$$

Введём величины $M_{\mp} = M_x \pm iM_y$ и Ларморовы частоты $\omega_0 = \gamma B_0$, $\omega_1 = \gamma B_1$.

$$\frac{dM_+}{dt} = -iM_+ \omega_0 + iM_z \omega_1 e^{-i\omega t} - \frac{M_+}{T_2}$$

$$\frac{dM_-}{dt} = iM_- \omega_0 - iM_z \omega_1 e^{i\omega t} - \frac{M_-}{T_2}.$$

Ищем решение в виде $M_{\pm} \propto N_{\pm}(t)e^{\mp i\omega t}$, $\frac{dN_{\pm}}{dt} = 0$.

$$N_{\pm} = \frac{M_z \omega_1}{\omega_0 - \omega \mp i / T_2}$$

$$M_z = M_0 + i\omega_1 T_1 (N_+ - N_-) / 2.$$

$$M_x(t) = B_1(\chi'(\omega) \cos \omega t + \chi''(\omega) \sin \omega t),$$

где (используем соотношение $M_0 = \chi_0 B_0$)

$$\chi'(\omega) = \frac{\omega_0 T_2^2 (\omega_0 - \omega)}{1 + \omega_1^2 T_1 T_2 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2} \chi_0, \quad (6.2)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{\omega_0 T_2}{1 + \omega_1^2 T_1 T_2 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2} \chi_0. \quad (6.3)$$

В сильном переменном поле можно пренебречь в знаменателе $\omega - \omega_0$, фактор насыщения равен $\omega_1^2 T_1 T_2$, в слабом поле ширина определяется $1/T_2$.

7. ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Энергия квадрупольного момента ядра

Энергия взаимодействия электронного и ядерного зарядов с плотностями ρ_e и ρ_n равна

$$W = \iint d\mathbf{r}_n d\mathbf{r}_e \frac{\rho_n \rho_e}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_n|} = \sum_{lm} A_{lm} B_{lm}^*. \quad (7.1)$$

Если $r_n < r_e$,

$$A_{lm} = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \int d\mathbf{r}_n \rho_n r_n^l Y_l^m(\mathbf{r}_n)$$

– компоненты электрического мультипольного момента ядра. Волновые функции ядер характеризуются четностью, и средние значения нечетных моментов в основном состоянии равны нулю. При $l=2$, A_{2m} – компоненты неприводимого тензорного оператора 2-го ранга. Каждому состоянию ядра отвечает определенное значение ядерного спина I . По теореме Вигнера-Эккарта матричные элементы тензорных операторов T_{pk} равны

$$\langle \text{Im} | T_{pk} | I' m' \rangle = (-1)^{I-m} \langle I || T_p || I' \rangle \begin{pmatrix} I & p & I' \\ -m & k & m' \end{pmatrix}. \quad (7.2)$$

В частности,

$$\langle \text{Im} | A_{2k} | \text{Im}' \rangle = (-1)^{I-m} \langle I || A_2 || I \rangle \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -m & k & m' \end{pmatrix}.$$

Квадрупольный момент проявляется только в случае, когда $I \geq 1$.

$$B_{lm} = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \int d\mathbf{r}_e \rho_e r_e^{-(l+1)} Y_l^m(\mathbf{r}_e).$$

Определим квадрупольный момент ядра Q :

$$eQ / 2 = \langle II | A_{20} | II \rangle.$$

$$A_{20} = \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \int d\mathbf{r}_n \rho_n r_n^2 Y_2^0(\mathbf{r}_n) = \frac{1}{2} \int \rho_n (3z^2 - r^2) d\mathbf{r}_n \rightarrow \frac{a}{2} [3I_z^2 - I(I+1)],$$

$$\frac{1}{2} eQ = \frac{a}{2} [3I^2 - I(I+1)], \quad a = \frac{eQ}{I(2I-1)}. \quad (7.3)$$

Оператор квадрупольного момента ядра $Q^{(m)} = A_{2m}$.

$$Q^{(0)} = \frac{a}{2} [3I_z^2 - I(I+1)],$$

$$Q^{(\pm 1)} = \mp \frac{a\sqrt{6}}{4} [I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_z],$$

$$Q^{(\pm 2)} = \frac{a\sqrt{6}}{4} I_{\pm}^2.$$

$$B_{20} = \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \int d\mathbf{r}_e \rho_e r_e^{-3} Y_2^0(\mathbf{r}_e) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_e \rho_e r_e^{-5} (3z_e^2 - r_e^2) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_e \rho_e (1/r_e)_{zz}.$$

Введем тензор второго ранга $V_{\alpha\beta}$, определяющий градиент электрического поля на ядре, тогда можно записать энергию ядра в виде $W = \sum_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta}$, где $Q_{\alpha\beta}$ - линейные комбинации $Q^{(m)}$.

$$B_{2\pm 1} \approx V_{xz} \pm iV_{yz}, B_{2\pm 2} \approx V_{xx} - V_{yy} \pm 2iV_{xy}.$$

Электронная плотность атома

$$\rho_e(\mathbf{r}) = \sum_i (-e) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i).$$

Теперь B_{2m} - операторы в пространстве электронных волновых функций. В частности,

$$B_{20} = -\frac{e}{2} \sum_i \frac{3z_i^2 - r_i^2}{r_i^5}.$$

В случае одного nl электрона

$$B_{20} = -\frac{e\alpha}{2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl} [3l_z^2 - l(l+1)].$$

Чтобы найти коэффициент α , рассмотрим

$$\int \cos^2 \theta |Y_l^m|^2 d\Omega = \alpha \langle lm | l_z^2 | lm \rangle, \text{ при } m=l \quad \alpha = \frac{1}{l^2} \int \cos^2 \theta |Y_l^l|^2 d\Omega.$$

$$W \approx eQ[3(\mathbf{II})^2 + 3(\mathbf{II})/2 + I(I+1)l(l+1)],$$

$$W \approx eQ\{[3I_z^2 - I(I+1)][l_z^2 - l(l+1)/3] + (I_x I_y + I_y I_x)(l_x l_y + l_y l_x) + (I_x^2 - I_y^2)(l_x^2 - l_y^2) + (I_x I_x + I_x I_x)(l_x l_x + l_x l_x) + (I_x I_y + I_y I_x)(l_x l_y + l_y l_x)\}$$

$$\begin{aligned}
H_Q &= \frac{e^2 Q(1-\gamma)}{4I(2I-1)} [(3I_z^2 - I(I+1))V_{zz} + \dots] - \\
& - \frac{3e^2 Q \alpha(LSJ)}{4I(2I-1) \langle r^3 \rangle} \left[\frac{1}{3} (3J_z^2 - J(J+1))(3I_z^2 - I(I+1)) + \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{2} (J_-^2 I_+^2 + J_+^2 I_-^2) + \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{2} (J_+ J_z + J_z J_+) (I_- I_z + I_z I_-) + \frac{1}{2} (J_- J_z + J_z J_-) (I_+ I_z + I_z I_+) \right], \tag{7.4}
\end{aligned}$$

где $\alpha(LSJ)$ - приведенный матричный элемент сферического тензора второго ранга, γ - фактор антиэкранирования.

Магнитное сверхтонкое взаимодействие

Магнитный момент ядра $\boldsymbol{\mu} = \gamma \hbar \mathbf{I}$.

Магнитное поле магнитного момента $\mathbf{B} = \text{rot} \mathbf{A}$, $\mathbf{A} = \text{rot}(\boldsymbol{\mu}/r) = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{r}/r^3$,

$$\mathbf{B} = -\boldsymbol{\mu}/r^3 + 3\mathbf{r}(\boldsymbol{\mu}\mathbf{r})/r^5 - \boldsymbol{\mu}\Delta(1/r).$$

Гамильтониан электрона

$$H = p^2/2m + \frac{e}{2mc} (\mathbf{A}\mathbf{p} + \mathbf{p}\mathbf{A}) + 2\mu_B \mathbf{s}\mathbf{B} + O(A^2).$$

Выделим слагаемые, зависящие от магнитного момента ядра:

$$H_{hf} = \frac{e}{mc} \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{r} \cdot \mathbf{p}/r^3 + 2\mu_B \mathbf{s}\mathbf{B} = \frac{2\mu_B \gamma \hbar}{r^3} [(\mathbf{1} - \mathbf{s})\mathbf{I} + 3(\mathbf{s}\mathbf{r})(\mathbf{I}\mathbf{r})/r^2 - \mathbf{s}\mathbf{I}r^3 \Delta(1/r)].$$

$$\begin{aligned}
\int \Delta(1/(r+a)) f(r) dV &= 4\pi \int r^2 dr f(r) \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{r+a} \right) = \\
&= 4\pi \int dr f(r) \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{r+a} \right) = \\
&= 4\pi f r^2 \frac{d}{dr} (1/(r+a)) \Big|_0^\infty - 4\pi \int_0^\infty df(r) r^2 \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{r+a} \right) = 4\pi \int_0^\infty df \frac{r^2}{(r+a)^2}.
\end{aligned}$$

При $a \rightarrow 0$, $f(\infty) = 0$, получаем

$$\lim_{a \rightarrow 0} \int \Delta(1/r+a) f dV = -4\pi f(0).$$

Следовательно, $\Delta(1/r) = -4\pi\delta(r)$.

Представим H_{hf} в виде

$$H_{hf} = 2\mu_B\gamma\hbar[(\mathbf{1} - \mathbf{s})\mathbf{I} / r^3 + 3(\mathbf{sr})(\mathbf{Ir}) / r^5 - \mathbf{sI}\Delta(1/r) / 3 - 2\mathbf{sI}\Delta(1/r) / 3].$$

Отметим, что

$$-\mathbf{sI} / r^3 + 3(\mathbf{sr})(\mathbf{Ir}) / r^5 = (\mathbf{s}\nabla)(\mathbf{I}\nabla) \frac{1}{r}.$$

Компоненты оператора

$$[(\mathbf{s}\nabla)(\mathbf{I}\nabla) - \mathbf{sI}\Delta / 3] = s_\alpha I_\beta \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \frac{\partial^2}{\partial x_\gamma \partial x_\gamma} \right\}$$

преобразуются, как компоненты сферического оператора 2-го ранга, соответствующие матричные элементы на сферических функциях Y_{lm} отличны от нуля, только если $l \geq 1$. Таким образом, при $l=0$

$$H_{hf} = 16\pi\mu_B\gamma\hbar\mathbf{sI}\delta(r) / 3,$$

при $l \neq 0$

$$H_{hf} = 2\mu_B\gamma\hbar[(\mathbf{1} - \mathbf{s})\mathbf{I} / r^3 + 3(\mathbf{sr})(\mathbf{Ir}) / r^5]. \quad (7.5)$$

8. ФОРМА ЛИНИИ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Гамильтониан ядер во внешнем магнитном поле запишем в виде

$$H = H_0 + V(t),$$

где $H_0 = -\gamma\hbar \sum I_{zl} B + H_{dd}$ (l - номер узла решетки).

$$V(t) = -\gamma\hbar \sum I_{xl} B_1 \cos \omega t,$$

где $I_\alpha = \sum_l I_{\alpha l}$.

Рассмотрим высокотемпературное приближение ($\hbar\omega \ll kT$) для ядер в жесткой решетке в сильном поле ($\gamma\hbar B \gg (\gamma\hbar)^2 / a^3$, где a - постоянная решетки). Допустим, что форма линии описывается функцией $g(\omega)$.

$$\int g(\omega) d\omega = 1, \quad g(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{i\omega t} dt, \quad f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega) e^{-i\omega t} d\omega.$$

$$\frac{d^n}{dt^n} f(t)|_{t=0} = \int d\omega g(\omega) \frac{(-i\omega)^n}{2\pi} = \frac{(-i)^n}{2\pi} M_n, \quad f(t) = \sum_n \frac{(-it)^n}{2\pi n!} M_n.$$

Моменты M_n определяют форму линии. Для Гауссовой кривой $(M_4 / M_2^2) = 3$.

Дипольная ширина при высоких температурах в сильном постоянном поле

Допустим $kT \gg \gamma \hbar B \gg \gamma^2 \hbar^2 / r^3$. Эффективный гамильтониан, пренебрегая несекулярными слагаемыми, смешивающими состояния с различными полными величинами I_z и индуцирующими сателлиты основного перехода на частоте $\omega_0 = \gamma \hbar B$, запишем в виде

$$H = -\sum \gamma \hbar B I_{zi} + \frac{1}{4} \gamma^2 \hbar^2 \sum_{ik} \frac{1}{r_{ik}^3} [3I_{zi} I_{zk} - \mathbf{I}_i \mathbf{I}_k] [1 - 3 \cos^2(\theta_{ik})] = H_Z + H_A + H_B,$$

где $H_Z = -\sum \gamma \hbar B I_{zi}$,

$$H_A = \frac{1}{4} \gamma^2 \hbar^2 \sum_{ik} \frac{1}{r_{ik}^3} 3I_{zi} I_{zk} [1 - 3 \cos^2(\theta_{ik})],$$

$$H_B = -\frac{1}{4} \gamma^2 \hbar^2 \sum_{ik} \frac{1}{r_{ik}^3} \mathbf{I}_i \mathbf{I}_k [1 - 3 \cos^2(\theta_{ik})].$$

Вероятность перехода $M \rightarrow M'$ ($M = I_z$) пропорциональна $|\langle M | I_x | M' \rangle|^2$.

Средний квадрат частоты перехода - второй момент линии - равен

$$M_2 = \int \omega^2 g(\omega) d\omega = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{MM'} (E_M - E_{M'})^2 \frac{|\langle M | I_x | M' \rangle|^2}{\sum_{MM'} |\langle M | I_x | M' \rangle|^2} = -\frac{1}{\hbar^2} \frac{\text{Sp}[H, I_x]^2}{\text{Sp} I_x^2}.$$

$$\begin{aligned} \text{Sp} I_x^2 &= \text{Sp} \left(\sum_i I_{xi} \right)^2 = \sum_i (\text{Sp} I_{ix})^2 + \sum_{ij} \text{Sp}(I_{ix} I_{jx}) = \\ &= \sum_i \text{Sp} \mathbf{I}_i^2 / 3 = NI(I+1)(2I+1)^N / 3. \end{aligned}$$

(В частности, $\sum_{m=1}^l m^2 = l(l+1)(2l+1) / 6$)

$$-\frac{\text{Sp}[H_Z, I_x]^2}{\text{Sp} I_x^2} = \omega_0^2, \quad [I_x, H_B]=0, \quad M_2 = \omega_0^2 - \frac{1}{\hbar^2} \frac{\text{Sp}[H_A, I_x]^2}{\text{Sp} I_x^2},$$

$$[H_A, I_x] = \frac{(\gamma\hbar)^2}{4} \sum_{i,k} \frac{1-3\cos^2\theta_{ik}}{r_{ik}^3} 3[I_{iz}I_{kz}, I_{ix} + I_{kx}].$$

$$M_2 = \omega_0^2 + \frac{9(\gamma\hbar)^4}{4\hbar^2} \sum_{ik} \frac{(1-3\cos^2\theta_{ik})^2}{r_{ik}^6} \frac{\text{Sp} I_{iy}^2 I_{kz}^2}{NI(I+1)(2I+1)^N / 3},$$

$$M_2 = \omega_0^2 + \frac{3(\gamma^2\hbar)^2}{4} I(I+1) \sum_i \frac{(1-3\cos^2\theta_i)^2}{r_i^6}.$$

Моменты высших порядков

Форма линии - энергия, поглощаемая системой за период в единичном интервале частот:

$$g(\omega) \propto \chi''(\omega) / \omega \propto \frac{1}{\omega} (e^{\hbar\omega/kT} - 1) J_{xx}(\omega).$$

При высоких температурах

$$g(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \text{Sp}(I_x(t)I_x(0)) / \text{Sp}1.$$

Обратное преобразование Фурье дает

$$\text{Sp}(I_x(t)I_x(0)) / \text{Sp}1 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} g(\omega) d\omega.$$

$$\frac{d^{2n}}{dt^{2n}} \text{Sp}(I_x(t)I_x(0)) / \text{Sp}1 = \frac{1}{2\pi} (-1)^n \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \omega^{2n} g(\omega) d\omega.$$

$$\text{При } t=0: \quad 2\pi \text{Sp}(I_x^2) / \text{Sp}1 = \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega) d\omega = M_0.$$

$$(-1)^n \frac{d^{2n}}{dt^{2n}} \text{Sp}(I_x(t)I_x(0)) / \text{Sp} I_x^2 \Big|_{t=0} = \frac{\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \omega^{2n} g(\omega) d\omega}{M_0} = M_{2n}.$$

$n = 1:$

$$M_2 = -\frac{d^2}{dt^2} \text{Sp}(e^{iHt/\hbar} I_x e^{-iHt/\hbar} I_x)_{t=0} / \text{Sp} I_x^2,$$

$$M_2 = \frac{1}{\hbar^2 \text{Sp} I_x^2} \text{Sp} \{ [H[H, I_x]] I_x \} = - \frac{\text{Sp} \{ [H, I_x] \}^2}{\hbar^2 \text{Sp} I_x^2}.$$

$n = 2$:

$$M_4 = \frac{1}{\hbar^4 \text{Sp} I_x^2} \text{Sp} \{ [H[H[H[H, I_x]]]] I_x \} = \frac{\text{Sp} \{ [H[H, I_x]] \}^2}{\hbar^2 \text{Sp} I_x^2}.$$

В случае дипольного уширения $M_4 < 3M_2^2$, линия близка к Гауссовой.

Обменное сужение

Допустим, что парамагнитные ионы связаны обменным взаимодействием:

$$H = H_Z + H_A + H_B + H_{\text{exch}}, \quad H_{\text{exch}} = -\frac{1}{2} \sum_{ik} J_{ik} \mathbf{I}_i \mathbf{I}_k.$$

Поскольку $[H_{\text{exch}}, I_x] = 0$, второй момент не меняется, но четвертый момент увеличивается за счет обменных взаимодействий. Интенсивность крыльев линии возрастает, и ее форма приближается к Лоренцевой кривой.

9. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ФОРМЫ ЛИНИИ

В решетке имеются дефекты в узлах i с концентрацией c . Энергия взаимодействия парамагнитного иона с дефектом в узле i равна H_i . Полная энергия иона

$$H = \sum_i H_i c_i,$$

где c_i - числа заполнения (0 или 1) узла i дефектом. $\langle c_i \rangle = c$, где $\langle \rangle$ - среднее по конфигурациям дефектов.

Свободная энергия для N невзаимодействующих ионов с уровнями энергии E_n равна

$$F = \left\langle -kT \ln \prod_{j=1}^N \sum_n \exp(-E_{nj} / kT) \right\rangle;$$

$E_n = x$ - случайная величина, которую будем считать аддитивной относительно вкладов дефектов. Функция распределения

$$g(x) = \langle \delta(x - \sum_i x_i) \rangle,$$

где подразумевается суммирование по всем дефектам.

$$g(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ikx) \langle \exp(ik \sum_i x_i) \rangle dk.$$

Введем функцию $P(k)$:

$$\begin{aligned} cP(k) &= \ln \langle \exp(ik \sum_i x_i) \rangle = \ln \langle \prod_i \exp(ikx_i) \rangle = \\ &= -\ln \langle \prod_n [c_n \exp(ikx_n) - c_n + 1] \rangle, \end{aligned}$$

сумма по узлам с дефектами заменена суммой по всем узлам решетки. Пренебрегаем корреляцией чисел заполнения:

$$\langle c_n c_n \rangle = \langle c_n \rangle \langle c_n \rangle = c^2,$$

$$-cP = \ln \prod_n [1 + c(e^{ikx_n} - 1)] = \sum_n \ln [1 + c(e^{ikx_n} - 1)].$$

Если $c \ll 1$,

$$P = - \sum_n (e^{ikx_n} - 1) = - \sum_n [ikx_n - k^2 x_n^2 / 2 + \dots].$$

Определим $\langle x \rangle = \sum_n cx_n$, $\langle x^2 \rangle = \sum_n cx_n^2$, при этом появляются огра-

ничения на характер зависимости x_n от номера узла решетки n , т.е. от расстояния между дефектом и данным ионом.

$$\begin{aligned} g(x) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-ik(x - \langle x \rangle - \frac{1}{2}k^2 \langle x^2 \rangle)] dk = \\ &= \left(\frac{1}{2\pi \langle x^2 \rangle} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{(x - \langle x \rangle)^2}{2 \langle x^2 \rangle}\right). \end{aligned}$$

В случае дальнего действия сумма по решетке $\sum_n (e^{ikx_n} - 1)$ заменяется интегралом.

Неоднородное уширение в поле деформаций точечных дефектов

Допустим Ω - изменение объема кристалла ΔV с одним точечным дефектом. Тогда объёмная плотность сил равна

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}) = -K\Omega\nabla\delta(\mathbf{r}),$$

где K – модуль объемного сжатия.

Условия равновесия упругой среды с тензором внутренних напряжений $\sigma_{\alpha\beta}$ и тензором деформаций $e_{\alpha\beta}$ ($\Delta V = \int e_{\alpha\alpha} dV$, $e_{\alpha\alpha} = \sigma_{\alpha\alpha}/3K$): $\nabla_\beta \sigma_{\alpha\beta} + f_\alpha = 0$. Полный момент вращения равен нулю (внешние силы и напряжения на поверхности отсутствуют):

$$\begin{aligned} \int dV(x_\alpha f_\alpha + x_\alpha \nabla_\beta \sigma_{\alpha\beta}) &= 0. \\ \int dV x_\alpha \nabla_\beta \sigma_{\alpha\beta} &= \int (\nabla_\beta x_\alpha \sigma_{\alpha\beta} - \sigma_{\alpha\beta} \nabla_\beta x_\alpha) dV = \oint dS_\beta x_\alpha \sigma_{\alpha\beta} - \\ &- \int \sigma_{\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta} dV = - \int \sigma_{\alpha\alpha} dV = -3K\Delta V = K\Omega \int x_\alpha \nabla_\alpha \delta(\mathbf{r}) dV = \\ &= K\Omega \int [\nabla_\alpha x_\alpha \delta(\mathbf{r}) - \delta(\mathbf{r}) \operatorname{div} \mathbf{r}] dV = -3K\Omega - K\Omega \oint d\mathbf{S} \mathbf{r} \delta(\mathbf{r}) = -3K\Omega. \end{aligned}$$

Найдем тензор деформаций. В изотропной среде тензор упругих постоянных равен $C_{\alpha\beta\gamma\delta} = \lambda\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta} + \mu(\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma})$. По определению

$$e_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha} \right), \quad \mathbf{u} - \text{вектор смещения. Уравнение теории упругости}$$

принимает вид

$$f_\alpha + \nabla_\beta C_{\alpha\beta\gamma\delta} e_{\gamma\delta} = f_\alpha + \nabla_\beta \nabla_\gamma C_{\alpha\beta\gamma\delta} u_\delta = f_\alpha + [(\lambda + \mu)\nabla_\alpha \nabla_\delta + \mu\delta_{\alpha\delta}\Delta]u_\delta = 0.$$

Решение имеет вид

$$\begin{aligned} u_\alpha(\mathbf{r}) &= \int G_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') f_\beta(\mathbf{r}') dV', \\ u_\alpha(\mathbf{r}) &= -K\Omega \int G_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \nabla_\beta \delta(\mathbf{r}') dV' = K\Omega \nabla_\beta G_{\alpha\beta}(\mathbf{r}), \\ e_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2} K\Omega (\nabla_\beta \nabla_\gamma G_{\alpha\gamma} + \nabla_\alpha \nabla_\gamma G_{\beta\gamma}), \end{aligned}$$

где функция Грина удовлетворяет уравнению

$$\delta(\mathbf{r})\delta_{\alpha\nu} + [(\lambda + \mu)\nabla_\alpha \nabla_\delta + \mu\delta_{\alpha\delta}\Delta]G_{\delta\nu}(\mathbf{r}) = 0.$$

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \delta_{\alpha\nu} = (\lambda + \mu) k_\alpha k_\delta G_{\delta\nu}(\mathbf{k}) + \mu k^2 G_{\alpha\nu}(\mathbf{k}).$$

Решение можно представить в виде

($\lambda + \mu = \mu / (1 - 2\nu) = 3K[2(1 + \nu)]^{-1}$, где ν -отношение Пуассона)

$$G_{\alpha\beta}(r) = \frac{1}{8\pi\mu} \left(\delta_{\alpha\beta} \Delta - \frac{1}{2(1-\nu)} \nabla_\alpha \nabla_\beta \right) r,$$

$$e_{\alpha\beta}(r) = \frac{\Omega(1+\nu)}{24\pi(1-\nu)} (\nabla_\alpha \nabla_\beta \Delta) r = \frac{\Omega(1+\nu)}{12\pi(1-\nu)} \left(\frac{3x_\alpha x_\beta}{r^5} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{r^3} \right).$$

Найдем функцию распределения для случайных деформаций $e_1 = e_{xx}$ -
 e_{yy} и $e_2 = 2e_{xy}$.

$$e_1 = A \sin 2\phi \sin^2 \vartheta / r^3, \quad e_2 = A \cos 2\phi \sin^2 \vartheta / r^3, \quad A = \frac{\Omega(1+\nu)}{4\pi(1-\nu)}.$$

$$g(e_1, e_2) = \langle \delta(e_1 - \sum_s e_1(\mathbf{r}_s)) \delta(e_2 - \sum_s e_2(\mathbf{r}_s)) \rangle =$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^2} \iint e^{i(k_1 e_1 + k_2 e_2)} dk_1 dk_2 \langle \prod_{s(\text{impurities})} e^{-i(k_1 e_{1s} + k_2 e_{2s})} \rangle$$

$$e^{-cF(k_1, k_2)} = \langle \prod_s e^{-i(k_1 e_{1s} + k_2 e_{2s})} \rangle;$$

$$cF = -\ln \langle \prod_{j(\text{all sites})} [1 + c_j (e^{-i(k_1 e_{1j} + k_2 e_{2j})} - 1)] \rangle = c \sum_j [1 - e^{-i(k_1 e_{1j} + k_2 e_{2j})}],$$

$$F = \frac{1}{V} \int \{1 - \exp[-iA \sin^2 \vartheta (k_2 \sin 2\phi + k_1 \cos 2\phi) / r^3]\} dV =$$

$$= \frac{1}{V} \int [1 - \cos(\dots/r^3) + i \sin(\dots \sin 2\phi + \cos 2\phi / r^3)] d\phi \sin \vartheta d\vartheta r^2 dr =$$

$$= \frac{2}{V} \int \sin \{A \sin^2 \vartheta [k_2 \sin 2\phi + k_1 \cos 2\phi] / r^3\}^2 \sin \vartheta d\vartheta d\phi dr^3 / 3 > 0.$$

$$A \sin^2 \vartheta [k_2 \sin 2\phi + k_1 \cos 2\phi] x = z, \quad x = 1 / r^3, \quad dr^3 = -dx / x^2.$$

$$F = \frac{2|A|}{3V} \int_0^\infty \sin^2 z \frac{dz}{z^2} \int_0^{2\pi} d\phi |k_1 \cos 2\phi + k_2 \sin 2\phi| \int_{-1}^1 dy (1 - y^2) =$$

$$= \frac{2|A|}{3V} 4(k_1^2 + k_2^2)^{1/2} \frac{4\pi}{3 \cdot 2} = \frac{16\pi}{9V} |A| (k_1^2 + k_2^2)^{1/2}.$$

$$g(e_1, e_2) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int \rho d\rho d\psi \exp[i\rho(e_1 \cos \psi + e_2 \sin \psi) - \frac{16\pi c}{9V} |A|\rho]$$

$$g(e_1, e_2) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{2\pi} d\psi [i(e_1 \cos \psi + e_2 \sin \psi) - \frac{16\pi c}{9V} |A|]^2$$

$$g(e_1, e_2) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{2\pi} d\psi [i(e_1^2 + e_2^2)^{1/2} \cos \psi - \frac{16\pi c}{9V} |A|]^2.$$

Используя равенство

$$\int_0^{2\pi} d\psi [a - ib \cos \psi]^{-2} = 2\pi a(a^2 + b^2)^{-3/2},$$

получаем

$$g(e_1, e_2) = \frac{\Gamma}{2\pi} [(e_1^2 + e_2^2) + \Gamma^2]^{-3/2}, \text{ где } \Gamma = \frac{4}{9} c \frac{\Omega}{V} \frac{1+\nu}{1-\nu}.$$

10. ТЕОРЕМА КРАМЕРСА

Уровни энергии системы, содержащей нечетное число электронов, вырождены как минимум дважды

Введем оператор обращения времени $Tf(t) = f(-t)$. Допустим Ψ - волновая функция системы в отсутствие внешнего магнитного поля.

$$T^2 |\Psi(t)\rangle = |\Psi(t)\rangle, \quad T^2 \Psi(t) = e^{i\phi} \Psi(t).$$

Введем оператор комплексного сопряжения $C\Psi = \Psi^*$.

Гамильтониан частицы со спином 1/2 ($S = \sigma/2$) представим в виде

$$H = H(\mathbf{p}, \mathbf{r}, \boldsymbol{\sigma}) = H_0(\mathbf{p}, \mathbf{r}) + H_x(\mathbf{p}, \mathbf{r})\sigma_x + H_y(\mathbf{p}, \mathbf{r})\sigma_y + H_z(\mathbf{p}, \mathbf{r})\sigma_z.$$

$$\text{Tr} T^{-1} = \mathbf{r}; \quad T\mathbf{p}T^{-1} = -\mathbf{p}; \quad T\boldsymbol{\sigma}T^{-1} = -\boldsymbol{\sigma}.$$

$$\begin{aligned} THT^{-1} &= H_0(-\mathbf{p}, \mathbf{r}) - H_x(-\mathbf{p}, \mathbf{r})\sigma_x - H_y(-\mathbf{p}, \mathbf{r})\sigma_y - H_z(-\mathbf{p}, \mathbf{r})\sigma_z = \\ &= H = H(-\mathbf{p}, \mathbf{r}, -\boldsymbol{\sigma}). \end{aligned}$$

В координатном представлении $p = -i\hbar\nabla$. Представим оператор обращения времени в виде

$$T = i\sigma_y C,$$

тогда $T^{-1} = C^{-1}(i\sigma_y)^{-1} = C(-i)\sigma_y$, $T^2 = -1$.

$$THT^{-1} = i\sigma_y CHC(-i\sigma_y) = H.$$

Для n электронов $T = i^n \prod_n \sigma_{yn} C$, $T^2 = (-1)^n$. Если Ψ - стационарное состояние системы, то $\Psi' = T\Psi$ также стационарное состояние с той же энергией.

$$H\Psi' = HT\Psi = TH\Psi = ET\Psi = E\Psi'; \quad H\Psi = E\Psi.$$

Рассмотрим

$$\langle \Psi | T\Psi \rangle = (T \langle \Psi | T\Psi \rangle)^* = \langle T^2\Psi | T\Psi \rangle = (-1)^n \langle \Psi | T\Psi \rangle,$$

это равенство при n четном - тождество, а при нечетном $\langle \Psi | T\Psi \rangle = 0$, значит Ψ и $T\Psi$ - два разных состояния.

11. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОЛЕ

Кристаллическое поле (КП) – электрическое поле в произвольной точке в кристалле, созданное всеми электронами и ядрами атомов (ионов), образующих кристаллическую решетку. В физике твердого тела понятие КП используется при рассмотрении энергетического спектра парамагнитных ионов с незаполненными nd (ионы переходных металлов) и nf (ионы лантаноидов и актиноидов) электронными оболочками в кристаллах. КП расщепляет вырожденные мультиплеты (термы) свободного иона и формирует специфичную для каждого иона и кристаллической решетки структуру спектра. Впервые симметричный анализ этих расщеплений был выполнен Г. Бете в 1929 г. Энергии парамагнитного иона в кристалле сопоставляется оператор Гамильтона, включающий наряду с энергией свободного иона энергию взаимодействия H_{CF} локализованных на ионе электронов с КП. Задача построения спектра и определения волновых функций иона решается методами теории возмущений в одно-конфигурационном приближении. В качестве нулевого приближения рассматриваются одноэлектронные со-

стояния в центрально-симметричном поле иона. Оператор H_{CF} усредняется по радиальной волновой функции электрона и представляется в виде разложения по сферическим тензорным операторам, действующим на волновые функции угловых переменных. Коэффициенты в этом разложении, имеющие размерность энергии, называют параметрами КП. Число независимых параметров КП определяется точечной симметрией узла решетки, в котором находится парамагнитный ион, а структура оператора H_{CF} определяется выбором локальной системы координат. В теории КП развиты методы расчета параметров КП на основе квантово-механических вычислений одноэлектронных энергий в кластерах, содержащих парамагнитный ион и его ближайшее окружение (метод молекулярных орбиталей Милликена, метод смешанных конфигураций Гайтлера-Лондона). Основные вклады в энергию электронов на открытых оболочках обусловлены кулоновским полем решетки с учетом поправок за счет перекрывания электронной плотности парамагнитного иона и лигандов, обменным взаимодействием, неортогональностью электронных волновых функций, ковалентностью, переносом заряда с лигандов на пустые оболочки иона металла. В зависимости от соотношения энергий межэлектронного взаимодействия (H_{ee}), спин-орбитального взаимодействия (H_{so}) и взаимодействия с КП различают случаи сильного ($H_{CF} > H_{ee} > H_{so}$), промежуточного ($H_{ee} > H_{CF} > H_{so}$) и слабого ($H_{ee} > H_{so} > H_{CF}$) КП. В случае ионов с открытой d-оболочкой кубическая составляющая КП обычно является доминирующей даже в низкосимметричных решетках. Параметр $10Dq$, равный разности энергий двух уровней d-электрона (дублета и триплета) в кубическом КП, служит мерой «силы» поля. Расщепления термов d- и f-оболочек четной составляющей КП находятся в области оптических (10^{14} - 10^{15} Гц) и инфракрасных (10^{12} - 10^{13} Гц) частот, соответственно. Спиновое вырождение может быть снято совместным действием спин-орбитального взаимодействия и КП, соответствующие расщепления лежат в области частот электронного парамагнитного резонанса (10^9 - 10^{10} Гц), расщепления ядерных мультиплетов вследствие взаи-

модействия ядерного квадрупольного момента с КП составляют 10^6 - 10^7 Гц (частоты ядерного магнитного резонанса). С целью установления в явном виде взаимосвязи между составом и структурой кристаллической решетки и энергетическим спектром парамагнитных ионов в теорию КП была введена полуфеноменологическая модель обменных зарядов (МОЗ), обобщающая модель углового перекрытия К. Йоргенсена. Параметры четного КП представлены линейными функциями квадратов интегралов перекрытия волновых функций валентных электронов и волновых функций лигандов. Использование МОЗ дало также возможность корректно вычислять параметры нечетной компоненты КП, определяющей интенсивности оптических спектров парамагнитных кристаллов, отвечающих электрическим дипольным переходам между состояниями основной конфигурации.

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

КП, создаваемые дефектами кристаллической решетки, приводят к неоднородному уширению резонансных переходов в парамагнитных ионах.

Рассмотрим два взаимодействующих между собой атома a и b с одноэлектронными орбитальными волновыми функциями $u_a(r)$ и $u_b(r)$. В рамках метода Гайтлера-Лондона волновая функция системы строится в виде линейной комбинации различных электронных конфигураций

$$\Psi(r_1 r_2) = C_1 u_a(r_1) u_b(r_2) + C_2 u_a(r_2) u_b(r_1) + C_3 u_a(r_1) u_a(r_2) + \dots$$

В рамках метода Милликена (метод LCAO) рассматриваются одноэлектронные функции (орбитали)

$$\Psi(r) = \alpha u_a(r) + \beta u_b(r).$$

Одноэлектронный гамильтониан имеет вид:

$$h = T + U(r - R_a, r - R_b).$$

$$\varepsilon = \int \psi^* h \psi dr, \quad 1 = \int \psi^* \psi dr,$$

$$\varepsilon = \alpha^2 \langle a | h | a \rangle + \beta^2 \langle b | h | b \rangle + 2\alpha\beta \langle a | h | b \rangle.$$

$\langle a | b \rangle = S$ - интеграл перекрытия, из условия нормировки

$N = \alpha^2 + \beta^2 + 2\alpha\beta S - 1 = 0$. Найдем энергию основного состояния:

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} (\varepsilon - WN) = 0 = \alpha h_{aa} + \beta h_{ab} - W(\alpha + \beta S)$$

$$\frac{\partial}{\partial \beta} (\varepsilon - WN) = 0 = \alpha h_{ab} + \beta h_{bb} - W(\alpha S + \beta)$$

$$(h_{ab} - SW)^2 - (h_{aa} - W)(h_{bb} - W) = 0$$

$$W_1 = h_{aa} + 2h_{ab} \frac{h_{ab} - Sh_{aa}}{h_{aa} - h_{bb}}, \quad W_2 = h_{bb} - 2h_{ab} \frac{h_{ab} - Sh_{bb}}{h_{aa} - h_{bb}}.$$

Допустим, $h_{aa} > h_{bb}$,

$\Psi_1 = N_1(u_a - \lambda u_b)$ - антисвязывающая орбиталь

$\Psi_2 = N_2(u_b + \gamma u_a)$ - связывающая орбиталь,

$$\lambda = \gamma + S, \quad \gamma = -\frac{h_{ab} - Sh_{bb}}{h_{aa} - h_{bb}}, \quad \lambda = -\frac{h_{ab} - Sh_{aa}}{h_{aa} - h_{bb}}.$$

Здесь γ - постоянная ковалентной связи. Если $S=0$ и $h_{ab}=0$, u_b - несвязывающая орбиталь.

Гамильтониан взаимодействия парамагнитного иона с кристаллическим полем определим в виде:

$$H_{CF} = \sum_{kq,i} B_q^k C_q^{(k)}(i), \quad (11.1)$$

где суммирование по индексу i распространяется на все электроны на незаполненной оболочке; B_q^k - параметры кристаллического поля, и $C_q^{(k)}$ - компоненты тензорных операторов $C^{(k)}$, преобразующиеся подобно сферическим гармоникам. Оператор (11.1) можно представить суммой $H_{CF} = H^{pm} + H^{ec}$, где первое слагаемое соответствует электростатическому взаимодействию локализованных на парамагнитном ионе электронов с точечными мультипольными моментами ионов решетки, второе слагаемое аппрокси-

мирует все вклады в энергию электронов, обусловленные пространственным распределением электронной плотности, оба слагаемых имеют вид (11.1) с параметрами $B_q^{(pm)k}$ и $B_q^{(ec)k}$, соответственно. Матричные элементы эффективного оператора H^{ec} в базисе одноэлектронных волновых функций парамагнитного иона, взаимодействующего со сферическими лигандами (индекс лиганда L) имеют вид (волновые функции $|nlmm_s\rangle$ характеризуются главным, орбитальным, магнитным и спиновым квантовыми числами в системе координат S , связанной с парамагнитным ионом):

$$\begin{aligned} & \langle nlmm_s | H^{ec} | n'l'm'm'_s \rangle = \\ & = 2e^2 \sum_L \sum_{\alpha(L)} \frac{G_{\alpha(L)}^{nl,n'l'}}{R_L} \langle nlmm_s | \alpha(L) \rangle \langle \alpha(L) | n'l'm'm'_s \rangle, \end{aligned} \quad (11.2)$$

где $G_{\alpha(L)}^{nl,n'l'}$ - безразмерные параметры модели, $\alpha(L)$ - спин-орбитали $|n''l''m''m''_s\rangle_L$ лиганда L в локальной системе координат S_L с началом на данном лиганде и осью квантования вдоль радиуса-вектора лиганда R_L . Для расчета интегралов перекрытия, представленных в (11.2), нужно повернуть систему координат S таким образом, чтобы оси преобразованной системы координат S'_L были параллельны соответствующим осям системы S_L . Подставив в (11.2) преобразованные орбитальные волновые функции $|nlm\rangle$ и $|n'l'm\rangle$ парамагнитного иона, выраженные через матричные элементы неприводимых представлений $D^{(l)}$ и $D^{(l')}$ группы вращений, и используя разложение прямого произведения $D^{(l)} \times D^{(l')}$ в виде линейной комбинации представлений $D^{(L)}$ ($L=|l-l'|, \dots, l+l'$), можно выделить в (11.2) матричные элементы сферических операторов $\langle nlm | C_q^{(k)} | n'l'm \rangle \delta_{m_s m'_s}$ с коэффициентами

$$B_q^{(ec)k}(nl, n'l') = \sum_L \frac{2(2k+1)}{[(2l+1)(2l'+1)]^{1/2}} \frac{e^2}{R_L} S_k^{(nl, n'l')}(R_L) (-1)^q C_{-q}^{(k)}(\vartheta_L, \phi_L) \quad (11.3)$$

где

$$S_k^{(nl, n'l')}(R_L) = \sum_{n''l''m'' < L} G_{n''l''m''}^{nl, n'l'} (-1)^{m''} \langle nlm | n''l''m'' \rangle \langle n''l''m'' | n'l'm \rangle > \frac{\begin{pmatrix} l & l' & k \\ -m & m' & 0 \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} l & l' & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}. \quad (11.4)$$

Обычно можно ограничиться учетом только внешних заполненных $n''s^2$ и $n''p^6$ электронных оболочек лигандов (в частности, ионов кислорода и галогенидов), в этом случае билинейные формы интегралов перекрытия (11.4) равны

$$S_k^{(nl,n'l')}(R_L) = G_s^{nl,n'l'} S_s^{nl} S_s^{n'l'} + G_\sigma^{nl,n'l'} S_\sigma^{nl} S_\sigma^{n'l'} + \gamma_k^{(l'l')} G_\pi^{nl,n'l'} S_\pi^{nl} S_\pi^{n'l'}, \quad (11.5)$$

где

$$\gamma_k^{(l'l')} = -2 \frac{\begin{pmatrix} l & l' & k \\ -110 \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} l & l' & k \\ 000 \end{pmatrix}} = \frac{l(l+1) + l'(l'+1) - k(k+1)}{[l(l+1)l'(l'+1)]^{1/2}}, \quad (11.6)$$

и

$$S_s^{nl}(R_L) = \langle nl0 | n''00 \rangle, \quad S_\sigma^{nl}(R_L) = \langle nl0 | n''10 \rangle, \quad S_\pi^{nl}(R_L) = \langle nll | n''11 \rangle. \quad (11.7)$$

В определениях интегралов перекрытия (11.7) волновые функции парамагнитного иона и лигандов рассматриваются в системах отсчета S'_L и S_L с общей осью квантования.

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

$$B_q^{(pc)k}(nl, n'l') = - \sum_L e^2 q_L (1 - \sigma_k^{nl, n'l'}) \langle nl | r^k | n'l' \rangle (-1)^q C_{-q}^{(k)}(\mathcal{G}_L, \phi_L) / R_L^{k+1}, \quad (11.8)$$

где $e q_L$ - заряд лиганда L , и $\sigma_k^{nl, n'l'}$ - факторы экранирования. Решеточные суммы можно вычислить с заданной точностью по методу Эвальда.

Параметры МОЗ удовлетворяют неравенствам $G_\sigma > G_\pi > G_s$. По порядку величины безразмерные параметры G_α можно оценить из расчетов энергии Маделунга в позициях лигандов и парамагнитного иона. Тем не менее, часто оказывается возможным удовлетворительно описать спектры

парамагнитных ионов в диэлектрических кристаллах даже в рамках одно-параметрической МОЗ с параметрами $G_s = G_\sigma = G_\pi$. Обобщение модели обменных зарядов на случай несферических лигандов приводит, в частности, вследствие смешивания σ -, π - и s -орбиталей лигандов к перенормировке параметров электростатических полей точечных мультиполей (в частности, диполей и квадруполей).

12. ЭФФЕКТИВНЫЙ СПИНОВЫЙ ГАМИЛЬТониАН

Гамильтониан парамагнитного иона содержит слагаемые, отвечающие энергии внутриатомных кулоновских взаимодействий (масштаб $e^2 / a_B \approx 10^5 \text{ см}^{-1}$), спин-орбитального взаимодействия $[(v/c)^2 e^2 / a_B \langle 1/r^3 \rangle \propto 100 \text{ (3d)-} 1000 \text{ (4f) см}^{-1}]$, взаимодействия с кристаллическим полем ($100\text{--}10000 \text{ см}^{-1}$), а также зеемановскую электронную энергию (до 10 см^{-1}), энергию сверхтонкого взаимодействия ($0.1\text{--}1.0 \text{ см}^{-1}$), ядерную зеемановскую энергию (10^{-3} см^{-1}). Рассматривая магнитные свойства иона при низких температурах, достаточно учитывать только нижние состояния в спектре парамагнитного иона. В частности, ограничиваясь функциями нижнего мультиплета свободного редкоземельного иона, можно записать оператор взаимодействия с кристаллическим полем через операторы Стивенса и соответствующие приведенные матричные элементы.

Однородному сферическому полиному сопоставляется симметризованный оператор Стивенса, построенный из компонент орбитального (или полного) момента электрона:

$$x^k y^p z^n \rightarrow \frac{k! p! n!}{(k+p+n)!} \sum_P P l_x \dots l_x \dots l_y \dots l_y \dots l_z \dots$$

Примеры вычисления приведенных матричных элементов:

$$3z^2 - r^2 \rightarrow \alpha \langle r^2 \rangle (3l_z^2 - l(l+1)).$$

$$\begin{aligned} & \langle 3d^1 l = 2, l_z = 2 | 3z^2 - r^2 | 3d^1 l = 2, l_z = 2 \rangle = \\ & = \langle r^2 \rangle \int d\Omega (3 \cos^2 \theta - 1) |Y_2^2|^2 = -\frac{4}{7} \langle r^2 \rangle. \end{aligned}$$

$$\langle 3d^1 l = 2, l_z = 2 | \alpha [3l_z^2 - l(l+1)] | 3d^1 l = 2, l_z = 2 \rangle = -6\alpha.$$

Сравнивая, получаем $\alpha = -\frac{2}{21}$.

В случае оболочки $3d^2$, основной терм 3F , получаем

$$\begin{aligned} & \sum 3z^2 - r^2 \rightarrow \alpha_F \langle r^2 \rangle (3L_z^2 - L(L+1)). \text{ В базисе } |LL_zSS_z\rangle \\ & \langle 3d^2, 3311 | \sum (3z^2 - r^2) | 3d^2, 3311 \rangle = \langle 2^+ 1^+ | \sum (3z^2 - r^2) | 2^+ 1^+ \rangle = \\ & = \langle 2 | 3z^2 - r^2 | 2 \rangle + \langle 1 | 3z^2 - r^2 | 1 \rangle = 3\alpha \langle r^2 \rangle = 15\alpha_F \langle r^2 \rangle. \\ & \alpha_F = -\frac{2}{105}. \end{aligned}$$

Электронная структура и магнитный момент основного состояния парамагнитного иона определяются соотношениями между энергиями электростатического взаимодействия между электронами, спин-орбитального взаимодействия и энергией электронов в кристаллическом поле. В частности, в сильном кристаллическом поле суммарный спин электронов может быть меньше, чем в основном состоянии свободного иона.

Рассмотрим случай промежуточного кристаллического поля. Допустим, что основное состояние - орбитальный синглет. Возмущение содержит энергию спин-орбитального взаимодействия, сверхтонкое взаимодействие, зеемановскую энергию:

$$V = \sum \zeta \mathbf{s} \mathbf{l} + \sum \mu_B (\mathbf{l} + 2\mathbf{s}) \mathbf{B} + H_Q + H_{hf} + H_{ZI}. \quad (12.1)$$

В нулевом приближении волновые функции равны произведению орбитальных и спиновых функций $|r\rangle |S_z\rangle$. Орбитальные функции представляют собой линейные комбинации функций $|LL_z\rangle$. Поправка к энергии в первом приближении равна ($\langle r | L | r \rangle = 0$) $E_0^{(1)} = 2\mu_B \mathbf{S} \mathbf{B}$.

Во втором приближении ($\mathbf{s}_i = \mathbf{S} / 2S$, $\lambda = \zeta / 2S$, $V = \lambda \mathbf{L} \mathbf{S} + \mu_B \mathbf{L} \mathbf{B}$)

$$E_0^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle r S_z | V | n S_z \rangle \langle n S_z | V | r S_z \rangle}{E_0 - E_n}.$$

Эффективный спиновый гамильтониан принимает вид

$$H_S = \mu_B g_{\alpha\beta} S_\alpha B_\beta + \lambda^2 \Lambda_{\alpha\beta} (S_\alpha S_\beta + S_\beta S_\alpha) + O(B^2), \quad (12.2)$$

где

$$g_{\alpha\beta} = 2\delta_{\alpha\beta} + 4\lambda\Lambda_{\alpha\beta},$$

$$\Lambda_{\alpha\beta} = \frac{1}{4} \sum_{n \neq 0} (\langle r | L_\alpha | n \rangle \langle n | L_\beta | r \rangle + c.c.) / (E_0 - E_n). \quad (12.3)$$

Эффективный спиновый гамильтониан для крамерсового дублета в аксиально-симметричном кристаллическом поле с волновыми функциями

$$|\pm\rangle = \sum_m c(m, \pm) |Jm\rangle$$

(пренебрегаем J -смешиванием в кристаллическом поле) в заданной (кристаллографической) системе координат можно записать в виде

$$H_S = g_{\parallel} \mu_B B_z S_z + g_{\perp} \cos(\varphi) \mu_B (B_x S_x + B_y S_y) + g_{\perp} \sin(\varphi) \mu_B (B_y S_x - B_x S_y) + A I_z S_z + B \cos(\varphi) (I_x S_x + I_y S_y) + B \sin(\varphi) (I_y S_x - I_x S_y) + P [I_z^2 - I(I+1)/3], \quad (12.4)$$

спроектировав энергию зеемановского взаимодействия и операторы (7.4,7.5) на пространство функций дублета. Здесь

$$g_{\perp} \cos \varphi = 2g_J \text{Re} \langle + | J_x | - \rangle, \quad g_{\perp} \sin \varphi = 2g_J \text{Im} \langle + | J_x | - \rangle, \quad (12.5)$$

(g_J – фактор Ланде).

Оператор суперсверхтонкого взаимодействия в случае электронного дублета имеет вид

$$H_{shf} = \sum_{i\alpha\beta} I_{i,\alpha} a_{\alpha\beta}(i) S_\beta, \quad (12.6)$$

где суммирование распространяется на ядра лигандов с моментами I_i , и постоянные связи можно записать в виде

$$a_{\alpha\beta}(i) = a_{\alpha\beta,d}(i) + a_{\alpha\beta,s}(i) + a_{\alpha\beta,p}(i). \quad (12.7)$$

Первое, второе и третье слагаемые в (12.7) отвечают магнитному диполь-дипольному взаимодействию и переносу спиновой плотности с парамагнитного иона на s и p орбитали лигандов. Явный вид величин дипольных слагаемых $a_{\alpha\beta,d}$ приведен ниже:

$$a_{xx,d}(i) = K_i g_{\perp} (\cos \varphi - 3x_i(x_i \cos \varphi + y_i \sin \varphi) / r_i^2);$$

$$a_{yy,d}(i) = K_i g_{\perp} (\cos \varphi - 3y_i(y_i \cos \varphi - x_i \sin \varphi) / r_i^2);$$

$$\begin{aligned}
a_{xy,d}(i) &= K_i g_{\perp} (-\sin\varphi - 3x_i(y_i \cos\varphi - x_i \sin\varphi)/r_i^2); \\
a_{yx,d}(i) &= K_i g_{\perp} (\sin\varphi - 3y_i(x_i \cos\varphi + y_i \sin\varphi)/r_i^2); \\
a_{xz,d}(i) &= -3K_i g_{\parallel} x_i z_i / r_i^2; \\
a_{yz,d}(i) &= -3K_i g_{\parallel} y_i z_i / r_i^2; \\
a_{zz,d}(i) &= K_i (1 - 3z_i^2 / r_i^2) g_{\parallel}; \\
a_{zx,d}(i) &= -3K_i g_{\perp} (x_i \cos\varphi + y_i \sin\varphi) z_i / r_i^2; \\
a_{zy,d}(i) &= -3K_i g_{\perp} (y_i \cos\varphi - x_i \sin\varphi) z_i / r_i^2;
\end{aligned}$$

где $K_i = -\mu_B \gamma \hbar / r_i^3$; r_i – радиус вектор лиганда i , γ – ядерное гироманнитное отношение.

Чтобы найти явные выражения для параметров суперсверхтонкого взаимодействия, обусловленных переносом спиновой плотности, можно использовать следующую процедуру. Волновые функции дублета представляются линейными комбинациями слэтеровских определителей, построенных из одноэлектронных спин-орбиталей. Для каждого лиганда вводим локальную систему координат с осью квантования z_i вдоль радиуса-вектора лиганда r_i . Одноэлектронные орбитали $|lm\rangle$, определенные в кристаллографической системе координат, преобразуем с помощью матриц преобразований группы вращений $D_{m'm}^{(l)}$ в линейные комбинации орбиталей $|lm'\rangle$, определенных в локальной системе координат лиганда. Орбитали $|l0'\rangle$ и $|l\pm 1'\rangle$ заменяем антисвязывающими молекулярными орбиталями. Затем возвращаемся к кристаллографической системе координат и подставляем вместо функций $|lm\rangle$ соответствующие молекулярные орбитали

$$\begin{aligned}
|lm\rangle_{MO} &= |lm\rangle + \sum_i \{ D_{0m}^{(l)} \lambda_s |ns\rangle + [\lambda_{\sigma} \cos\theta D_{0m}^{(l)} + \lambda_{\pi} \sin\theta (D_{-1m}^{(l)} - \\
&- D_{1m}^{(l)}) / \sqrt{2}] |np0\rangle - e^{-i\phi} [\lambda_{\sigma} \sin\theta D_{0m}^{(l)} / \sqrt{2} + 0.5\lambda_{\pi} ((1 + \cos\theta) D_{1m}^{(l)} + \\
&+ (1 - \cos\theta) D_{-1m}^{(l)})] |np1\rangle + e^{i\phi} [\lambda_{\sigma} \sin\theta D_{0m}^{(l)} / \sqrt{2} - 0.5\lambda_{\pi} ((1 - \cos\theta) D_{1m}^{(l)} + \\
&+ (1 + \cos\theta) D_{-1m}^{(l)})] |np-1\rangle \}
\end{aligned}$$

в слэтеровские определители. Здесь θ_i , ϕ_i – сферические координаты лиганда с волновыми функциями $|ns\rangle_i$, $|n\pm m\rangle_i$ (индекс лиганда i в приведенном вы-

ше выражении опущен); λ_s , λ_σ и λ_π - коэффициенты в антисвязывающих молекулярных орбиталях.

$$D_{m'm}^{(l)}(0, \theta, \varphi) = d_{m'm}^{(l)}(\theta)e^{im\varphi}, \quad d_{m'm}^{(l)} = (-1)^{m'-m} d_{mm'}^{(l)}.$$

В частности, при $l=3$,

$$d_{00} = 0.5\cos\theta(5\cos^2\theta - 3);$$

$$d_{01} = -0.25\sqrt{3}\sin\theta(5\cos^2\theta - 1);$$

$$d_{02} = 0.25\sqrt{30}\sin^2\theta\cos\theta;$$

$$d_{03} = -0.25\sqrt{5}\sin^3\theta;$$

$$d_{11} = -(1+\cos\theta)(1+10\cos\theta - 15\cos^2\theta)/8;$$

$$d_{-11} = (1 - \cos\theta)(-1+10\cos\theta+15\cos^2\theta)/8;$$

$$d_{12} = -(10)^{1/2}\sin\theta(1+\cos\theta)(3\cos\theta - 1)/8;$$

$$d_{-12} = -(10)^{1/2}\sin\theta(1 - \cos\theta)(3\cos\theta + 1)/8;$$

$$d_{13} = (15)^{1/2}\sin^2\theta(1+\cos\theta)/8;$$

$$d_{-13} = (15)^{1/2}\sin^2\theta(1 - \cos\theta)/8.$$

Величины параметров суперсверхтонкого взаимодействия получаем, вычислив среднее значение оператора сверхтонкого взаимодействия на полученных функциях. Каждой группе неэквивалентных лигандов отвечают три параметра λ_s , λ_σ и λ_π . Число независимых параметров можно уменьшить, предположив пропорциональность постоянных ковалентной связи соответствующим интегралам перекрывания:

$$\lambda_s(i) = k_s S_s(r_i); \quad \lambda_\sigma(i) = k_p S_\sigma(r_i); \quad \lambda_\pi(i) = k_p S_\pi(r_i).$$

Результаты вычислений представляются линейными комбинациями параметров сверхтонкого взаимодействия лигандов

$$A_{ns} = (16\pi\beta\gamma\hbar/3)|\psi_{ns}(0)|^2, \quad A_{np} = (4\beta\gamma\hbar/5)\langle r^{-3} \rangle_{np}.$$

В частности, для ионов F^- $A_{2s} = 46$ GHz, $A_{2p} = 2.52$ GHz.

Ванфлековские парамагнетики

В случае некрамеровских парамагнитных ионов с четным числом электронов на незаполненной оболочке в низкосимметричном кристаллическом поле основное электронное состояние может быть невырождено. Такие системы, в которых магнитный момент основного состояния может индуцироваться только внешним магнитным полем, называют ванфлековскими парамагнетиками. Магнитный резонанс в ванфлековских парамагнетиках может наблюдаться на ядрах парамагнитных ионов, магнитные моменты которых существенно перенормируются вследствие смешивания ядерных волновых функций с электронными функциями сверхтонким взаимодействием.

Рассмотрим, в частности, редкоземельный ион с полным моментом J в основном мультиплете. Гамильтониан иона имеет вид

$$H = H_{CF} + A\mathbf{J}\mathbf{I} - \gamma\hbar\mathbf{B}\mathbf{I} - g\mu_B\mathbf{B}\mathbf{J}. \quad (12.3)$$

В основном состоянии (синглет) $\langle 0 | \mathbf{J} | 0 \rangle = 0$. Оператор магнитного сверхтонкого взаимодействия можно записать в виде

$$H_{hf} = A\mathbf{J}\mathbf{I} = \mathbf{a}\mathbf{I},$$

где $\mathbf{a} = \frac{2}{15} \mu_B \gamma \hbar \langle r^{-3} \rangle \sum_i [15\mathbf{l}_i + 8\mathbf{s}_i - \mathbf{l}_i(\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i) - (\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i)\mathbf{l}_i]$.

Эффективный ядерный гамильтониан можно получить в виде

$$H_I = \sum_{\alpha\beta} [-\hbar I_\alpha \gamma_{\alpha\beta} B_\beta + I_\alpha P_{\alpha\beta} I_\beta], \quad (12.4)$$

рассматривая энергию ядра с учетом слагаемых второго порядка теории возмущений:

$$\varepsilon_m = -\gamma\mathbf{B}\mathbf{I}_{mm} - \sum_{km'} \frac{1}{\Delta_{km',0m}} [\langle 0m | A\mathbf{J}\mathbf{I} | km' \rangle \langle km' | g\mu_B\mathbf{B}\mathbf{J} | 0m \rangle + c.c.].$$

Параметры гамильтониана (12.4) равны

$$\gamma_{\alpha\beta}^{(0)} = \gamma \left[\delta_{\alpha\beta} + \sum_n \frac{\langle 0 | A_\alpha | n \rangle \langle n | \mu_\beta | 0 \rangle + \langle 0 | \mu_\beta | n \rangle \langle n | A_\alpha | 0 \rangle}{\gamma\hbar(E_0 - E_n)} \right].$$

$$P_{zz}^{(0)} = \sum_n \frac{1}{(E_0 - E_n)} [|\langle 0 | A_z | n \rangle|^2 - (|\langle 0 | A_x | n \rangle|^2 + |\langle 0 | A_y | n \rangle|^2)/2] + \langle 0 | B_{zz}^Q | 0 \rangle + P_{zz}^{lat}.$$

Здесь

$$B_{zz}^Q = -\frac{e^2 Q \langle r^{-3} \rangle}{30I(2I-1)} \sum_i [3l_{iz}^2 - l(l+1)], \quad P_{zz}^{lat} = \frac{3e^2 Q(1-\gamma_\infty)}{4I(2I-1)} \sum_L q_L \frac{3 \cos^2 \vartheta_L - 1}{R_L^3}.$$

Если главные оси тензоров γ и P совпадают, оператор (12.4) принимает вид

$$H_I = -\hbar \sum_\alpha \gamma_{\alpha\alpha} I_\alpha B_\alpha + D[I_Z^2 - I(I+1)/3] + E(I_X^2 - I_Y^2).$$

13. АДИАБАТИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

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

$$(T_e + U(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + T_N)\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (13.1)$$

по собственным функциям электронной подсистемы:

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_\Gamma \chi_\Gamma(\mathbf{R}) \psi_{\Gamma, \mathbf{R}}(\mathbf{r}), \quad (13.2)$$

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

$$(T_e + U(\mathbf{r}, \mathbf{R}))\psi_{\Gamma, \mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_\Gamma(\mathbf{R})\psi_{\Gamma, \mathbf{R}}(\mathbf{r}) \quad (13.3)$$

и условию нормировки

$$\int \psi_{\Gamma, \mathbf{R}}^*(\mathbf{r}) \psi_{\Gamma', \mathbf{R}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{\Gamma \Gamma'}. \quad (13.4)$$

Представление (13.2) с условием (13.4) называется адиабатическим представлением, а величина $\varepsilon_{\Gamma}(R)$ – адиабатическим потенциалом для ядерной подсистемы. Подставив (13.2) и (13.3) в (13.1), получим систему связанных уравнений для ядерных волновых функций $\chi_{\Gamma}(\mathbf{R})$

$$(T_N + \varepsilon_{\Gamma}(\mathbf{R}))\chi_{\Gamma p}(\mathbf{R}) = E_{\Gamma p} \chi_{\Gamma p}(\mathbf{R}) + \hat{L}(\mathbf{R})\chi_{\Gamma p}(\mathbf{R}), \quad (13.5)$$

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

$$\hat{L}(\mathbf{R})\chi_{\Gamma p}(\mathbf{R}) = \sum_{Ls, \Gamma' p'} \frac{\hbar^2}{2m_s} \int d\mathbf{r} \psi_{\Gamma, \mathbf{R}}^*(\mathbf{r}) \left[\Delta_{\mathbf{R}_{Ls}} \psi_{\Gamma', \mathbf{R}}(\mathbf{r}) + 2 \nabla_{\mathbf{R}_{Ls}} \psi_{\Gamma', \mathbf{R}}(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{R}_{Ls}} \right] \chi_{\Gamma' p'}(\mathbf{R}) \quad (13.6)$$

(индекс L соответствует трехмерному вектору, который определяет положение единичной ячейки в подрешетке Браве, индекс s подрешетки определяет положение иона с массой m_s внутри ячейки). Как функции $\psi_{\Gamma, R}(r)$ при фиксированных значениях координат ядер R , так и функции $\chi_{\Gamma p}(R)$ образуют полные системы функций (индекс p определяет различные состояния ядер в фиксированном адиабатическом потенциале). Рассмотрим теперь возможные упрощения точных уравнений (13.3) и (13.5). Величина оператора $\hat{L}(\mathbf{R})$ зависит от соотношения между скоростями электронов и ядер. Вследствие существенного различия электронной (m_e) и ядерной (m_s) масс и скоростей движения электронов и ядер можно пренебречь слагаемыми (13.6) и рассматривать параметрически зависящую от ядерных координат R волновую функцию $\psi_{\Gamma, R}(r)$ стационарного электронного состояния с энергией $\varepsilon_{\Gamma}(R)$. В свою очередь, ядерные волновые функции зависят не от координат электронов, а только от электронной энергии, которая играет роль эффективного потенциала в уравнении (13.5). В этом случае полная волновая функция представляется произведением электронной и ядерной функций:

$$\Phi_{\Gamma p}(r, R) = \psi_{\Gamma, R}(r) \chi_{\Gamma p}(R), \quad (13.7)$$

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

Рассмотренное выше нулевое адиабатическое приближение нельзя использовать при рассмотрении вырожденных (или квазивырожденных) электронных состояний. Если частоты электронных переходов $\omega_{\Gamma\Gamma'} = (\varepsilon_{\Gamma} - \varepsilon_{\Gamma'})/\hbar$ сравнимы с частотами колебаний ядер, в качестве волновых функций электронно-ядерной системы следует рассматривать линейные комбинации (13.2). Рассматривая слагаемые (13.6) как возмущение, можно включить диагональные матричные элементы $L_{\Gamma\Gamma}$ в эффективный адиабатический потенциал $\varepsilon_{\Gamma}(\mathbf{R})$ ядерной подсистемы. Недиагональные матричные элементы $L_{\Gamma\Gamma'}$ ($\Gamma \neq \Gamma'$), которые называют оператором неадиабатичности, описывают взаимодействие между различными электронными состояниями, они обуславливают смешивание электронных волновых функций ψ_{Γ} и $\psi_{\Gamma'}$.

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

$$\varepsilon_{\Gamma}(\mathbf{R}) = \varepsilon_{\Gamma}(\mathbf{R}_{0\Gamma}) + \frac{1}{2} \mathbf{u} \nabla_{\mathbf{R}} \nabla_{\mathbf{R}} \varepsilon_{\Gamma}(\mathbf{R}) \Big|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_{0\Gamma}} \mathbf{u} + \dots \quad (13.8)$$

В гармоническом приближении, сохраняя в (13.8) слагаемые второго порядка по ядерным смещениям, можно преобразовать уравнение (13.5), определяющее движение ядер, в систему уравнений для гармонических осцилляторов, соответствующих нормальным координатам решетки q_f . Частоты колебаний нормальных координат решетки $\omega_f^{(\Gamma)}$ определяются вторыми производными $\partial^2 \varepsilon_{\Gamma} / \partial q_f^2$, а разности равновесных нормальных координат $q_{\Gamma f} - q_{\Gamma' f}$ в различных электронных состояниях определяются производными (мы используем теорему Гелманна-Фейнмана)

$$\frac{\partial \varepsilon_{\Gamma'}(\mathbf{R})}{\partial q_f} \Big|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_{0\Gamma}} = \left\langle \psi_{\Gamma', \mathbf{R}_{0\Gamma}}(\mathbf{r}) \left| \frac{\partial U(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial q_f} \right|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_{0\Gamma}} \psi_{\Gamma, \mathbf{R}_{0\Gamma}}(\mathbf{r}) \right\rangle. \quad (13.9)$$

Доказательство:

$$\begin{aligned}
 [H_e + V(r, R)]\Psi_\Gamma &= \varepsilon_\Gamma \Psi_\Gamma, \\
 \varepsilon_\Gamma(R) &= \int \Psi_\Gamma^* (H_e + V)\Psi_\Gamma dr, \\
 \frac{d\varepsilon_\Gamma}{dR} &= \int \Psi_\Gamma^* \frac{\partial V}{\partial R} \Psi_\Gamma dr + \int \left[\frac{\partial \Psi_\Gamma^*}{\partial R} (H_e + V)\Psi_\Gamma + \Psi_\Gamma^* (H_e + V) \frac{\partial \Psi_\Gamma}{\partial R} \right] dr = \\
 \int \Psi_\Gamma^* \frac{\partial V}{\partial R} \Psi_\Gamma dr + \varepsilon_\Gamma \int \frac{\partial}{\partial R} (\Psi_\Gamma^* \Psi_\Gamma) dr &= \int \Psi_\Gamma^* \frac{\partial V}{\partial R} \Psi_\Gamma dr + \varepsilon_\Gamma \frac{\partial}{\partial R} \int (\Psi_\Gamma^* \Psi_\Gamma) dr,
 \end{aligned}$$

последнее слагаемое равно нулю вследствие нормировки волновой функции на 1.

Таким образом, мы можем разложить потенциал U в электронном уравнении (13.3) в степенной ряд по ядерным смещениям относительно равновесных положений $\mathbf{R}_{0\Gamma}$

$$U(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = U(\mathbf{r}, \mathbf{R}_{0\Gamma}) + (\mathbf{R} - \mathbf{R}_{0\Gamma}) \nabla_{\mathbf{R}} U(\mathbf{r}, \mathbf{R})|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_{0\Gamma}} + \dots \quad (13.10)$$

Среднее значение линейного слагаемого в (13.10) в электронном состоянии $\psi_{\Gamma, \mathbf{R}_{0\Gamma}}(\mathbf{r})$ определяет равновесные положения решеточных осцилляторов $\mathbf{R}_{0\Gamma}$. Слагаемые второго порядка определяют влияние электронного состояния на частоты решеточных осцилляторов.

Гамильтониан электрон-фононного взаимодействия

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

тронном уравнении (13.3), и используя собственные функции гамильтониана $H_{el} = T_e + U(r, R_0)$, получаем приведенные ниже мультипликативные волновые функции кристалла с единичным примесным центром (в этом случае векторы R_0 могут соответствовать равновесным положениям ядер в регулярной решетке, определенный ниже гамильтониан решетки рассматривается в гармоническом приближении):

$$\Phi_{\Gamma, n_f}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_{\Gamma, \mathbf{R}_0}(\mathbf{r}) \prod_f \chi_{\Gamma, n_f}(q_f - q_{f\Gamma}), \quad (13.11)$$

где $\psi_{\Gamma, \mathbf{R}_0}(\mathbf{r})$ - волновые функции локализованных электронов, n_f - числа заполнения решеточных осцилляторов, и χ_{Γ, n_f} - волновые функции осцилляторов. Выражение (13.11) для волновой функции электронно-ядерной системы соответствует грубому адиабатическому приближению. Волновые функции ядер зависят от электронного состояния вследствие поправки первого порядка к электронной энергии в уравнении (13.5)

$$\varepsilon_{\Gamma}(\mathbf{R}) = \varepsilon_{\Gamma}(\mathbf{R}_0) + \int \psi_{\Gamma, \mathbf{R}_0}(\mathbf{r})^* [U(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - U(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)] \psi_{\Gamma, \mathbf{R}_0}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (13.12)$$

которая включается в гамильтониан решетки нулевого приближения

$$H_{ph} = \sum_{\Gamma} |\Gamma\rangle H_{ph}^{\Gamma} \langle \Gamma|,$$

где

$$H_{ph}^{\Gamma} = \langle \Gamma | T_N + U(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - U(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) | \Gamma \rangle = \langle \Gamma | U(\mathbf{r}, \mathbf{R}_{0\Gamma}) - U(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) | \Gamma \rangle + \sum_f \hbar \omega_f^{(\Gamma)} (n_f + \frac{1}{2}). \quad (13.13)$$

Динамика электронных возбуждений определяется неадиабатическими колебаниями, которые перемешивают адиабатические состояния (13.11).

Нормальные координаты (моды колебаний) регулярной решетки в гармоническом приближении характеризуются волновым вектором q и номером j ветви колебательного спектра решетки, $\{f\} \equiv \{\mathbf{q}j\}$. Разложим динамические смещения ионов по безразмерным нормальным модам решетки

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

$$u_{\alpha}(Ls) = \frac{1}{\sqrt{Nm_s}} \sum_{j\mathbf{q}} \left(\frac{\hbar}{2\omega_j(\mathbf{q})} \right)^{1/2} e_{\alpha}(\mathbf{q}j|s) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_{Ls}) (a_{\mathbf{q}j} + a_{-\mathbf{q}j}^+).$$

Здесь N – число ячеек в кристаллической решетке, векторы \mathbf{R}_{Ls} с компонентами $X_{Ls\alpha}$ определяют равновесные положения ионов в решетке, $\mathbf{e}(\mathbf{q}j|s)$ – вектор поляризации, $\omega_j(\mathbf{q})$ – частота фонона (мы не учитываем возможной зависимости векторов поляризации и частот колебаний от электронного состояния Γ), $a_{\mathbf{q}j}$ и $a_{\mathbf{q}j}^+$ – операторы уничтожения и рождения фононов. Векторы поляризации получаем из решений уравнений динамики решетки, которые дают $3r$ ветвей в спектре частот колебаний (r – число ионов в единичной ячейке, $j, s = 1, \dots, r$).

Корреляционные функции динамических смещений ионов равны

$$\langle u_{\alpha}(Ls, t) u_{\beta}(L's', 0) \rangle = \frac{\hbar}{\pi} \int_0^{\infty} \text{Im} G_{\alpha\beta}^0(Ls, L's' | \omega) [e^{-i\omega t} (n(\omega) + 1) + e^{i\omega t} n(\omega)] d\omega, \quad (13.14)$$

где

$$G_{\alpha\beta}^0(Ls, L's' | \omega) = \frac{1}{N\sqrt{m_s m_{s'}}} \sum_{j\mathbf{q}} \frac{\mathbf{e}_{\alpha}(\mathbf{q}j|s) \mathbf{e}_{\beta}(\mathbf{q}j|s')^*}{\omega^2 - \omega_j(\mathbf{q})^2 - i\varepsilon} \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{R}_{Ls} - \mathbf{R}_{L's'})] \quad (13.15)$$

есть опережающая функция Грина с полюсами в верхней полуплоскости ($\varepsilon \rightarrow 0^+$) комплексной переменной ω . Мнимая часть функции Грина

$$\begin{aligned} \text{Im} G_{\alpha\beta}^0(Ls, L's' | \omega) &= \frac{\pi}{N\sqrt{m_s m_{s'}}} \sum_{j\mathbf{q}} e_{\alpha}(\mathbf{q}j|s) e_{\beta}(\mathbf{q}j|s')^* \times \\ &\times \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{R}_{Ls} - \mathbf{R}_{L's'})] \delta(\omega^2 - \omega_j(\mathbf{q})^2) \end{aligned} \quad (13.16)$$

представляет спектральную плотность смещений ионов, она удовлетворяет условию нормировки

$$\frac{\sqrt{m_s m_{s'}}}{\pi} \int \text{Im} G_{\alpha\beta}^0(Ls, L's' | \omega) d\omega^2 = \delta_{\alpha\beta} \delta_{ss'} \delta_{LL'}. \quad (13.17)$$

Гамильтониан электрон-фононного взаимодействия можно записать в виде ряда по степеням динамических смещений ионов из их равновесных положений в решетке:

$$H_{el-ph} = \sum_{\alpha, Ls} V_{\alpha}(Ls) u_{\alpha}(Ls, 0) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta, Ls} V_{\alpha\beta}(Ls) u_{\alpha}(Ls, 0) u_{\beta}(Ls, 0) + \frac{1}{n!} \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_n, Ls} V_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(Ls) u_{\alpha_1}(Ls, 0) \dots u_{\alpha_n}(Ls, 0) + \dots \quad (13.18)$$

где

$$V_{\alpha}(Ls) = \sum_{pk} B_{k,\alpha}^p(Ls) C_k^{(p)}, \quad V_{\alpha\beta}(Ls) = \sum_{pk} B_{k,\alpha\beta}^p(Ls) C_k^{(p)}, \dots \quad (13.19)$$

- электронные операторы, и $B_{k,\alpha}^p(Ls)$, $B_{k,\alpha\beta}^p(Ls)$... - константы связи (греческими буквами обозначаются декартовы компоненты векторов). В соответствии с определением гамильтониана фононов (13.13), в (13.18) следует учитывать только неadiaбатические слагаемые (недиагональные по отношению к электронным состояниям), которые смешивают различные электронные состояния.

Явные выражения для всех постоянных связи $B_{k,\alpha_1 \dots \alpha_n}^p(Ls)$ произвольного порядка n для конкретного лиганда (Ls) можно записать, используя заданную конкретной функцией (обычно экспонентой) зависимость интегралов перекрывания от межионного расстояния R и рекуррентные соотношения для сферических функций. В частности,

$$\frac{\partial}{\partial X_{\alpha}} \left(\frac{C_k^{(p)}}{R^{p+1}} \right) = - \frac{W_{p,\alpha}^k}{R^{p+2}}, \quad (13.20)$$

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

$$W_{p,x}^k = \frac{1}{2} [(p+1-k)^{1/2} (p+2-k)^{1/2} C_{k-1}^{(p+1)} - (p+1+k)^{1/2} (p+2+k)^{1/2} C_{k+1}^{(p+1)}], \quad (13.21)$$

$$W_{p,y}^k = \frac{i}{2} [(p+1-k)^{1/2} (p+2-k)^{1/2} C_{k-1}^{(p+1)} + (p+1+k)^{1/2} (p+2+k)^{1/2} C_{k+1}^{(p+1)}], \quad (13.22)$$

$$W_{p,z}^k = [(p+1)^2 - k^2]^{1/2} C_k^{(p+1)}. \quad (13.23)$$

В качестве примера запишем линейные константы связи, которые непосредственно выражаются через соответствующие параметры кристаллического поля (11.3) и (11.18):

$$B_{k,\alpha}^p(Ls) = B_{k,\alpha}^{(pc)p}(Ls) + B_{k,\alpha}^{(ec)p}(Ls). \quad (13.24)$$

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

$$B_{k,\alpha}^{(pc)p}(Ls) = e^2 q_s (1 - \sigma_p^{nl,nl}) \langle nl | r^p | nl \rangle (-1)^k \frac{W_{p,\alpha}^{-k}(\theta_{Ls}, \phi_{Ls})}{R_{Ls}^{p+2}}, \quad (13.25)$$

$$B_{k,\alpha}^{(ec)p}(Ls) = -\frac{2(2p+1)}{7} (-1)^k e^2 R_{Ls}^{-2} \left\{ W_{p,\alpha}^{-k}(\theta_{Ls}, \phi_{Ls}) S_p(R_{Ls}) - X_{Ls\alpha} C_{-k}^{(p)}(\theta_{Ls}, \phi_{Ls}) \left[p \frac{S_p(R_{Ls})}{R_{Ls}} + \frac{d}{dR_{Ls}} S_p(R_{Ls}) \right] \right\} \quad (13.26)$$

Постоянные связи более высокого порядка можно получить в явном виде как функции координат лигандов, последовательно дифференцируя выражения (13.25), (13.26) и используя соотношения (13.21-13.23).

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

Формализм матрицы плотности в квантовой теории релаксации

Описание различных эффектов, обусловленных электрон-фононным взаимодействием, может быть представлено в рамках методов, использованных в общей теории магнитной релаксации. Мы рассмотрим изолированный примесный ион в решетке (термостате) с коротким временем релак-

сации τ_c , которое предполагается значительно меньшим времен релаксации электронной подсистемы. В этом случае можно представить матрицу плотности в виде $\rho(t) = \rho_{ph}\rho_{el}(t)$, где ρ_{ph} есть равновесная матрица плотности решетки ($\rho_{ph} \propto \exp(-H_{ph}/kT)$). Динамика системы с гамильтонианом

$$H = H_{el} + H_{ph} + H_{el-ph} \quad (13.27)$$

определяется матрицей плотности ρ , которая удовлетворяет уравнению движения

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [\hat{H}, \rho]. \quad (13.28)$$

Допустим, что электрон-фононное взаимодействие настолько слабое, что можно пренебречь зависимостью характеристик решетки от состояния электронной подсистемы. Матрица плотности, заданная в представлении взаимодействия,

$$\rho(t) = e^{i(H_{el}+H_{ph})t/\hbar} \rho e^{-i(H_{el}+H_{ph})t/\hbar} \quad (13.29)$$

медленно меняется со временем вследствие взаимодействия между электронами и фононами:

$$i\hbar \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = [H_{el-ph}(t), \rho(t)]. \quad (13.30)$$

На временах много больших времени релаксации решетки можно считать отличными от нуля только диагональные по квантовым числам решетки элементы матрицы $\rho(t)$. Рассматривая правую часть уравнения (13.30) как возмущение, и используя итерационную процедуру, получаем разложение $\rho(t)$ в ряд по степеням H_{el-ph} :

$$\begin{aligned} \rho(t_0 + \Delta t) = & \rho(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} [H_{el-ph}(t'), \rho(t_0)] dt' \\ & - \left(\frac{1}{\hbar^2} \right) \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' [H_{el-ph}(t'), [H_{el-ph}(t''), \rho(t_0)]] + \dots \end{aligned} \quad (13.31)$$

Подставив коммутаторы, получаем

$$\begin{aligned} \rho(t_0 + \Delta t) = & \rho(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} \left[H_{el-ph}(t') \rho(t_0) - \rho(t_0) H_{el-ph}(t') \right] dt' - \\ & - \left(\frac{1}{\hbar^2} \right) \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \left[H_{el-ph}(t') H_{el-ph}(t'') \rho(t_0) + \rho(t_0) H_{el-ph}(t'') H_{el-ph}(t') - \right. \\ & \left. - H_{el-ph}(t') \rho(t_0) H_{el-ph}(t'') - H_{el-ph}(t'') \rho(t_0) H_{el-ph}(t') \right]. \end{aligned} \quad (13.31a)$$

Явная зависимость операторов от времени определяется подобно (13.29). Вычислим матричные элементы оператора (13.31a) в базисе собственных функций $H_{el} + H_{ph}$.

$$\begin{aligned} [\rho(t_0 + \Delta t) - \rho(t_0)]_{ff} = & - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} \sum_k \left[\exp(i\omega_{fk} t') H_{el-ph, fk} \rho(t_0)_{kf} - \text{к.с.} \right] dt' \\ & - \left(\frac{1}{\hbar^2} \right) \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \sum_{kl} \left[\exp(i\omega_{fk} t' + i\omega_{kl} t'') H_{el-ph, fk} H_{el-ph, kl} \rho(t_0)_{lf} + \text{к.с.} - \right. \\ & \left. - (\exp(i\omega_{fk} t' + i\omega_{lf} t'') H_{el-ph, fk} \rho(t_0)_{kl} H_{el-ph, lf} + \text{к.с.}) \right]. \end{aligned} \quad (13.31б)$$

При достаточно больших интервалах времени Δt ($\gg 1/\omega_{fk}$) интеграл $\int_t^{t+\Delta t} e^{it'\omega_{fk}} dt'$ равен нулю, если $\omega_{fk} \neq 0$, и в первой строчке в сумме остается лишь реальное слагаемое с $k=f$, в результате в квадратной скобке получаем 0. Аналогично, в двойных суммах остаются лишь слагаемые с $l=f$ (вторая строчка) и с $l=k$ (третья строчка).

$$\begin{aligned} [\rho(t_0 + \Delta t) - \rho(t_0)]_{ff} = & \\ & - \left(\frac{1}{\hbar^2} \right) \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \sum_k \left[\exp(i\omega_{fk} (t' - t'')) H_{el-ph, fk} H_{el-ph, kf} \rho(t_0)_{ff} + \text{к.с.} - \right. \\ & \left. - (\exp(i\omega_{fk} (t' - t'')) H_{el-ph, fk} \rho(t_0)_{kk} H_{el-ph, kf} + \text{к.с.}) \right]. \end{aligned}$$

Заменим верхний предел интеграла по t'' на бесконечность, введя ступенчатую функцию, и введем переменную $\tau = t' - t''$.

$$[\rho(t_0 + \Delta t) - \rho(t_0)]_{ff} = -\left(\frac{1}{\hbar^2}\right) \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} dt' \int_{-\infty}^{t' - t_0} d\tau \sum_k [\exp(i\omega_{fk}\tau) H_{el-ph, fk} H_{el-ph, kf} \rho(t_0)_{ff} - \exp(i\omega_{fk}\tau) H_{el-ph, fk} \rho(t_0)_{kk} H_{el-ph, kf} + k.c.] \theta(\tau).$$

Заменяем верхний предел $t' - t_0$ на бесконечность, предполагая интервал Δt много большим $1/\omega_{fk}$. Подставляем в подынтегральную функцию преобразование Фурье функции Хевисайда

$$e^{\mp i\omega_d t} \theta(t) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \left(\pm \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{\mp i\omega t} d\omega}{\omega - \omega_d \pm i\varepsilon} \right).$$

Получаем

$$[\rho(t_0 + \Delta t) - \rho(t_0)]_{ff} = \left(\frac{1}{2\pi\hbar^2}\right) \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} dt' \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \sum_k \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} [H_{el-ph, fk} H_{el-ph, kf} \rho(t_0)_{ff} - H_{el-ph, fk} \rho(t_0)_{kk} H_{el-ph, kf}] \left[i \frac{\exp(i\omega\tau)}{\omega - \omega_{fk} - i\varepsilon} + k.c. \right].$$

Теперь интеграл по τ дает $2\pi\delta(\omega)$.

$$[\rho(t_0 + \Delta t) - \rho(t_0)]_{ff} = \left(\frac{1}{\hbar^2}\right) \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} dt' \int_{-\infty}^{\infty} \sum_k d\omega \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} [H_{el-ph, fk} H_{el-ph, kf} \rho(t_0)_{ff} - H_{el-ph, fk} \rho(t_0)_{kk} H_{el-ph, kf}] \left[i \frac{\delta(\omega)}{\omega - \omega_{fk} - i\varepsilon} + k.c. \right].$$

Вычисляем интегралы:

$$[\rho(t_0 + \Delta t) - \rho(t_0)]_{ff} = -\left(\frac{1}{\hbar^2}\right) \Delta t \sum_k \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} [H_{el-ph, fk} H_{el-ph, kf} \rho(t_0)_{ff} - H_{el-ph, fk} \rho(t_0)_{kk} H_{el-ph, kf}] \left[\frac{i}{\omega_{fk} + i\varepsilon} + k.c. \right]$$

Подставим $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{\omega_{fk} + i\varepsilon} = P \frac{1}{\omega_{fk}} - i\pi\delta(\omega_{fk})$, символ P означает главное

значение интеграла.

Учитывая в (13.31) слагаемые вплоть до четвертого порядка по H_{el-ph} , получим следующее кинетическое уравнение для диагональных элементов матрицы плотности:

$$\frac{d\rho(t)_{ff}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_i |H_{el-ph,fi} + \sum_d \frac{H_{el-ph,fd}H_{el-ph,di}}{E_i - E_d} + \dots|^2 \delta(E_i - E_f) [\rho(t)_{ii} - \rho(t)_{ff}]. \quad (13.32)$$

Вычислим теперь недиагональные матричные элементы оператора (13.31a) в базисе собственных функций $H_{el} + H_{ph}$.

$$\begin{aligned} & [\rho(t_0 + \Delta t) - \rho(t_0)]_{fi} = \\ & -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} \sum_k \left[\exp(i\omega_{fk}t') H_{el-ph,fk} \rho(t_0)_{ki} - \rho(t_0)_{fk} \exp(i\omega_{ki}t') H_{el-ph,ki} \right] dt' \\ & - \left(\frac{1}{\hbar^2} \right) \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \sum_{kl} \left[\exp(i\omega_{fk}t' + i\omega_{kl}t'') H_{el-ph,fk} H_{el-ph,kl} \rho(t_0)_{li} + \right. \\ & \quad \rho(t_0)_{fk} \exp(i\omega_{kl}t'' + i\omega_{li}t') H_{el-ph,kl} H_{el-ph,li} - \\ & \quad \exp(i\omega_{fk}t' + i\omega_{li}t'') H_{el-ph,fk} \rho(t_0)_{kl} H_{el-ph,li} - \\ & \quad \left. \exp(i\omega_{fk}t'' + i\omega_{li}t') H_{el-ph,fk} \rho(t_0)_{kl} H_{el-ph,li} \right]. \end{aligned}$$

С учетом равенства нулю интегралов $\int_t^{t+\Delta t} e^{it'\omega_{fk}} dt'$ получаем

$$\begin{aligned} & [\rho(t_0 + \Delta t) - \rho(t_0)]_{fi} = -\frac{i}{\hbar} \Delta t \left[H_{el-ph,ff} - H_{el-ph,ii} \right] \rho(t_0)_{fi} - \\ & - \left(\frac{1}{\hbar^2} \right) \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \left\{ \sum_k \left[\exp(i\omega_{fk}(t' - t'')) |H_{el-ph,fk}|^2 + \right. \right. \\ & \quad \left. \left. \exp(i\omega_{ik}(t'' - t')) |H_{el-ph,ik}|^2 \right] \rho(t_0)_{fi} - \right. \\ & \left. - \sum_{f'i'} \left[\exp(i\omega_{ff'}t' + i\omega_{i'i}t'') + \exp(i\omega_{ff'}t'' + i\omega_{i'i}t') \right] H_{el-ph,ff'} \rho(t_0)_{f'i} H_{el-ph,i'i} \right\} \end{aligned}$$

Распространим интеграл по t'' до бесконечности, введем переменную $\tau = t' - t''$.

$$\begin{aligned} & [\rho(t_0 + \Delta t) - \rho(t_0)]_{fi} = -\frac{i}{\hbar} \Delta t \left[H_{el-ph,ff} - H_{el-ph,ii} \right] \rho(t_0)_{fi} - \\ & - \left(\frac{1}{\hbar^2} \right) \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} dt' \int_{-\infty}^{t'-t_0} d\tau \theta(\tau) \left\{ \sum_k \left[\exp(i\omega_{fk}\tau) |H_{el-ph,fk}|^2 + \right. \right. \\ & \left. \exp(-i\omega_{ik}\tau) |H_{el-ph,ik}|^2 \right] \rho(t_0)_{fi} - \sum_{f'i'} \left[\exp(i\omega_{ff'}t' + i\omega_{i'i}(t' - \tau)) + \right. \\ & \quad \left. \exp(i\omega_{ff'}(t' - \tau) + i\omega_{i'i}t') \right] H_{el-ph,ff'} \rho(t_0)_{f'i} H_{el-ph,i'i} \right\}. \end{aligned}$$

Распространим интеграл по τ до бесконечности, подставим интегральное представление θ -функции.

$$\begin{aligned} [\rho(t_0 + \Delta t) - \rho(t_0)]_{fi} &= -\frac{i}{\hbar} \Delta t [H_{el-ph,ff} - H_{el-ph,ii}] \rho(t_0)_{fi} - \\ &- \left(\frac{i}{2\pi\hbar^2} \right) \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} dt' \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \left\{ \sum_k \left[\frac{-\exp(i\omega\tau)}{\omega - \omega_{fk} - i\varepsilon} |H_{el-ph,fk}|^2 + \right. \right. \\ &\frac{\exp(-i\omega\tau)}{\omega - \omega_{ik} + i\varepsilon} |H_{el-ph,ik}|^2 \left. \right] \rho(t_0)_{fi} - \sum_{f'i'} [\exp(i(\omega_{ff'} + \omega_{i'i})t') \frac{\exp(-i\omega\tau)}{\omega - \omega_{i'i} + i\varepsilon} + \\ &+ \exp(i(\omega_{ff'} + \omega_{i'i})t') \frac{\exp(-i\omega\tau)}{\omega - \omega_{ff'} + i\varepsilon}] H_{el-ph,ff'} \rho(t_0)_{f'i'} H_{el-ph,i'i} \left. \right\}. \end{aligned}$$

Вычисляем интеграл по τ , а затем по ω .

$$\begin{aligned} [\rho(t_0 + \Delta t) - \rho(t_0)]_{fi} &= -\frac{i}{\hbar} \Delta t [H_{el-ph,ff} - H_{el-ph,ii}] \rho(t_0)_{fi} - \\ &- \left(\frac{i}{\hbar^2} \right) \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} dt' \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \left\{ \sum_k \left[\frac{1}{\omega_{fk} + i\varepsilon} |H_{el-ph,fk}|^2 - \right. \right. \\ &- \frac{1}{\omega_{ik} - i\varepsilon} |H_{el-ph,ik}|^2 \left. \right] \rho(t_0)_{fi} - \sum_{f'i'} [\exp(i(\omega_{ff'} + \omega_{i'i})t') \frac{1}{-\omega_{i'i} + i\varepsilon} + \\ &\exp(i(\omega_{ff'} + \omega_{i'i})t') \frac{1}{-\omega_{ff'} + i\varepsilon}] H_{el-ph,ff'} \rho(t_0)_{f'i'} H_{el-ph,i'i} \left. \right\}. \end{aligned}$$

Подставим пределы $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{\omega_{fk} + i\varepsilon} = P \frac{1}{\omega_{fk}} - i\pi\delta(\omega_{fk})$.

$$\begin{aligned} [\rho(t_0 + \Delta t) - \rho(t_0)]_{fi} &= -\frac{i}{\hbar} \Delta t [H_{el-ph,ff} + P \frac{|H_{el-ph,fk}|^2}{E_f - E_k} - H_{el-ph,ii} - \\ &- P \frac{|H_{el-ph,ik}|^2}{E_i - E_k}] \rho(t_0)_{fi} - \left(\frac{1}{\hbar^2} \right) \Delta t \left\{ \sum_k [\pi\delta(\omega_{fk}) |H_{el-ph,fk}|^2 + \right. \\ &+ \pi\delta(\omega_{ik}) |H_{el-ph,ik}|^2 \left. \right] \rho(t_0)_{fi} + \\ &+ \sum_{f'i'} \delta(\omega_{ff'} + \omega_{i'i}) [P \frac{i}{\omega_{i'i}} - \pi\delta(\omega_{i'i}) + P \frac{i}{\omega_{ff'}} - \pi\delta(\omega_{ff'})] H_{el-ph,ff'} \rho(t_0)_{f'i'} H_{el-ph,i'i} \left. \right\}. \end{aligned}$$

В итоге получаем

$$\begin{aligned} \frac{d\rho(t)_{fi}}{dt} = & -\frac{i}{\hbar}(\Delta E_f - \Delta E_i)\rho(t)_{fi} - \\ & -\frac{\pi}{\hbar} \sum_d [|H_{el-ph,fd}|^2 \delta(E_f - E_d) + |H_{el-ph,df}|^2 \delta(E_i - E_d)] \rho(t)_{fi} + \quad (13.33) \\ & + \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{dd'} H_{el-ph,fd} \rho(t)_{dd'} H_{el-ph,d'i} \delta(E_f - E_d) \delta(E_i - E_{d'}) + \dots \end{aligned}$$

где

$$\Delta E_f = H_{el-ph,ff} + P \sum_d \frac{H_{el-ph,fd} H_{el-ph,df}}{E_f - E_d} + \dots = P(H_{el-ph}^{eff})_{ff}, \quad (13.34)$$

Здесь E_f, E_i, E_d собственные значения оператора $H_{el} + H_{ph}$.

Допустим $E_\Gamma, E_{\Gamma'}, \dots$, и E_λ, E_μ, \dots есть собственные значения операторов H_{el} and H_{ph} , соответственно. В случае очень быстрого установления равновесия в фоновой подсистеме можно ввести, в нулевом приближении, факторизованную матрицу плотности $\rho(t) = \rho_{el}(t)\rho_{ph}$, где ρ_{ph} – равновесная матрица плотности термостата, $\rho_{ph,\lambda\mu} = \delta_{\lambda\mu} p_\lambda$, и p_λ есть вероятность состояния λ . Используя определение матрицы плотности электронной подсистемы $\rho_{el}(t) = \text{Sp}_{ph} \rho(t) = \sum_\lambda \langle \lambda | \rho(t) | \lambda \rangle$, получаем из уравнения (13.32) уравнение движения для заселенностей электронной подсистемы

$$\frac{d\rho_{el}(t)_{\Gamma\Gamma'}}{dt} = \sum_{\Gamma''} [W_{\Gamma' \rightarrow \Gamma''} \rho_{el}(t)_{\Gamma\Gamma''} - W_{\Gamma \rightarrow \Gamma''} \rho_{el}(t)_{\Gamma''\Gamma'}], \quad (13.35)$$

а из уравнения (13.33) скорость изменения когерентности ($\Gamma \neq \Gamma'$)

$$\frac{d\rho_{el}(t)_{\Gamma\Gamma'}}{dt} = - \left[\frac{1}{2} \sum_{\Gamma''} (W_{\Gamma' \rightarrow \Gamma''} + W_{\Gamma \rightarrow \Gamma''}) + \gamma_{\Gamma\Gamma'} + \frac{i}{\hbar} (\Delta E_\Gamma - \Delta E_{\Gamma'}) \right] \rho_{el}(t)_{\Gamma\Gamma'}. \quad (13.36)$$

Здесь

$$\Delta E_\Gamma = \text{Sp}_{ph} [\Delta E_f \rho_{ph}] = \sum_\lambda p_\lambda \langle \Gamma \lambda | H_{el-ph}^{eff} | \Gamma \lambda \rangle \quad (13.37)$$

- сдвиг энергии E_Γ электронной подсистемы, обусловленный электрон-фононным взаимодействием; $W_{\Gamma \rightarrow \Gamma'}$ – вероятность перехода между состояниями Γ и Γ' электронной подсистемы с разностью энергий $E_\Gamma - E_{\Gamma'} = \hbar \omega_{\Gamma\Gamma'}$. Вероятность перехода имеет вид

$$W_{\Gamma \rightarrow \Gamma'} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\lambda\mu} \left| \langle \Gamma' \mu | H_{el-ph}^{eff} | \Gamma \lambda \rangle \right|^2 p_\lambda \delta(\hbar\omega_{\Gamma'} + E_\lambda - E_\mu), \quad (13.38)$$

что эквивалентно общему выражению

$$W_{\Gamma \rightarrow \Gamma'} = \frac{2\pi}{\hbar} \left\langle \sum_f \left| \langle f | H_{el-ph}^{eff} | i \rangle \right|^2 \right\rangle_i \delta(E_i - E_f), \quad (13.39)$$

где выполняется усреднение по начальному состоянию решетки, и суммирование проводится по всем возможным конечным состояниям решетки. Если гамильтониан электрон-фононного взаимодействия представлен произведением оператора A , действующего на электронные переменные, и функции F от динамических смещений ионов,

$$H_{el-ph} = AF(u), \quad (13.40)$$

вероятность перехода (13.39) принимает хорошо известный мультипликативный вид

$$W_{\Gamma \rightarrow \Gamma'} = \frac{1}{\hbar^2} |A_{\Gamma\Gamma'}|^2 K(\omega_{\Gamma'}), \quad (13.41)$$

где

$$K(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \text{Sp}[F(u(0))F(u(\tau))\rho_{ph}] e^{i\omega\tau} d\tau \quad (13.42)$$

есть спектральная плотность корреляционной функции решетки.

В соответствии с уравнением (13.36), эволюция когерентности электронных состояний с временами жизни τ_Γ и $\tau_{\Gamma'}$ ($\tau_\Gamma^{-1} = \sum_{\Gamma''} W_{\Gamma \rightarrow \Gamma''}$) определяется эффективным временем распада T_2 , в которое дает вклад адиабатическая модуляция электронных уровней энергии $\gamma_{\Gamma\Gamma'} = 1/T_{2,\Gamma\Gamma'}^*$:

$$\frac{1}{T_{2,\Gamma\Gamma'}} = \frac{1}{2}(\tau_\Gamma + \tau_{\Gamma'}) + \frac{1}{T_{2,\Gamma\Gamma'}^*}. \quad (13.43)$$

Соответствующая бесфононная линия имеет Лоренцеву форму с полной шириной на половине высоты (FWHM) $2/2\pi T_2$ в герцах, если T_2 из-

меряется в секундах. В явном виде выражение для адиабатической ширины перехода легко получаем из уравнения (13.33):

$$\gamma_{\Gamma\Gamma'} = \frac{\pi}{\hbar} \sum_{\lambda\mu} \left| \langle \Gamma\mu | H_{el-ph}^{eff} | \Gamma\lambda \rangle - \langle \Gamma'\mu | H_{el-ph}^{eff} | \Gamma'\lambda \rangle \right|^2 p_\lambda \delta(E_\lambda - E_\mu) \quad (13.44)$$

и, если электрон-фононное взаимодействие имеет вид (13.40), она может быть представлена спектральной плотностью корреляционной функции решетки на нулевой частоте,

$$\gamma_{\Gamma\Gamma'} = \frac{1}{2\hbar^2} |A_{\Gamma\Gamma} - A_{\Gamma'\Gamma'}|^2 K(0). \quad (13.45)$$

В представленных выше формулах не учитывалось влияние электронной подсистемы на колебания решетки. Можно представить полученные формулы в более общем виде, используя при вычислении матричных элементов возмущения H_{el-ph} волновые функции (13.11). В частности, используя интегральное представление δ -функции, можно записать вероятность перехода (13.38) как преобразование Фурье

$$W_{\Gamma\Gamma'} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} I_{\Gamma\rightarrow\Gamma'}(t) \exp(-i\omega_{\Gamma\Gamma'} t) dt \quad (13.46)$$

производящей функции

$$I_{\Gamma\rightarrow\Gamma'}(t) = \text{Sp}_{ph} [(H_{el-ph})_{\Gamma\Gamma'} \exp(itH_{ph}^{\Gamma'}/\hbar) (H_{el-ph})_{\Gamma\Gamma'}^+ \exp(-itH_{ph}^{\Gamma}/\hbar) \rho_{ph}^{\Gamma}] \quad (13.47)$$

где ρ_{ph}^{Γ} – равновесная матрица плотности фононной подсистемы с гамильтонианом H_{ph}^{Γ} . Учитывая только линейное электрон-фононное взаимодействие и пренебрегая изменениями частот колебаний в различных электронных состояниях, можно получить следующее выражение для производящей функции (13.47)

$$I_{\Gamma\rightarrow\Gamma'}(t) = \sum_{\alpha\beta LL'ss'} \langle \Gamma | V_\alpha(Ls) | \Gamma' \rangle \langle \Gamma' | V_\beta(L's') | \Gamma \rangle \langle u_\alpha(Ls, 0 | 0) u_\beta(L's', 0 | t) \rangle \exp[M_\Gamma^{\Gamma'}(t) - M_\Gamma^{\Gamma'}(0)], \quad (13.48)$$

где корреляционная функция для смещений ионов определена в (13.14), и

$$M_{\Gamma}^{\Gamma'}(t) = \frac{1}{\pi\hbar} \int D_{\Gamma\Gamma'}(\omega) [e^{i\omega t} (n(\omega) + 1) + e^{-i\omega t} n(\omega)] d\omega / \omega^2, \quad (13.49)$$

$$D_{\Gamma\Gamma'}(\omega) = \sum_{\alpha\beta LsL's'} (\langle \Gamma | V_{\alpha}(Ls) | \Gamma \rangle - \langle \Gamma' | V_{\alpha}(Ls) | \Gamma' \rangle) \times \\ g_{\alpha\beta}(Ls, L's' | \omega) (\langle \Gamma | V_{\beta}(L's') | \Gamma \rangle - \langle \Gamma' | V_{\beta}(L's') | \Gamma' \rangle). \quad (13.50)$$

Здесь линейные комбинации спектральных плотностей фоновых функций Грина

$$g_{\alpha\beta}(Ls, L's' | \omega) = \text{Im}[G_{\alpha\beta}(Ls, L's' | \omega) - G_{\alpha\beta}(Ls, 00 | \omega) - G_{\alpha\beta}(00, L's' | \omega) + G_{\alpha\beta}(00, 00 | \omega)] \quad (13.51)$$

соответствуют корреляционным функциям разностей смещений ионов решетки и парамагнитного иона $u(Ls, 0) = u(Ls) - u(00)$.

Вероятность любого перехода между электронными состояниями Γ и Γ' содержит множитель Дебая-Валера $\exp[-M_{\Gamma}^{\Gamma'}(0)]$, появляющийся вследствие перекрывания волновых функций осцилляторов, относящихся к различным адиабатическим потенциалам. Параметр Хуана-Риса равен $S(\Gamma\Gamma') = M_{\Gamma}^{\Gamma'}(0, T = 0)$.

Функция формы оптического спектра, отвечающего излучательному переходу между невырожденными электронными состояниями Γ и Γ' , также представляется интегралом Фурье (13.42),

$$F_{\Gamma\Gamma'}(\Omega) = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} I_{\Gamma \rightarrow \Gamma'}^R(t) \exp[-i(\omega_{\Gamma\Gamma'} - \Omega)t] dt, \quad (13.52)$$

где Ω есть частота излучаемого света ($\omega_{\Gamma\Gamma'} > 0$), и производящая функция имеет форму (13.47), где вместо оператора H_{el-ph} следует подставить оператор эффективного электрического дипольного или магнитного момента электронной подсистемы. Если пренебречь зависимостью этого оператора, определяющего взаимодействие электронов с электромагнитным полем, от переменных решетки (в рамках приближения Кондона), зависимость производящей функции $I_{\Gamma \rightarrow \Gamma'}^R(t)$ от её аргумента определяется множителем $\exp[M_{\Gamma}^{\Gamma'}(t) - M_{\Gamma}^{\Gamma'}(0)]$ (см. (13.48)). Разлагая экспоненту в степенной ряд по

$M_{\Gamma}^{\Gamma'}(t)$, и выделив слагаемые, пропорциональные $1, e^{\pm i\omega t}, e^{\pm i(\omega_1 t \pm \omega_2 t)}, \dots$, можно представить функцию формы как сумму спектров, соответствующих бесфононному переходу, однофононному, двухфононному, ... оптическим переходам. Значение $\Omega = \omega_{\Gamma\Gamma'}$ отвечает сингулярной точке функции формы, которая соответствует бесфононной линии с интегральной интенсивностью, определяемой множителем Дебая-Валлера.

14. РЕЛАКСАЦИЯ СПИНОВОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

Решение уравнений для заселенностей уровней энергии парамагнитных ионов в постоянном магнитном поле (элементы матрицы релаксации не зависят от времени)

$$\frac{d\rho}{dt} = W\rho$$

можно записать в общем виде (здесь ρ - вектор с элементами, равными заселенностям состояний). Пусть λ_{τ} - собственные значения и $C_k^{(m)}$ - соответствующие собственные векторы матрицы W . Формальное решение

$$\rho(t) = \exp(Wt)\rho(0)$$

перепишем в виде

$$\rho(t) = CC^{-1} \exp(Wt)CC^{-1} \rho(0) = C \exp(\lambda t)C^{-1} \rho(0).$$

Выделив слагаемое, отвечающее нулевому собственному значению, получаем

$$\rho_k(t) = (e^{Wt} \rho(0) + \rho^{(0)} - \rho^{(0)})_k = \rho_k^{(0)} + \sum_{\lambda \neq 0} C_k^{(\lambda)} \exp(\lambda t) (C^{-1})_n^{(\lambda)} (\rho(0)_n - \rho_n^{(0)}),$$

где $\rho^{(0)}$ - заселенности в равновесном состоянии ($W\rho^{(0)} = 0$).

Допустим, что равновесие в спин-системе устанавливается быстрее, чем между спин-системой и решеткой. Обратная температура спин-системы $\beta(t)$, решетки - β_L .

Вероятность состояния спин-системы с энергией E_k обозначим как P_k ,

$$P_k(t) \propto e^{-\beta(t)E_k}.$$

Используем высокотемпературное приближение $\beta E_k \ll kT$.

$$P_k(t) \approx (1 - \beta(t)E_k) / \sum_k 1.$$

Средняя энергия спин-системы равна $\langle E \rangle = \sum_k E_k P_k$,

$\text{Sp } H = \sum_n E_n = 0$ - начало отсчета энергии от центра тяжести спектра.

Скорость изменения энергии спин-системы равна

$$\frac{d\langle E \rangle}{dt} = \sum_k E_k \frac{dP_k}{dt} = -\sum_k E_k^2 \frac{d\beta}{dt} / \sum_k 1 = -\frac{1}{2} \sum_{k,n} (E_k - E_n)^2 \frac{d\beta}{dt} / (\sum_k 1)^2. \quad (14.1)$$

Кинетическое уравнение для заселенностей имеет вид

$$\frac{dP_k}{dt} = \sum_n (W_{nk} P_n - W_{kn} P_k), \quad (14.2)$$

где $W_{kn} = W_{nk} e^{(E_k - E_n)\beta_L}$. Подставим (14.2) в (14.1):

$$\frac{d\langle E \rangle}{dt} = \sum_{k,n} E_k (W_{nk} P_n - W_{kn} P_k) = \frac{1}{2} \sum_{k,n} (E_k - E_n) (W_{nk} P_n - W_{kn} P_k). \quad (14.3)$$

Используя соотношение

$$\frac{W_{nk} P_n}{W_{kn} P_k} = e^{(E_n - E_k)(\beta_L - \beta)} = 1 + (E_n - E_k)(\beta_L - \beta) + \dots,$$

перепишем (14.3) в виде

$$\begin{aligned} \frac{d\langle E \rangle}{dt} &= \frac{1}{2} \sum_{k,n} (E_n - E_k)^2 W_{nk} P_n (\beta - \beta_L) \approx \\ &\frac{1}{2} \sum_{k,n} (E_n - E_k)^2 W_{nk} (\beta - \beta_L) / \sum_k 1. \end{aligned} \quad (14.4)$$

Сравнивая (14.1) и (14.4), получаем

$$\frac{d\beta}{dt} = -\frac{1}{T_1} (\beta - \beta_L),$$

где

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\sum_{n,k} W_{nk} (E_k - E_n)^2}{\sum_{k,n} (E_k - E_n)^2 / \sum_n 1}$$

– скорость спин-решеточной релаксации (формула Гортера).

Для системы двухуровневых частиц

$$\text{-----} 2 \quad N_2$$

$$\text{-----} 1 \quad N_1$$

$$N_1 + N_2 = N = \text{const}, \quad N_1 - N_2 = n.$$

W - вероятность перехода под действием внешнего переменного поля.

$$\frac{dn}{dt} = -n(2W + W_{21} + W_{12}) + N(W_{21} - W_{12}).$$

$$n(t) = N \frac{W_{21} - W_{12}}{W_{21} + W_{12} + 2W} (1 - e^{-t/T_1 - 2tW}) + n(0)e^{-t/T_1 - 2tW}, \quad T_1 = (W_{21} + W_{12})^{-1}.$$

Решение при $t \rightarrow \infty$ имеет вид

$$n = NT_1(W_{21} - W_{12}) / (1 + 2T_1W).$$

Если фактор насыщения $\sigma = 2WT_1 \gg 1$, то поглощаемая энергия

$$\frac{dE}{dt} = (E_2 - E_1)nW \text{ не зависит от } W, \text{ т.е. от мощности переменного поля.}$$

15. ВЕРОЯТНОСТИ ОДНОФОНОННЫХ ПЕРЕХОДОВ

При низких температурах в процессах спин-решеточной релаксации эффективны лишь низкочастотные длинноволновые акустические колебания ($\omega = vq$, где v - скорость звука) с векторами поляризации

$$e_\alpha(\lambda | \frac{\mathbf{q}}{j_{ac}}) \propto \sqrt{\frac{m_\lambda}{m}} \quad (m - \text{масса ячейки}), \text{ и разности смещений лигандов и парамагнитного иона в операторе электрон-фононного взаимодействия можно записать через компоненты тензора деформации.}$$

Постоянные линейной связи с длинноволновыми акустическими колебаниями можно найти из пьезоспектроскопических исследований, изучая

изменения параметров кристаллического поля при одноосном сжатии кристалла.

Смещения ионов из положений равновесия при однородной деформации решетки можно записать в виде

$$u_{\alpha}(Ls) = \sum_{\beta} u_{\alpha\beta} X_{Ls\beta} + w_{\alpha}(s), \quad (15.1)$$

где $u_{\alpha\beta} = e_{\alpha\beta} + \omega_{\alpha\beta}$ - компоненты тензора смещений, $e_{\alpha\beta}$ - компоненты симметричного тензора бесконечно-малых деформаций, $w(s)$ - вектор смещения подрешетки s , и компоненты антисимметричного тензора $\omega_{\alpha\beta} = (u_{\alpha\beta} - u_{\beta\alpha})/2$ определяют вектор поворота $\theta = \text{rot } \mathbf{u}/2$. Если давление p направлено вдоль единичного вектора \mathbf{n} , $e_{\alpha\beta} = -p \sum_{\gamma\delta} S_{\alpha\beta\gamma\delta} n_{\gamma} n_{\delta}$, где \mathbf{S} - тензор упругих податливостей.

Макроскопические и микроскопические деформации решетки линейно связаны: $w_{\alpha}(s) = \sum_{\beta\gamma} \Gamma_{\alpha,\beta\gamma}(s) e_{\beta\gamma}$. Гамильтониан парамагнитного иона в деформированной решетке, линейный по параметрам деформации, включает энергии электрон-деформационного и электрон-вращательного взаимодействия (последнее существенно при действии на кристалл внешнего магнитного поля):

$$H_d = \sum_{pk} \sum_{\alpha\beta} B_{k,\alpha\beta}^{(\epsilon)p} e_{\alpha\beta} C_k^{(p)} + i[H_{CF}, \mathbf{L}\theta], \quad (15.2)$$

(L - орбитальный момент парамагнитного иона) параметры электрон-деформационного взаимодействия являются решеточными суммами линейных констант связи (13.19) в гамильтониане (13.18):

$$B_{k,\alpha\beta}^{(\epsilon)p} = \frac{1}{2} \sum_{Ls} [B_{k,\alpha}^p(Ls) X_{Ls\beta} + B_{k,\beta}^p(Ls) X_{Ls\alpha}] + \sum_{Ls} B_{k,\gamma}^p(Ls) [\Gamma_{\gamma,\alpha\beta}(s) - \Gamma_{\gamma,\alpha\beta}(0)]. \quad (15.3)$$

Гамильтониан (15.2) можно использовать и при рассмотрении эффектов, обусловленных взаимодействием парамагнитного иона с длинноволновыми акустическими колебаниями, достаточно подставить соответ-

вующие разложения компонент тензора деформации и углов поворотов по операторам рождения и уничтожения фононов:

$$e_{\alpha\beta} = \sum_{j_{ac}\mathbf{q}} iq[e_{\alpha\beta,j_{ac}}] \left(\frac{\hbar}{2Nm\omega_{j_{ac}}(\mathbf{q})} \right)^{1/2} (a_{j_{ac}\mathbf{q}} + a_{j_{ac}-\mathbf{q}}^+),$$

$$[e_{\alpha\beta,j_{ac}}] = \frac{1}{2q} [e_{\alpha}(j_{ac}, \mathbf{q}/q)q_{\beta} + e_{\beta}(j_{ac}, \mathbf{q}/q)q_{\alpha}], \quad (15.4a)$$

$$g_{\gamma} = \sum_{j_{ac}\mathbf{q}} iq[g_{\gamma,j_{ac}}] \left(\frac{\hbar}{2Nm\omega_{j_{ac}}(\mathbf{q})} \right)^{1/2} (a_{j_{ac}\mathbf{q}} + a_{j_{ac}-\mathbf{q}}^+),$$

$$[g_{\gamma,j_{ac}}] = \frac{1}{2q} [e_{\alpha}(j_{ac}, \mathbf{q}/q)q_{\beta} - e_{\beta}(j_{ac}, \mathbf{q}/q)q_{\alpha}]. \quad (15.4b)$$

Здесь m - масса единичной ячейки, j_{ac} - номер акустической ветви спектра фононов, $e(j_{ac}, \mathbf{q}/q)$ - единичный вектор поляризации. В соответствии с общей формулой (13.39), вероятность однофононного перехода между начальным (Γ) и конечным (Γ') электронными состояниями с разностью энергий $\hbar\omega_{\Gamma\Gamma'} > 0$ можно представить в виде

$$W_{\Gamma \rightarrow \Gamma'} = \frac{2}{\hbar} \sum_{Ls\alpha L's'\beta} \langle \Gamma' | V_{\alpha}(Ls) | \Gamma \rangle g_{\alpha\beta}(Ls, L's' | \omega_{\Gamma\Gamma'}) \times$$

$$\times \langle \Gamma | V_{\beta}(L's') | \Gamma' \rangle (n(\omega_{\Gamma\Gamma'}) + 1). \quad (15.5)$$

16. ДВУХФОНОННАЯ СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ

Вероятность спонтанного излучения двух фононов содержит три слагаемых, соответствующих вкладам квадратичного электрон-фононного взаимодействия (в первом приближении) :

$$W_{\Gamma \rightarrow \Gamma'}^{(2a)} = \frac{1}{\pi} \sum_{\substack{Ls\alpha\beta \\ L's'\gamma\delta}} \langle \Gamma' | V_{\alpha\beta}(Ls) | \Gamma \rangle \langle \Gamma | V_{\gamma\delta}(L's') | \Gamma' \rangle \times$$

$$\iint g_{\alpha\gamma}(Ls, L's' | \omega_1) g_{\beta\delta}(Ls, L's' | \omega_2) \delta(\omega_{\Gamma\Gamma'} - \omega_1 - \omega_2) d\omega_1 d\omega_2,$$

линейного электрон-фононного взаимодействия во втором приближении:

$$W_{\Gamma \rightarrow \Gamma'}^{(2b)} = \frac{2}{\pi \hbar^2} \sum_{jl} \iint \left[\frac{M_{\Gamma'j}^{\Gamma'}(\omega_1) M_{\Gamma l}^{j\Gamma}(\omega_2)}{(\omega_{\Gamma j} - \omega_1)(\omega_{\Gamma l} - \omega_1)} + \frac{M_{\Gamma l}^{\Gamma'}(\omega_1) M_{\Gamma'j}^{j\Gamma}(\omega_2)}{(\omega_{\Gamma j} - \omega_1)(\omega_{\Gamma l} - \omega_2)} \right] \times \delta(\omega_{\Gamma\Gamma'} - \omega_1 - \omega_2) d\omega_1 d\omega_2, \quad (16.2)$$

где

$$M_{lm}^{fj}(\omega_n) = \sum_{LsL's'\alpha\beta} \langle f | V_\alpha(Ls) | j \rangle g_{\alpha\beta}(Ls, L's' | \omega_n) \langle l | V_\beta(L's') | m \rangle,$$

и перекрестного вклада от амплитуд переходов первого и второго порядка:

$$W_{\Gamma \rightarrow \Gamma'}^{(2c)} = \frac{2}{\pi \hbar} \sum_{\substack{LsL's' \\ \alpha\beta\gamma\delta}} [\langle \Gamma' | V_{\alpha\beta}(Ls) | \Gamma \rangle \langle \Gamma | V_\delta(L's') | j \rangle \langle j | V_\gamma(L's') | \Gamma' \rangle + c.c.] \cdot \iint g_{\alpha\gamma}(Ls, L's' | \omega_1) g_{\beta\delta}(Ls, L's' | \omega_2) \frac{1}{\omega_{\Gamma j} - \omega_1} \delta(\omega_{\Gamma\Gamma'} - \omega_1 - \omega_2) d\omega_1 d\omega_2. \quad (16.3)$$

Вероятность комбинационного рассеяния фононов на парамагнитном ионе (первый фонон индуцирует виртуальный переход парамагнитного иона из начального состояния Γ в промежуточное состояние p , и второй фонон индуцирует переход в конечное состояние Γ'), записывается в виде:

$$W_{\Gamma \rightarrow \Gamma'}^{(Ra)} = \frac{2}{\pi \hbar^2} \int n(\omega - \omega_{\Gamma\Gamma'}) (n(\omega) + 1) \text{Sp}[\mathbf{K}^{(\Gamma\Gamma')}(\omega) \mathbf{g}(\omega - \omega_{\Gamma\Gamma'}) \mathbf{K}^{(\Gamma\Gamma')^+}(\omega) \mathbf{g}(\omega)] d\omega, \quad (16.4)$$

где интегрирование по частоте ω проводится от $\omega_{\Gamma\Gamma'}$ до максимальной частоты фононов, и

$$K_{\alpha\beta}^{(\Gamma\Gamma')} (Ls, L's' | \omega) = \sum_p \left[\frac{\langle \Gamma' | V_\beta(L's') | p \rangle \langle p | V_\alpha(Ls) | \Gamma \rangle}{\omega_{\Gamma'p} + \omega - i\gamma_p} + \frac{\langle \Gamma' | V_\alpha(Ls) | p \rangle \langle p | V_\beta(L's') | \Gamma \rangle}{\omega_{\Gamma p} - \omega - i\gamma_p} \right]. \quad (16.5)$$

Здесь γ_p - обратное время жизни промежуточного состояния p , матрицы $\mathbf{K}(\omega)$ и $\mathbf{g}(\omega)$ в уравнении (16.4) имеют размерность $3L_0 \times 3L_0$, где L_0 - число лигандов, взаимодействие с которыми учитывается в операторе (13.18). Неупругое рассеяние фононов может быть индуцировано также слагаемыми

гамильтониана (13.18), квадратичными по динамическим смещениям ионов, соответствующее выражение для вероятности перехода

$$W_{\Gamma \rightarrow \Gamma'}^{(Rb)} = \frac{2}{\pi} \sum_{\substack{\alpha\beta Ls \\ \gamma\delta L's'}} \langle \Gamma | V_{\alpha\beta}(Ls) | \Gamma' \rangle \langle \Gamma' | V_{\gamma\delta}(L's') | \Gamma \rangle \quad (16.6)$$

$$\cdot \int g_{\alpha\gamma}(Ls, L's' | \omega) g_{\beta\delta}(Ls, L's' | \omega - \omega_{\Gamma\Gamma'}) (n(\omega) + 1) n(\omega - \omega_{\Gamma\Gamma'}) d\omega$$

подобно выражению (16.1), а вклады от перекрестных слагаемых имеют вид, аналогичный (16.3).

17. РЕЗОНАНСНАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ ФОНОНОВ

Рассмотрим систему кинетических уравнений для трехуровневой системы, представленной ниже.

----- 3

----- 2

----- 1

$$E_3 = \varepsilon_3 - i\gamma_3$$

$$\varepsilon_3 \gg \varepsilon_2 - \varepsilon_1$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1 W_{13} + N_3 W_{31}$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -N_2 W_{23} + N_3 W_{32}$$

$$\frac{dN_3}{dt} = N_1 W_{13} + N_2 W_{23} - N_3 (W_{31} + W_{32})$$

$$N_3 \approx 0, \quad dN_3/dt = 0, \quad N_1 - N_2 = n; \quad N_3 = \frac{N_1 W_{13} + N_2 W_{23}}{W_{31} + W_{32}}.$$

$$\frac{dn}{dt} = \frac{2}{W_{31} + W_{32}} (N_2 W_{23} W_{31} - N_1 W_{32} W_{13}) = -\frac{n}{T_1},$$

где эффективная скорость релаксации для двух нижних состояний равна

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2W_{32}W_{13}}{W_{31} + W_{32}}.$$

18. СУЖЕНИЕ РЕЗОНАНСНЫХ ЛИНИЙ ЗА СЧЕТ ДВИЖЕНИЯ

Поперечное время релаксации перехода 2-1 определяется выражением

$$\frac{1}{T_2} = \gamma_{21} + (W_{21} + W_{12}) / 2,$$

где первое слагаемое (адиабатическая ширина перехода) пропорционально корреляционной функции динамических переменных термостата на нулевой частоте, а второе слагаемое (релаксационная ширина) пропорционально корреляционной функции на частоте перехода.

Допустим, что на систему действуют постоянное магнитное поле $\mathbf{B}_0 \parallel z$ и случайное поле $B(t)$ с корреляционными функциями компонент

$$G_{\alpha\beta}(t) = \langle B_\alpha(t) B_\beta(t + \tau) \rangle = \delta_{\alpha\beta} \langle B_\alpha^2 \rangle e^{-|\tau|/\tau_c}.$$

Гамильтониан системы имеет вид

$$H = g\mu(B_0 S_z + \mathbf{B}(t)\mathbf{S}).$$

Вероятности переходов равны

$$W_{21} = W_{12} = \frac{1}{4\hbar^2} (g\mu)^2 (\langle B_x^2 \rangle + \langle B_y^2 \rangle) \frac{2\tau_c}{1 + (\omega_{21}\tau_c)^2}.$$

$$\gamma_{21} = (g\mu)^2 \langle B_z^2 \rangle \frac{2\tau_c}{2\hbar^2}.$$

Если скорость изменений случайного поля велика, $\omega\tau_c \ll 1$, и ширина резонансной линии пропорциональна малой величине τ_c . При медленном движении $\omega\tau_c \gg 1$, релаксационный вклад в ширину стремится к нулю, остается только адиабатический вклад, опять пропорциональный большому времени корреляции.

19. ЭФФЕКТЫ УЗКОГО ФОНОННОГО ГОРЛА

Термодинамическая теория восприимчивости в параллельных полях (теория Казимира и Дю-Пре)

В параллельных постоянном и переменном магнитных полях магнитный момент системы также представляется суммой постоянной и переменной составляющих:

$$B = B_0 + be^{-i\omega t}, \quad M = M_0 + me^{-i\omega t}.$$

Восприимчивость системы представим в виде

$$\chi = \frac{dM(B, T_s)}{dB} \Big|_{B \rightarrow 0} = \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B \frac{dT_s}{dB}, \quad (19.1)$$

где $T_s = T + \mathcal{G}e^{-i\omega t}$ - температура спин-системы (T - температура термостата).

$$\chi = \chi_0 + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B \frac{\mathcal{G}}{b}.$$

Поток тепла из термостата в спин-систему запишем в виде

$$\frac{dQ(B, T_s)}{dt} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T_s} \right)_B \frac{dT_s}{dt} + \left(\frac{\partial Q}{\partial B} \right)_T \frac{dB}{dt} = -q(T_s - T), \quad (19.2)$$

где q - коэффициент теплопроводности. Используем термодинамические соотношения:

$$dQ = TdS, \quad dE = dQ - MdB = d(TS) - SdT - MdB,$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B; \quad C_B = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_B, \quad C_M = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_M,$$

$$C_B - C_M = T \frac{\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B^2}{\left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T} = T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B^2 / \chi_0$$

Соответствующие подстановки в (19.2) дают

$$C_B \mathcal{G}i\omega + T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B bi\omega = q\mathcal{G},$$

$$\mathcal{G} = i\omega T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B b / (q - i\omega C_B),$$

$$\chi = \chi_0 + i\omega T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B^2 / (q - i\omega C_B) = \chi_0 [1 + i\omega(C_B - C_M) / (q - i\omega C_B)].$$

Введем $F = (C_B - C_M) / C_B$.

$$\chi = \chi_0 [1 + i\omega\tau F / (1 - i\omega\tau)] = \chi_0 \frac{1 - i\omega\tau(1 - F)}{1 - i\omega\tau}, \quad (19.3)$$

где $\tau = C_B / q$. Отметим, что при учете спин-спиновой релаксации

восприимчивость принимает вид $\chi_s = \chi \{1 - i\omega\tau_s \chi / \chi_0\}^{-1}$, где χ определено в (19.3).

Допустим, что температуры резонансных фононов T_p , спин-системы T_s и термостата $T = \text{const}$ различны. Изменение энергии резонансных фононов равно

$$\frac{dQ_p}{dt} = C_p \frac{d(T_p - T)}{dt} = q_T (T - T_p) + q(T_s - T_p), \quad (19.4)$$

где q_T - коэффициент теплопереноса в термостат. Во внешнем переменном поле

$$T_p = T + T_0 e^{-i\omega t}, \quad T_s = T + \mathcal{G} e^{-i\omega t}.$$

$$(-i\omega C_p + q_T) T_0 = q(\mathcal{G} - T_0),$$

$$T_0 = q\mathcal{G} / (q + q_T - i\omega C_p).$$

Изменение энергии спин-системы равно

$$\frac{dQ_s}{dt} = q(T_p - T_s) = q(T_0 - \mathcal{G}) e^{-i\omega t} = -e^{-i\omega t} q\mathcal{G} \left(1 + \frac{q}{q_T - i\omega C_p}\right)^{-1}. \quad (19.5)$$

Таким образом, скорость релаксации, пропорциональная q , перенормируется:

$$1 / T_1 = W \left[1 + \frac{W}{W_T (1 - i\omega\tau_p)}\right]^{-1}, \quad (19.6)$$

где время жизни фононов $\tau_p = C_p / q_T$ и $W/W_T = q/q_T$.

2-х уровневая система

Уравнения движения для относительных заселенностей $N_i/N = \rho_i$ имеют вид (разность энергий двух состояний равна $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \hbar\omega$)

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho_1}{\partial t} &= -w n \rho_1 + w(n+1) \rho_2 \\ \frac{\partial \rho_2}{\partial t} &= w n \rho_1 - w(n+1) \rho_2\end{aligned}\quad (19.7)$$

где w - вероятность спонтанного перехода. Уравнение движения для числа заполнения фононов n на частоте ω (в интервале частот акустических колебаний) с временем жизни τ_{ph} имеет вид

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{1}{\tau_{ph}}(n - n_0) + \frac{wN}{P\Delta\omega}[\rho_2(n+1) - \rho_1 n], \quad (19.8)$$

где $n_0 = (\exp(\hbar\omega / kT) - 1)^{-1}$ - равновесное число резонансных фононов, N - число центров на единицу объёма, $\Delta\omega$ - ширина линии перехода 2-1, $P = 3\omega^2 / 2\pi^2 v^3$ - плотность состояний фононов (v - средняя скорость звука).

Введем переменные $x = \rho_1 - \rho_2$; $n - n_0 = (2n_0 + 1)z / 2$.

$$\begin{aligned}\frac{dz}{dt} &= -\frac{1}{\tau_{ph}}z + \frac{N}{P(2n_0 + 1)\Delta\omega} \frac{dx}{dt} \\ \frac{dx}{dt} &= -w(2n_0 + 1)x(1 + z) + w\end{aligned}\quad (19.9)$$

По определению время спин-решеточной релаксации $\tau_{sl} = 1 / w(2n_0 + 1)$. Введем $y = x(2n_0 + 1)$.

$$\begin{aligned}\frac{dz}{dt} &= -\frac{1}{\tau_{ph}}z + b \frac{dy}{dt} \quad \left(b = \frac{N}{P(2n_0 + 1)^2 \Delta\omega}\right) \\ \frac{dy}{dt} &= -\frac{1}{\tau_{sl}} [y(1 + z) - 1]\end{aligned}\quad (19.10)$$

В слабо неравновесном состоянии $z \rightarrow 0$, $y \rightarrow 1$. Линеаризуем уравнения:

$$\begin{aligned}\frac{dz}{dt} &= -\frac{1}{\tau_{ph}}z - \frac{b}{\tau_{sl}}(y-1+z) \\ \frac{dy}{dt} &= -\frac{1}{\tau_{sl}}[y+z-1]\end{aligned}\quad (19.11)$$

Решение ищем в виде $y = y_0 + Ye^{-t/\tau}$, $z = z_0 + Ze^{-t/\tau}$. Из условия $Y \neq 0$, $Z \neq 0$ получаем

$$\frac{1}{\tau^2} - \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{\tau_{ph}} + \frac{b+1}{\tau_{sl}} \right) + \frac{1}{\tau_{sl}\tau_{ph}} = 0. \quad (19.12)$$

Решения ($b \gg 1$, $\tau_{ph} > \tau_{sl}$) имеют вид

$$\begin{aligned}\frac{1}{\tau_1} &= (\tau_{sl} + \tau_{ph}b)^{-1} \\ \frac{1}{\tau_2} &= \frac{b}{\tau_{sl}} + \frac{1}{\tau_{ph}}\end{aligned}\quad (19.13)$$

т.е., короткое время становится короче, а длинное - длиннее. Величина b пропорциональна отношению теплоемкостей спин-системы и фононной подсистемы.

Эффективная скорость релаксации в квазистационарных процессах

На систему действует переменное поле $he^{-i\omega t}$. В линейном приближении частоты ω , соответственно, вероятности переходов изменяются пропорционально полю. В уравнении для разности заселенностей (19.11) в правой части учтем соответствующее слагаемое $kh e^{-i\omega t}$ и будем искать стационарное решение $y = C_1 + y_0 e^{-i\omega t}$, $z = C_2 + z_0 e^{-i\omega t}$.

$$\begin{aligned}i\omega z_0 &= \frac{1}{\tau_{ph}}z_0 + \frac{b}{\tau_{sl}}(y_0 + z_0), \\ i\omega y_0 &= \frac{1}{\tau_{sl}}[y_0 + z_0] - kh.\end{aligned}$$

Подстановка $z_0 = -\frac{b}{\tau_{sl}}(1/\tau_{ph} + b/\tau_{sl} - i\omega)^{-1}$ во второе уравнение дает

$$y_0 = kh \left[\frac{1}{\tau_{sl}} \left(1 + \frac{1}{1 - i\omega\tau_{ph}} b \frac{\tau_{ph}}{\tau_{sl}} \right)^{-1} - i\omega \right]^{-1}.$$

Таким образом, время спин-решеточной релаксации перенормируется при конечной величине времени жизни фононов. Если $\omega\tau_{ph} < 1$, время τ_{sl} заменяется существенно большим временем $b\tau_{ph}$. В случае многоуровневой системы при учете уравнений движения для чисел заполнения резонансных фононов аналогично перенормируется вероятность каждого перехода.

Использование линейного приближения при решении связанных уравнений движения для чисел заполнения фононов и заселенностей энергетических уровней парамагнитного иона приводит к перенормировке элементов матрицы релаксации:

$$W_{el=ph,pk}^{(r)} = W_{el-ph,pk} \left[1 + \frac{3\pi^2 c v^3 \tau_{pk} w_{pk} |\rho_{0p} - \rho_{0k}|}{\omega_{pk}^2 \Delta\omega_{pk} (1 - i\omega\tau_{pk})} \right]^{-1}. \quad (19.14)$$

Здесь c - концентрация парамагнитных ионов (на единицу объёма), v - средняя скорость звука, w_{pk} - вероятность спонтанного перехода на частоте ω_{pk} с шириной $\Delta\omega_{pk}$, τ_{pk} - время жизни фононов с частотой ω_{pk} .

20. ЯДЕРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ С ПАРАМАГНИТНЫМИ ПРИМЕСЯМИ

В диэлектрических кристаллах, содержащих примесные парамагнитные ионы, время спин-решеточной релаксации T_1 ядер определяется флуктуациями локального магнитного поля на ядрах вследствие флуктуаций магнитных моментов парамагнитных ионов. Допустим, что ядра имеют спин $I = 1/2$. Направим ось квантования z' вдоль локального магнитного поля на ядре \mathbf{V}_{loc} . Вероятность перехода между уровнями энергии ядра с волновыми функциями $|+1/2\rangle$ и $|-1/2\rangle$ представляется выражением

$$W = \frac{\gamma^2}{4\hbar^2} \{ J_{\Delta B_{loc,x'} \Delta B_{loc,x'}}(\omega) + J_{\Delta B_{loc,y'} \Delta B_{loc,y'}}(\omega) \}, \quad (20.1)$$

где γ - ядерное гиромагнитное отношение (резонансная частота равна $\omega = \gamma B_{loc}$), $J_{AB}(\omega)$ - спектральная плотность корреляционной функции $\langle A(t)B(0) \rangle_0$. Здесь и ниже символ $\langle \dots \rangle_0 = \text{Sp}(\dots \rho_0)$ означает усреднение с равновесной матрицей плотности ρ_0 . Локальное магнитное поле на фиксированном ядре равно

$$\mathbf{B}_{loc} = \mathbf{B} + \sum [-\langle \mathbf{m} \rangle_0 / r_3 + 3\mathbf{r}(\langle \mathbf{m} \rangle_0 \cdot \mathbf{r}) / r^5]. \quad (20.2)$$

Здесь \mathbf{B} - внешнее магнитное поле, суммирование распространяется на все парамагнитные ионы с магнитными моментами $\mathbf{m} = -g\mu_B \mathbf{J}$ (мы учитываем только диполь-дипольные взаимодействия и пренебрегаем, в частности, ковалентными вкладами в суперсверхтонкое взаимодействие между электронным моментом и магнитными моментами ближайших ядер), \mathbf{r} - радиус-вектор, соединяющий рассматриваемое ядро с парамагнитным ионом.

Введем локальную систему координат с осью z' параллельной \mathbf{B}_{loc} , и осью x' в плоскости, содержащей кристаллографическую ось z и \mathbf{B}_{loc} . Флуктуации локального магнитного поля вдоль осей x' и y' равны

$$\begin{aligned} \Delta B_{loc,y'} = \sum \{ \Delta m_x [-(1-3\frac{x^2}{r^2})\sin\phi - 3\frac{xy}{r^2}\cos\phi] + \\ + \Delta m_y [(1-3\frac{y^2}{r^2})\cos\phi + 3\frac{xy}{r^2}\sin\phi] + \Delta m_z [3\frac{xz}{r^2}\sin\phi - 3\frac{yz}{r^2}\cos\phi] \} / r^3. \end{aligned} \quad (20.3)$$

$$\begin{aligned} \Delta B_{loc,x'} = \sum \{ \Delta m_x [(1-3\frac{x^2}{r^2})\cos\theta\cos\phi - 3\frac{xy}{r^2}\cos\theta\sin\phi + 3\frac{xz}{r^2}\sin\theta] + \\ + \Delta m_y [(1-3\frac{y^2}{r^2})\cos\theta\sin\phi - 3\frac{xy}{r^2}\cos\theta\cos\phi + 3\frac{yz}{r^2}\sin\theta] + \\ + \Delta m_z [-(1-3\frac{z^2}{r^2})\sin\theta - 3\frac{xz}{r^2}\cos\theta\cos\phi - 3\frac{yz}{r^2}\cos\theta\sin\phi] \} / r^3, \end{aligned} \quad (20.4)$$

Здесь $\Delta \mathbf{m} = \mathbf{m} - \langle \mathbf{m} \rangle_0$; θ и ϕ - сферические углы вектора \mathbf{B}_{loc} , Δm_α и x, y, z - координаты векторов $\Delta \mathbf{m}$ и \mathbf{r} , соответственно, в кристаллографической системе отсчета.

Используя (20.3) и (20.4), и пренебрегая корреляцией магнитных моментов различных примесных ионов, получаем из (20.1)

$$w = \sum \frac{\gamma^2}{4r^6} \{J_{\Delta\mathbf{m}\Delta\mathbf{m}}(\omega) + 3J_{\Delta m_r \Delta m_r}(\omega) - J_{\Delta(m_B - 3m_r e_{rB})\Delta(m_B - 3m_r e_{rB})}(\omega)\}, \quad (20.5)$$

где $\Delta m_r = \mathbf{r}\Delta\mathbf{m} / r$, $\Delta m_B = \mathbf{B}_{loc}\Delta\mathbf{m} / B_{loc}$, $e_{rB} = \mathbf{r}\mathbf{B}_{loc} / rB_{loc} = \cos(\vartheta_{rB_{loc}})$.

Спектральные плотности корреляционных функций электронного магнитного момента можно найти с использованием флуктуационно-диссипативной теоремы, вычислив динамическую восприимчивость $\chi(\omega)$ парамагнитного иона в слабом магнитном поле $\mathbf{B}_1(\omega, t) = \mathbf{B}_1 \exp(-i\omega t)$:

$$J_{\Delta m_\alpha \Delta m_\beta}(\omega) = \frac{2kT}{\omega} \text{Im} \chi_{\alpha\beta}(\omega) \quad (\hbar\omega \ll kT). \quad (20.6)$$

$$\chi_{\alpha\beta}(\omega) = \text{Sp}[\rho(t)\Delta m_\alpha] / B_{1\beta}(\omega, t). \quad (20.7)$$

Эволюция матрицы плотности $\rho(t)$, определенной в пространстве собственных функций гамильтониана H_0 невозмущенной системы может быть описана кинетическим уравнением для диагональных элементов $\rho_{nn} = \rho_n$, для недиагональных компонент предполагаем экспоненциальное затухание:

$$\frac{d\rho_n}{dt} = \sum_k W_{nk} \rho_k, \quad (20.8)$$

$$\frac{d\rho_{nk}}{dt} = -\gamma_{nk} \rho_{nk} - \frac{i}{\hbar} [H_0 - m\mathbf{B}_1(\omega, t), \rho]_{nk} \quad (n \neq k). \quad (20.9)$$

Рассматривая энергию взаимодействия с внешним переменным полем $-m\mathbf{B}_1(\omega, t)$ как возмущение, решаем уравнения движения в линейном приближении:

$$\rho = \rho_0 + \Delta\rho(\omega)\mathbf{B}_1(\omega, t), \quad W = W^0 + \Delta\mathbf{W}\mathbf{B}_1(\omega, t), \quad (20.10)$$

при дополнительном условии сохранения термодинамического равновесия при $\omega \rightarrow 0$. Здесь $\rho_0(H_0) = e^{-H_0/kT} / \text{Sp}(e^{-H_0/kT})$, недиагональные элементы матрицы релаксации $W_{nk}^0 = W_{k \rightarrow n}$ представляют собой вероятности переходов между соответствующими собственными состояниями гамильтониана H_0 , индуцированные электрон-фононным взаимодействием, $W_{nn}^0 = -\sum_k W_{kn}^0$, и

$$\gamma_{nk} = -(W_{nn}^0 + W_{kk}^0) / 2 + \Gamma_{nk}. \quad (20.11)$$

Первое слагаемое в правой части выражения (20.11) соответствует уширению за счет конечного времени жизни состояний n и k , и Γ_{nk} отвечает всем остальным вкладам в однородную ширину перехода $n \rightarrow k$.

Из условия равновесия $W^0 \rho_0(H_0) = 0$ следует соотношение $\Delta \mathbf{W} \mathbf{B}_1 \rho_0 = -W^0 \Delta \rho(0) \mathbf{B}_1$. С другой стороны, по определению,

$$\Delta \rho(0) \mathbf{B}_1 = \rho_0(H_0 - \mathbf{m} \mathbf{B}_1) - \rho_0(H_0) = \rho_0 \Delta \mathbf{m} \mathbf{B}_1 / kT.$$

Из уравнений (20.8-20.10) получаем

$$-i\omega \Delta \rho(\omega) = W^0 (\Delta \rho(\omega) - \Delta \rho(0)) = W^0 (\Delta \rho(\omega) - \rho_0 \Delta \mathbf{m} / kT). \quad (20.12)$$

Решение уравнений (20.12) и (20.9) имеет вид

$$\Delta \rho_n(\omega) = \sum_k [(i\omega \cdot 1 + W^0)^{-1} W^0]_{nk} \rho_{0,k} \Delta m_{kk} / kT, \quad (20.13)$$

$$\Delta \rho_{\beta, nk}(\omega) = \frac{m_{\beta, nk} (\rho_{0k} - \rho_{0n})}{\hbar(\omega_{nk} - \omega - i\gamma_{nk})}. \quad (20.14)$$

Выражение для динамической восприимчивости принимает вид

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\beta}(\omega) = \chi_{\alpha\beta}^0 - i\omega \sum_{nk} \Delta m_{\alpha, nk} (i\omega \mathbf{1} + \mathbf{W}^0)^{-1}_{nk} \Delta m_{\beta, kk} \rho_{0k} / kT + \\ + \sum_{nk} \frac{m_{\alpha, nk} m_{\beta, kn} (\rho_{0k} - \rho_{0n})}{\hbar(\omega_{nk} - \omega - i\gamma_{nk})}, \end{aligned} \quad (20.15)$$

где $\chi_{\alpha\beta}^0 = \chi_{\alpha\beta}(0)$ - статическая восприимчивость.

В частности, для двухуровневой системы, пренебрегая ван-флековским слагаемым в (20.15), получаем формулу Дебая $\chi_{\alpha\beta}(\omega) = \chi_{\alpha\beta}^0 / (1 - i\omega\tau)$, где $1/\tau = W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 1}$.

Используя уравнение (20.6), получаем соответствующие спектральные плотности флуктуаций магнитного момента в виде

$$\begin{aligned} J_{\Delta m_\alpha, \Delta m_\beta}(\omega) = -2\text{Re} \left\{ \sum_{nk} \Delta m_{\alpha, nk} (i\omega \mathbf{1} + \mathbf{W}^0)^{-1}_{nk} \Delta m_{\beta, kk} \rho_{0, kk} \right\} + \\ + \frac{4kT}{\hbar} \sum_{nk} \frac{m_{\alpha, nk} m_{\beta, nk} (\rho_{0k} - \rho_{0n}) \omega_{nk} \gamma_{nk}}{(\omega_{nk}^2 - \omega^2)^2 + 4\omega^2 \gamma_{nk}^2}. \end{aligned} \quad (20.16)$$

Время ядерной спин-решеточной релаксации в диэлектрических кристаллах, содержащих примесные парамагнитные центры, в общем случае

является сложной функцией вероятностей переходов (20.5). Явный вид этой функции зависит от скорости спиновой диффузии, концентрации парамагнитных центров и скорости ядерной спин-спиновой релаксации.

Введем среднюю вероятность перехода

$$w_{Av}(r) = C/r^6 \quad (20.17)$$

для ядер на расстоянии r от изолированного примесного парамагнитного иона, усредненную по направлениям вектора \mathbf{r} ($C = \langle C(\mathbf{r}/r, \mathbf{B}) \rangle$). Допустим, что на больших расстояниях r величина C не зависит от r . В произвольном случае наблюдаемая скорость ядерной спин-решеточной релаксации $1/T_1$ является монотонной функцией C . Уравнение движения для разности среднего магнитного момента ядра в узле k и равновесного значения момента запишем в виде

$$\frac{\partial I_k}{\partial t} = \sum_j w_{kj} (I_j - I_k) - \sum_p c_p \frac{C}{r_{pk}^6} I_k, \quad (20.18)$$

где первое слагаемое отвечает флип-флоп переходам вследствие взаимодействия между ядрами, во втором слагаемом $c_p = 0$ либо 1 – числа заполнения узлов парамагнитным ионами. В приближении континуума уравнение для флуктуации плотности ядерной намагниченности $M(r, t)$ на расстоянии r от изолированного парамагнитного иона имеет вид

$$\frac{\partial M}{\partial t} = -CM / r^6 + D\Delta M = -\hat{A}M,$$

где $D = \sum_j w_{0j} r_{0j}^2 / 6$ – коэффициент диффузии. Нас интересует величина

$$\langle M \rangle (t) = \frac{1}{V} \int_V M(r, t) dV = \langle M \rangle (0) e^{-f(t)}.$$

Найдем собственные функции оператора \hat{A} .

$$\hat{A}\Psi(r) = -D\Delta\Psi + C\Psi / r^6 = E\Psi.$$

Преобразуем уравнение: $\Psi = \Phi / \sqrt{r}$.

$$\Phi'' + \Phi' / r + (E / D - \frac{1}{4r^2} - \frac{C}{Dr^6})\Phi = 0.$$

1. При $r \rightarrow \infty$ можем пренебречь $1/r^6$. Введем $E=Dq^2$, $r=x/q$.

Величина q имеет непрерывный спектр значений с собственными функциями $\Phi = N(J_{1/2}(rq) + aJ_{-1/2}(rq))$, где N и a – постоянные.

$$\Psi = N(2/\pi q)^{1/2} \frac{1}{r} [\sin(qr) + a\cos(qr)]. \quad (20.19)$$

2. При $r \rightarrow 0$ можем пренебречь E/D (стационарное решение).

Заменой переменной

$$r = \beta (2x)^{-1/2}, \quad \beta = (C/D)^{1/4} \quad (20.20)$$

сводим уравнение для Φ к виду

$$\Phi'' + \Phi'/x - (1 + \frac{1}{16x^2})\Phi = 0.$$

Общее решение этого уравнения можно записать в виде

$$\Phi = N'[I_{1/4}(x) + \alpha I_{-1/4}(x)], \quad (20.22)$$

где N' и α – постоянные, $I_p(x)$ – функция Бесселя мнимого аргумента. При малых x , $I_p(x) = (x/2)^p [1 + (x/2)^2/(p+1)]/\Gamma(p+1)$, и

$$\Psi(r \rightarrow \infty) = N' \left(\frac{\beta}{2} \right)^{1/2} \left[\frac{1}{r\Gamma(5/4)} + \alpha \frac{2}{\beta\Gamma(3/4)} \right]. \quad (20.23)$$

Вследствие значительного различия ларморовых частот ядер, расположенных вблизи от парамагнитного иона, процесс диффузии прекращается при $r < \delta$, где δ – радиус диффузионного барьера (не учитываем анизотропию барьера). Из условия отсутствия потока намагниченности через барьер

$$\left. \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right|_{r=\delta} = 0 \text{ получаем, используя рекуррентное соотношение}$$

$$\frac{dI_p}{dx} = \frac{p}{x} I_p + I_{p+1},$$

$$\alpha^{-1} = - \frac{2I_{3/4}(x_\delta)}{I_{1/4}(x_\delta) + 2x_\delta I_{5/4}(x_\delta)},$$

где $x_\delta = (\beta/\delta)^2/2$. Поток намагниченности через сферу радиуса r при $r \rightarrow \infty$ равен

$$J_r = D \cdot 4\pi r^2 \text{grad } \Psi = -N' \left(\frac{\beta}{2} \right)^{1/2} \frac{4\pi D}{\Gamma(5/4)}.$$

Полный момент сферы радиуса R равен

$$m(R) = \int \Psi(r) dV = 4\pi N' \alpha \left(\frac{2}{\beta} \right)^{1/2} \frac{R^3}{3\Gamma(3/4)}.$$

Следовательно,

$$\frac{\partial m(R)}{\partial t} = -J_R = -\frac{m(R)}{T_1} = \frac{3\Gamma(3/4) \beta}{4\pi R^3 \alpha} \frac{4\pi D}{2 \Gamma(5/4)} m(R).$$

Скорость релаксации равна

$$\frac{1}{T_1} = 3D \frac{b}{R^3} \frac{2I_{3/4}(x_\delta)}{I_{1/4}(x_\delta) + 2x_\delta I_{5/4}(x_\delta)},$$

где диффузионный радиус b равен

$$b = \beta \frac{\Gamma(3/4)}{2\Gamma(5/4)} = \frac{\pi\beta}{2^{5/2} \Gamma(5/4)^2}.$$

Средний радиус сферы влияния парамагнитного иона обозначим $R = (3/4\pi c)^{1/3}$ (c - число центров на единицу объема).

Предельные случаи:

$$1. \delta \ll b \ll R. \quad \frac{1}{T_{1n}} = 4\pi c b D \sim C^{1/4}$$

– случай релаксации, ограниченной конечной скоростью спиновой диффузии.

$$2. R \gg \delta \gg b. \quad \frac{1}{T_{1n}} = C \left(\int_d^R r^2 dr / r^6 \right) / \int_d^R r^2 dr = 4\pi c C / 3d^3$$

– случай быстрой спиновой диффузии.

Более детальное исследование проблемы, основанное на рассмотрении решений (20.19), связанных условиями непрерывности логарифмической производной Ψ с решением (20.22), показывает, что зависимость ядерной намагниченности от времени может быть представлена функцией $\exp(-P(t))$, где $P(t) = 4\pi c (\pi C t)^{1/2} / 3 + 4\pi c b D t + \dots$, таким образом, при

временах наблюдения, меньших b^2/D , должна проявляться неэкспоненциальная зависимость неравновесной поляризации от времени.

21. КРОССРЕЛАКСАЦИЯ

Взаимодействие между парамагнитными ионами может индуцировать одновременные изменения состояний пар частиц. Пример такого квантового перехода системы из одного состояния в другое представлен на рисунке.

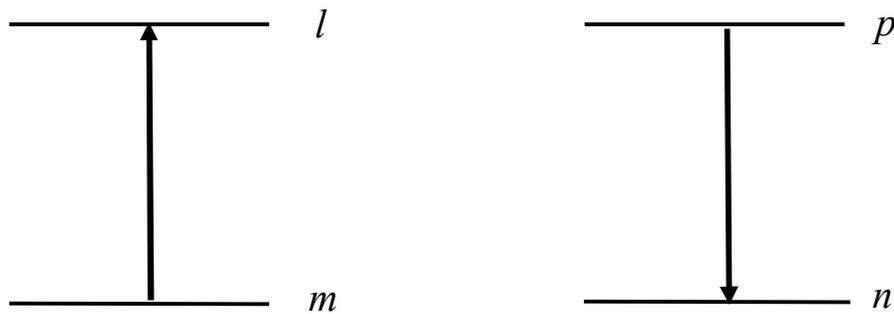


Рис. 21.1

Вероятность перехода с учетом сохранения энергии системы можно записать в виде

$$W_{m \rightarrow l, p \rightarrow n}^{CR} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle |\langle l n | H_{12} | m p \rangle|^2 \rangle \delta(E_m + E_p - E_l - E_n), \quad (21.1)$$

где H_{12} – гамильтониан взаимодействия между ионами, в частности, можно рассматривать H_{12} как оператор магнитного диполь-дипольного взаимодействия. С учетом конечной ширины уровней энергии можно записать вероятность (21.1) в виде

$$W_{m \rightarrow l, p \rightarrow n}^{CR} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \langle |\langle l n | H_{12} | m p \rangle|^2 \rangle g(\omega_{pn} - \omega_{lm}),$$

где $g(x)$ – форма линии кросс-релаксации. Допустим, что система находится во внешнем магнитном поле, и что зеемановская энергия значительно больше энергии взаимодействия между ионами. В этом случае отдельные

зеemanовские подуровни системы разделены интервалами $\hbar \omega_{pn}$, существенно большими ширины уровней. Выделим зеemanовский и диполь-дипольный резервуары, которые в произвольном случае могут иметь различные температуры T ($= 1/k\beta$) и T_D ($= 1/k\beta_D$), соответственно. Уровни энергии диполь-дипольного резервуара обозначим ε_α и предположим, что соответствующая плотность состояний вблизи зеemanовского подуровня E имеет вид $D(\varepsilon-E) = (1/2\pi\Delta^2)^{1/2} \exp(-(\varepsilon-E)^2/2\Delta^2)$. Плотность распределения вероятности для энергии иона равна (ρ -равновесная заселенность при температуре T)

$$w_1(\varepsilon) = \rho(E) \frac{1}{(2\pi\Delta^2)^{1/2}} \exp[-(\varepsilon - E)^2 / 2\Delta^2 - \beta_D(\varepsilon - E) - (\beta_D\Delta)^2 / 2].$$

Средняя энергия взаимодействия между ионами, соответствующая одному зеemanовскому подуровню, равна

$$\langle \varepsilon - E \rangle = \int (\varepsilon - E) w_1(\varepsilon) d\varepsilon / \rho(E) = -\beta_D \Delta^2.$$

Таким образом, ширина распределения Δ определяет среднюю энергию диполь-дипольного резервуара.

Вероятность состояния пары ионов с энергией ε равна

$$w_{12}(\varepsilon) = \rho(E_1)\rho(E_2) \frac{1}{(4\pi\Delta^2)^{1/2}} \times \\ \times \exp[-(\varepsilon - E_1 - E_2)^2 / 4\Delta^2 - \beta_D(\varepsilon - E_1 - E_2) - (\beta_D\Delta)^2].$$

Теперь мы можем вычислить вероятность перехода (21.1).

$$W_{m \rightarrow l, p \rightarrow n}^{CR} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \ln | H_{12} | mp \rangle|^2 \iint d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 \delta(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \left(\frac{1}{2\Delta\sqrt{\pi}} \right)^2 \times \\ \exp\{-(\varepsilon_1 - E_m - E_p)^2 / 4\Delta^2 - (\varepsilon_2 - E_l - E_n)^2 / 4\Delta^2 - (\beta_D\Delta)^2 - \beta_D(\varepsilon_1 - E_m - E_p)\}.$$

В итоге получаем

$$W_{m \rightarrow l, p \rightarrow n}^{CR} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \ln | H_{12} | mp \rangle|^2 \left(\frac{1}{\Delta\sqrt{8\pi}} \right)^2 \times \\ \times \exp\{-(E_m + E_p - E_l - E_n - 2\beta_D\Delta^2)^2 / 8\Delta^2\}. \quad (21.2)$$

Это выражение согласуется с общим свойством вероятностей прямых и обратных переходов, а именно

$$W_{m \rightarrow l, p \rightarrow n}^{CR} / W_{l \rightarrow m, n \rightarrow p}^{CR} = \exp[(E_m + E_p - E_l - E_n)\beta_D].$$

С учетом термически активированной кросс-релаксации уравнения для скоростей изменения заселенностей зеэмановских уровней записываются в виде

$$\frac{\partial \rho_n}{\partial t} = \sum_{mpl} W_{m \rightarrow l, p \rightarrow n}^{CR} \rho_m \rho_p - W_{n \rightarrow p, l \rightarrow m}^{CR} \rho_l \rho_n + \sum_m W_{nm} \rho_m. \quad (21.3)$$

В общем случае для получения замкнутой системы уравнений система (21.3) должна быть дополнена уравнением для температуры дипольного резервуара. Соответствующее уравнение может быть найдено из условия сохранения энергии полной системы, включающей зеэмановский и дипольный резервуары и решетку.

В случае слабо неравновесного состояния нелинейную систему (21.3) можно линеаризовать. Для отклонений заселенностей от равновесных значений $\Delta \rho_n$ получим уравнение, аналогичное уравнению Паули

$$\frac{\partial \Delta \rho_n}{\partial t} = \sum_m \tilde{W}_{nm} \Delta \rho_m, \text{ где элементы матрицы релаксации}$$

$$\tilde{W}_{mk} = W_{mk} + \sum_{p,l} (W_{k \rightarrow p, l \rightarrow m}^{CR} \rho(E_l) + W_{l \rightarrow p, k \rightarrow m}^{CR} \rho(E_l) - W_{k \rightarrow p, m \rightarrow l}^{CR} \rho(E_k))$$

содержат помимо вероятностей электрон-фононных переходов также и скорости кросс-релаксации.

22. ЭФФЕКТ ЯНА-ТЕЛЛЕРА

Теорема ЯТ: при любой симметрии окружения парамагнитного иона всегда имеются деформации, снимающие вырождение электронного состояния иона (кроме линейных молекул).

Е х е задача в октаэдре

Допустим, лиганды 1,2,3,4,5,6 имеют соответственно координаты $(a,0,0)$, $(0, a,0)$, $(0,0, a)$, $(-a,0,0)$, $(0,- a,0)$, $(0,0,-a)$. Нормальные координаты октаэдра равны

$$\begin{aligned} Q(\Gamma_{1g}) &= \frac{1}{6^{1/2}} [u_{1x} - u_{4x} + u_{2y} - u_{4y} + u_{3z} - u_{6z}] \\ Q_g(\Gamma_{3g}) &= \frac{1}{12^{1/2}} [-(u_{1x} - u_{4x} + u_{2y} - u_{4y}) + 2(u_{3z} - u_{6z})] \\ Q_\varepsilon(\Gamma_{3g}) &= \frac{1}{2} [(u_{1x} - u_{4x}) - (u_{2y} - u_{4y})]. \\ u_{1x} - u_{4x} &= \frac{\sqrt{6}}{3} Q(\Gamma_{1g}) + Q_\varepsilon - \frac{1}{\sqrt{3}} Q_\theta, \\ u_{2y} - u_{4y} &= \frac{\sqrt{6}}{3} Q(\Gamma_{1g}) - Q_\varepsilon - \frac{1}{\sqrt{3}} Q_\theta, \\ u_{3z} - u_{6z} &= \frac{\sqrt{6}}{3} Q(\Gamma_{1g}) + \frac{2}{\sqrt{3}} Q_\theta. \end{aligned}$$

Полносимметричные деформации не рассматриваем. В приближении одномодовой динамики комплекса оператор Гамильтона имеет вид

$$H = H_{CF} + V_E (U_\theta Q_\theta + U_\varepsilon Q_\varepsilon) + \frac{1}{2} (P_\theta^2 + P_\varepsilon^2) + \frac{1}{2} \omega_E^2 (Q_\theta^2 + Q_\varepsilon^2).$$

Допустим, основное состояние - электронный дублет E_g (например, 3d дырка), и что все возбужденные состояния лежат существенно выше, чем энергия колебаний $\hbar\omega_E$.

Симметрия смешанных состояний $E \times E = A_1 + A_2 + E$.

На плоскости Q_θ, Q_ε введем полярные координаты

$$\begin{aligned} Q_\theta &= \rho \cos \phi \\ Q_\varepsilon &= \rho \sin \phi \end{aligned} \quad (22.1)$$

Операторы $U_g (= 3l_z^2 - l(l+1))$, $U_\varepsilon (= \frac{\sqrt{3}}{2} (l_+^2 + l_-^2))$ в базисе функций дублета $\Psi_\theta (= |0\rangle)$, $\Psi_\varepsilon (= \frac{1}{\sqrt{2}} (|2\rangle + |-2\rangle))$ имеют вид $U_\theta = -\sigma_z$, $U_\varepsilon = \sigma_x$.

Адиабатические потенциалы W являются собственными значениями оператора

$$H_{ad} = V_E (-\sigma_z Q_\theta + \sigma_x Q_\varepsilon) + \frac{1}{2} \omega_E^2 (Q_\theta^2 + Q_\varepsilon^2) + O(Q^3).$$

(В общем случае следует добавить спин-орбитальное и зеемановское взаимодействия.)

$$H_{ad}\psi(rQ) = W\psi(rQ).$$

$W = \frac{1}{2}\rho^2\omega_E^2 \pm |V_E| \rho + V_A\rho^3 \cos 3\phi$ - потенциал с формой мексиканской шляпы.

Соответствующие собственные адиабатические функции равны

$$\begin{aligned}\psi_+(rQ) &= \cos(\phi/2)\Psi_\varepsilon + \sin(\phi/2)\Psi_\theta, \\ \psi_-(rQ) &= -\sin(\phi/2)\Psi_\varepsilon + \cos(\phi/2)\Psi_\theta.\end{aligned}\quad (22.2)$$

Из условия минимума потенциала (если $V_A > 0$, $V_E > 0$) получаем

$$\frac{\partial W}{\partial \rho} = 0, \quad \rho_0 = \frac{V_E}{\omega_E^2} + \frac{3V_A V_E^2}{\omega_E^4}, \quad \phi = \pi, 5\pi/3, \pi/3.$$

Эффективный спиновый гамильтониан в E-состоянии

Исходный гамильтониан

$$H = H_{CF} + \lambda \mathbf{L} \mathbf{S} + \mu_B (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \mathbf{B}.$$

$L = 2$, $S = 1/2$, Δ - разность энергий E и T_2 состояний.

Свойства симметрии произведений базисных векторов:

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 \varepsilon_2 + \theta_1 \theta_2 &= 1 \\ \varepsilon_1 \varepsilon_2 - \theta_1 \theta_2 &= \theta \\ \theta_1 \varepsilon_2 + \varepsilon_1 \theta_2 &= \varepsilon \\ \theta_1 \varepsilon_2 - \varepsilon_1 \theta_2 &= \Gamma_2\end{aligned}$$

Соответственно,

$$\begin{aligned}\cos(2\phi) &\rightarrow -\theta, \\ \sin(2\phi) &\rightarrow \varepsilon \\ \cos(3\phi) &\rightarrow 1\end{aligned}$$

Во втором порядке теории возмущений получаем (в пространстве функций $\theta\chi, \varepsilon\chi$, где χ - спиновые функции)

$$H_{eff} = (2 + \Delta g)\mu_B \mathbf{S} \mathbf{B} \times \mathbf{1} + g[(3B_z S_z - \mathbf{B} \mathbf{S})(-\sigma_z) + \sqrt{3}(B_x S_x - B_y S_y)\sigma_x],$$

где $g = -2\lambda / \Delta$, $1, \sigma_z, \sigma_x$ - матрицы второго ранга на электронных функциях дублета θ и ε . В общем случае

$$H_{eff} = g_1 \mu_B \mathbf{S} \mathbf{B} \times \mathbf{1} + g_2 [(3B_z S_z - \mathbf{B} \mathbf{S}) \times (-\sigma_z) + \sqrt{3}(B_x S_x - B_y S_y) \times \sigma_x]. \quad (22.3)$$

Динамический эффект Яна-Теллера в электронном дублете

Учитываем кинетическую энергию ядер. Колебательная подсистема - два осциллятора одинаковой частоты с двумя интегралами движения - полная энергия $\varepsilon = \hbar\omega(n+1)$ и момент импульса. Каждое состояние вырождено $n+1$ раз. Собственные значения момента $L = -n, -n+2, \dots, n$. ($n=1, L=-1,1$; $n=2, L=-2, 0, 2$).

Эффективный спин электронного дублета $s = 1/2$, полный момент $j = s+L$. Решаем уравнение Шредингера $H\Psi = W\Psi$, где $\Psi = \psi(rQ)\chi(Q_\theta Q_\varepsilon)$.

В полярных координатах (23.1)

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) + \frac{\omega^2 \rho^2}{2} + V_A \rho^3 \cos 3\phi + \rho V (-\sigma_z \cos \phi + \sigma_x \sin \phi).$$

Волновую функцию представим в виде $\Psi = (c_1 \psi_- + c_2 \psi_+) \chi(Q_\theta Q_\varepsilon)$, где ψ_\pm определены в (23.2). Допустим, $V > 0$, $V_A > 0$. Пренебрегаем смешиванием двух листов адиабатического потенциала. Тогда $c_2 = 0$, и получаем уравнение

$$\left[-V\rho + \frac{\omega^2 \rho^2}{2} - V_A \rho^3 - \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \right] \psi_- \chi = W \psi_- \chi,$$

пренебрегаем ψ_+ при раскрытии левой части уравнения и сокращаем ψ_- . Пренебрегаем ангармонизмом и ищем решение в виде $\chi = e^{i\lambda\phi} \rho^k f(\rho)$.

$$W \rho^k f = \left[\frac{\omega^2 \rho^2}{2} - \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{\lambda^2 + 1/4}{\rho^2} \right) - V\rho \right] \rho^k f.$$

При $k = -1/2$ избавляемся от сингулярных слагаемых (кроме слагаемого с λ).

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{\lambda^2 \hbar^2}{2\rho^2} - V\rho + \frac{\omega^2 \rho^2}{2} \right) f = Wf, \text{ или}$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{\lambda^2 \hbar^2}{2\rho^2} + \frac{\omega^2 (\rho - \rho_0)^2}{2} \right) f = \left(W + \frac{\omega^2 \rho_0^2}{2} \right) f -$$

уравнение для линейного гармонического осциллятора при $\lambda = 0$ ($\rho_0 = V / \omega^2$). В первом приближении по λ

$$W_{n\lambda} = \hbar\omega(n+1) - \frac{\hbar^2\lambda^2}{2\rho_0^2} - \frac{\omega^2\rho_0^2}{2}.$$

Каждое состояние вырождено минимум дважды ($\pm\lambda$).

$$\Psi = (\cos(\phi/2)|\theta\rangle - \sin(\phi/2)|\varepsilon\rangle)e^{i\lambda\phi} \frac{1}{\sqrt{\rho}} f_{n\lambda}(\rho).$$

Из условия $\Psi_{n\lambda}(r, \rho, \phi) = \Psi_{n\lambda}(r, \rho, \phi + 2\pi)$ следует $\lambda = (2m+1)/2$, где m - целое число. Вместо чисто электронного двукратно вырожденного состояния получаем вибронные вырожденные состояния, в которых электронные функции перемешаны. При более строгом рассмотрении возможны и синглетные вибронные состояния, поскольку $\Gamma_3 \times \Gamma_3 = \Gamma_3 + \Gamma_1 + \Gamma_2$. У нас (выше) два синглета Γ_1 и Γ_2 представлены дублетами.

Эффективный спиновый гамильтониан в основном вибронном дублете имеет вид (22.3) с перенормированными за счет смешивания электронных и колебательных функций g-факторами: $g_1=2+q\Delta g$, $g_2=qg$. Всегда фактор редукции $q<1$. Усредненный изотропный спектр ЭПР наблюдается, если резонансная частота мала по сравнению с обратным временем жизни τ системы в одной из ям адиабатического потенциала. Если период изменения магнитного поля мал по сравнению с τ , система заперта в одной яме, и наблюдается анизотропный спектр с двумя g-факторами g_{\parallel} , g_{\perp} .

23. КООПЕРАТИВНЫЙ ЭФФЕКТ ЯНА-ТЕЛЛЕРА

Рассмотрим систему с Гамильтонианом

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}, j} (P(\mathbf{q}j)P(-\mathbf{q}j) + \omega_j(\mathbf{q})^2 Q(\mathbf{q}j)Q(-\mathbf{q}j)) + \frac{1}{2} \nu C e^2 + \sum_L (\Delta\sigma_z(L) + V e \sigma_x(L)) + \sum_L \sum_{Mk\alpha} B_{\alpha}(Mk) \sigma_x(L) u_{\alpha}(Mk); \quad (23.1)$$

где v -объем системы, e – параметр деформации (например, e_{zz}), C – модуль упругости.

$$u_{\alpha}(Lk) = \frac{1}{(Nm_k)^{1/2}} \sum_{q,j} e_{\alpha}(\mathbf{qj} | k) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_L) Q(\mathbf{qj}),$$

$$Q(\mathbf{qj}) = \left(\frac{\hbar}{2\omega_j(\mathbf{q})} \right)^{1/2} (a_{\mathbf{qj}} + a_{-\mathbf{qj}}^+).$$

Энергия взаимодействия ионов через поле фононов может быть оценена по теории возмущений:

$$E(L, L'') \propto \sigma_x(L) \sigma_x(L'') \sum_{\mathbf{qj}} \langle n_{\mathbf{qj}} | Bu | n_{\mathbf{qj}} \pm 1 \rangle \langle n_{\mathbf{qj}} \pm 1 | Bu | n_{\mathbf{qj}} \rangle / \hbar \omega_j(\mathbf{q}).$$

Возмущение (последнее слагаемое в Гамильтониане (23.1)) можно записать в виде

$$V = \sum_{\mathbf{qj}} b_{\mathbf{qj}} \sigma_x(-\mathbf{q}) Q(\mathbf{qj}),$$

где

$$b_{\mathbf{qj}} = \sum_{\alpha k M} B_{\alpha}(Mk) \frac{e_{\alpha}(\mathbf{qj}|k)}{(m_k)^{1/2}} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_{Mk}),$$

$$\sigma_x(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_L \sigma_x(L) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_L).$$

Эффективный оператор для электронной подсистемы можно получить с помощью операции сдвига $Q(\mathbf{qj}) = Q'(\mathbf{qj}) - \sigma_x(\mathbf{q}) b_{\mathbf{qj}} / \omega_j(\mathbf{q})^2$, тогда $P'(\mathbf{qj}) = P(\mathbf{qj})$ и

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q,j}} [P'(\mathbf{qj}) P'(-\mathbf{qj}) + \omega_j(\mathbf{q})^2 Q'(\mathbf{qj}) Q'(-\mathbf{qj})] + \frac{1}{2} v C e^2 +$$

$$\sum_L [\Delta \sigma_z(L) + V e \sigma_x(L)] - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{qj}} \sigma_x(\mathbf{q}) \sigma_x(-\mathbf{q}) \frac{b_{\mathbf{qj}} b_{-\mathbf{qj}}}{\omega_j^2(\mathbf{q})}; \quad (23.2)$$

Параметры эффективного обменного взаимодействия получаем, возвращаясь к узельному представлению:

$$J(L - L') = \frac{1}{N} \sum_{j\mathbf{q}} \frac{b_{\mathbf{qj}} b_{-\mathbf{qj}}}{\omega_j^2(\mathbf{q})} \exp[-i\mathbf{q}(\mathbf{R}_L - \mathbf{R}_{L'})]$$

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}, j} (P'(\mathbf{q}j)P'(-\mathbf{q}j) + \omega_j(\mathbf{q})^2 Q'(\mathbf{q}j)Q'(-\mathbf{q}j)) + \frac{1}{2} \nu C e^2 + \sum_L (\Delta \sigma_z(L) + V e \sigma_x(L)) - \frac{1}{2} \sum_{LL'} J(L-L') \sigma_x(L) \sigma_x(L');$$

Одноионные слагаемые можно выделить, введя множитель $(1 - \delta_{LL'})$ в обменные интегралы $J(L-L')$. В приближении молекулярного поля $\sigma_x(L) = \langle \sigma_x \rangle + \Delta \sigma_x(L)$. Фурье-образ обменного интеграла $J(q) = \sum_L e^{iqR_L} J(L)$. Постоянная молекулярного поля $\lambda = J(0)$. Если $\Delta = 0$ и имеется внешнее одноосное сжатие p , эффективный электронный гамильтониан принимает вид

$$H_{eff} = \frac{1}{2} \nu C e^2 + N \lambda \langle \sigma_x \rangle^2 - pve + \sum_L h_L,$$

где

$$h_L = [-2\lambda \langle \sigma_x \rangle + Ve] \sigma_{xL}.$$

Свободная энергия на единицу объема равна

$$F = \frac{1}{2} C e^2 - pe + n \lambda \langle \sigma_x \rangle^2 - nkT \ln 2 \operatorname{ch} \left(\frac{Ve - 2\lambda \langle \sigma_x \rangle}{kT} \right),$$

где n - число парамагнитных ионов на ед. объема. Из условий минимума свободной энергии

$$\frac{\partial F}{\partial e} = \frac{\partial F}{\partial \langle \sigma_x \rangle} = 0$$

получаем $e = p/C - nV \langle \sigma_x \rangle / C$, где

$$\langle \sigma_x \rangle = th \left[\frac{(2\lambda + nV^2 / C) \langle \sigma_x \rangle - pV / C}{kT} \right].$$

Рассмотрим частный случай $p = 0$.

$\langle \sigma_x \rangle = th \left[\frac{(2\lambda + nV^2 / C) \langle \sigma_x \rangle}{kT} \right]$, введем $T_d = (2\lambda + nV^2 / C) / k$, получа-

ем $\langle \sigma_x \rangle^2 \cong 3(T_d - T) / T$, и $C'(T = T_d) = \frac{\partial^2 F}{\partial e^2} = 0$ - скорость звука обращается в ноль в точке фазового перехода.

Вывод эффективного гамильтониана методом канонических преобразований

$$H = \sum_k \varepsilon \cdot 1_k + \sum_{qj} \hbar \omega_{qj} (b_{qj}^+ b_{qj} + 1/2) + Ce^2 / 2 + \sum_k eV \sigma_{xk} + \sum_{qjk} \sigma_{xk} (b_{-qj}^+ + b_{qj}) V_{qjk}.$$

$$\Psi' = e^R \Psi \rightarrow H' = e^R H e^{-R} = H + [R, H] + \frac{1}{2} [R, [R, H]] + \dots$$

$$R = - \sum_{qjk} V_{qjk} (b_{qj} - b_{-qj}^+) \sigma_{xk} / \hbar \omega_{qj}.$$

$$H' = \sum_k \varepsilon \cdot 1_k + \sum_{qj} \hbar \omega_{qj} (b_{qj}^+ b_{qj} + 1/2) + Ce^2 / 2 + \sum_k eV \sigma_{xk} - 2 \sum_{kl} J_{kl} \sigma_{xk} \sigma_{xl},$$

где $J_{kl} = \sum_{qj} \frac{V_{qjk} V_{-qjl}}{\hbar \omega_{qj}}$. Выделив диагональные слагаемые (ян-теллеровскую энергию изолированного иона), получим

$$H' = \sum_k \left(\varepsilon - 2 \sum_{qj} \frac{|V_{qjk}|^2}{\hbar \omega_{qj}} \right) \cdot 1_k + \sum_{qj} \hbar \omega_{qj} (b_{qj}^+ b_{qj} + 1/2) + Ce^2 / 2 + \sum_k eV \sigma_{xk} - 2 \sum_{k \neq l} J_{kl} \sigma_{xk} \sigma_{xl}. \quad (23.3)$$

24. ДВУХУРОВНЕВАЯ СИСТЕМА ВО ВНЕШЕМ ПОЛЕ, ЛИНЕЙНО ЗАВИСЯЩЕМ ОТ ВРЕМЕНИ (КВАНТОВОЕ ТУННЕЛИРОВАНИЕ НАМАГНИЧЕННОСТИ)

Рассмотрим систему с гамильтонианом $\hat{H} = a \hat{S}_z + b \hat{S}_x$, где a , b - параметры, эффективный спин $S = \frac{1}{2}$. В частности, для электрона во внешнем магнитном поле $a = g \mu_B B_z$, где g - фактор Ланде, μ_B - магнетон Бора.

Уровни энергии системы $E_{1,2} = \pm \frac{1}{2} \sqrt{a^2 + b^2}$ получаем из уравнения

$$\text{Шредингера } \hat{H}(a, b) \Psi(a, b) = E(a, b) \Psi(a, b).$$

Собственные функции имеют вид ($|+\rangle$, $|-\rangle$ -собственные функции оператора S_z)

$$\begin{cases} \Psi_1(a,b) = B_{1+}|+\rangle + B_{1-}|-\rangle & E_1 \rightarrow \Psi_1 \\ \Psi_2(a,b) = B_{2+}|+\rangle + B_{2-}|-\rangle & E_2 \rightarrow \Psi_2 \end{cases}$$

Коэффициенты $B_{i\pm}$ находятся из уравнений:

$$\begin{cases} \left(\frac{a}{2} - E_j\right)B_{j+} + \frac{b}{2}B_{j-} = 0 \\ |B_{j+}|^2 + |B_{j-}|^2 = 1 \\ B_{1-} = \frac{1}{b}\left(\sqrt{a^2 + b^2} - a\right)B_{1+} \\ |B_{1-}|^2 \left(1 + \left(\frac{1}{b}\right)^2 \left(\sqrt{a^2 + b^2} - a\right)^2\right) = 1. \end{cases}$$

Если $a = -|a| \rightarrow -\infty$, то $E_1 = |a|$, $\Psi_1 = |-\rangle$, $E_2 = -|a|$, $\Psi_2 = |+\rangle$.

Допустим $a = a(t)$ (монотонная функция времени). Тогда $\hat{H}(t) = a(t)\hat{S}_z + b\hat{S}_x$. Найдём волновую функцию системы.

Решение уравнения Шредингера $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}(t)\Psi$ будем искать в виде:

$$\Psi(t) = A_1(t)\Psi_1(a(t),b) + A_2(t)\Psi_2(a(t),b) = C_+(t)|+\rangle + C_-(t)|-\rangle,$$

Обозначим $\frac{a}{2} = \varepsilon_1$, $-\frac{a}{2} = \varepsilon_2$ — уровни энергии системы при $b = 0$.

Тогда

$$\begin{cases} i\hbar \frac{dC_+}{dt} = \varepsilon_1(t)C_+ + \frac{b}{2}C_- \\ i\hbar \frac{dC_-}{dt} = \frac{b}{2}C_+ + \varepsilon_2(t)C_- \end{cases}$$

Эта система дифференциальных уравнений упрощается, если волновую функцию искать в виде:

$$C_+(t) = C_1(t) \exp\left(\frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t \varepsilon_1 dt'\right); \quad C_-(t) = C_2(t) \exp\left(\frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t \varepsilon_2 dt'\right).$$

После несложных вычислений получаем:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{dC_1}{dt} = \frac{b}{2} \exp\left(-\frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) dt'\right) C_2 \\ i\hbar \frac{dC_2}{dt} = \frac{b}{2} \exp\left(\frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) dt'\right) C_1. \end{cases} \quad (24.1)$$

Допустим, что $a(t=-\infty) = -\infty$, и $\Psi_1(t=-\infty) = |-\rangle$.

Начальные условия имеют вид:

$$\left. \begin{aligned} C_+(-\infty) = A_2(-\infty) = 0 \\ |C_-(-\infty)| = |A_1(-\infty)| = 1 \end{aligned} \right] \quad (24.2)$$

Величина $P \equiv |A_2(+\infty)|^2 = |C_+(+\infty)|^2$ имеет смысл вероятности перехода системы при прохождении параметра a через точку $a=0$ в состояние Ψ_2 , что означает переход с кривой E_1 на кривую E_2 .

Аналогично $|A_1(+\infty)|^2 = 1 - |A_2(+\infty)|^2$ есть вероятность для системы остаться в состоянии Ψ_1 .

Если $a(t=+\infty) = +\infty$, то

$$\left[\begin{aligned} \Psi_1(t=+\infty) &= |+\rangle \\ \Psi_2(t=+\infty) &= |-\rangle. \end{aligned} \right.$$

Следовательно, $P = |C_2(+\infty)|^2 = 1 - |C_1(+\infty)|^2$.

Назовём величину P вероятностью неадиабатического перехода. Чтобы её найти, необходимо знать только асимптотики решений системы (24.1). Исключаем C_2 из системы уравнений (24.1), получим:

$$\frac{d^2 C_1}{dt^2} - \frac{i}{\hbar} (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \frac{dC_1}{dt} + \left(\frac{b}{2\hbar}\right)^2 C_1 = 0.$$

Подстановка $f = \frac{b}{2\hbar}$ и $C_1(t) = \exp\left(-\frac{1}{2i\hbar} \int_{-\infty}^t (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) dt'\right) U(t)$ сведёт

уравнение к виду:

$$\frac{d^2 U}{dt^2} + \left(f^2 - \frac{1}{2i\hbar} \frac{d}{dt} (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) + \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2}{4\hbar^2} \right) U = 0. \quad (24.3)$$

Допустим, что $(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \equiv a(t) = \alpha \hbar t$ - линейная функция времени, $\alpha > 0$.

Получаем уравнение Вебера:

$$\frac{d^2 U}{dt^2} + \left(f^2 + \frac{i\alpha}{2} + \frac{\alpha^2 t^2}{4} \right) U = 0. \quad (24.4)$$

С помощью подстановок

$$\begin{cases} z = \sqrt{\alpha} e^{i\frac{\pi}{4}} t \\ n = -\frac{if^2}{\alpha} \end{cases}$$

уравнение (24.4) приводится к стандартной форме (Э.Т. Уиттекер, Дж.Н. Ватсон. Курс современного анализа, т.2- М.: ГИФМЛ, 1963 г.):

$$U(t) = U\left(\alpha^{-\frac{1}{2}} e^{-i\frac{\pi}{4}} z \right) = D(z). \quad \frac{d^2 D}{dz^2} + \left(n + \frac{1}{2} - \frac{1}{4} z^2 \right) D = 0.$$

Учитывая (24.2) и то, что $|C_1(t)| = |U(t)| = |D(z)|$, получим одно начальное условие:

$$U(t \rightarrow -\infty) = D(z \rightarrow -\infty \sqrt{\alpha} e^{i\frac{\pi}{4}} = \infty \sqrt{\alpha} e^{-\frac{3\pi}{4}i}) = 0. \quad (24.5)$$

Одним из решений этого уравнения будет функция Вебера $D_n(z)$.

Асимптотическое разложение $D_n(z)$ при $|\arg z| < \frac{3}{4}\pi$ имеет вид:

$$D_n(z) \stackrel{|z| \rightarrow \infty}{\sim} z^n \exp\left(-\frac{1}{4} z^2\right) \left(1 - \frac{n(n-1)}{2z^2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2 \cdot 4z^4} - \dots \right). \quad (24.6)$$

Но $D_n(z)$ при $z = \sqrt{\alpha} e^{i\frac{\pi}{4}} t$ начальному условию (24.5) не удовлетворяет.

Так как уравнение Вебера не изменится, если мы одновременно заменим n и z соответственно на $-n-1$ и $\pm iz$, то $D_{-n-1}(iz)$ и $D_{-n-1}(-iz)$, а также $D_n(-z)$ (при замене $z \rightarrow -z$) будут решениями уравнения Вебера. В качестве базисных функций возьмём $D_{-n-1}(\pm iz)$. Тогда решение запишется в виде: $D(z) = AD_{-n-1}(iz) + BD_{-n-1}(-iz)$. Определим коэффициенты А и В.

При $t < 0$:

$$1) z = -\sqrt{\alpha} |t| e^{i\frac{\pi}{4}} = R e^{-\frac{3\pi}{4}i}, \text{ где } R = \sqrt{\alpha} |t| \text{ и}$$

$$2) D(R e^{-\frac{3\pi}{4}i}) = AD_{-n-1}(iR e^{-\frac{3\pi}{4}i}) + BD_{-n-1}(iR e^{\frac{\pi}{4}i}).$$

Из начального условия (24.5) следует:

$$D(\infty e^{-\frac{3\pi}{4}i}) = 0 = AD_{-n-1}(i\infty e^{-\frac{3\pi}{4}i}) + BD_{-n-1}(i\infty e^{\frac{\pi}{4}i}).$$

Из (24.6) получаем асимптотическое разложение:

$$D_{-n-1}(iR e^{-\frac{3\pi}{4}i}) \stackrel{R \rightarrow +\infty}{=} e^{i\frac{\pi}{4}(n+1)} e^{i\frac{R^2}{4}} R^{-n-1} \rightarrow 0. \quad (24.7)$$

Но формула (24.6) не подходит для получения асимптотики

$D_{-n-1}(iR e^{\frac{\pi}{4}i})$, так как $\arg(iR e^{\frac{\pi}{4}i}) = \frac{3}{4}\pi$. Воспользуемся соотношением:

$$D_{-n-1}(iz) = \frac{\sqrt{2\pi}}{\Gamma(n+1)} e^{-\frac{1}{2}n\pi i} D_n(z) - e^{-n\pi i} D_{-n-1}(-iz).$$

Применяя формулу (24.6) к функциям в правой части этого соотношения, получим:

$$D_{-n-1}(iR e^{\frac{\pi}{4}i}) \stackrel{R \rightarrow +\infty}{=} e^{-i\frac{3\pi}{4}(n+1)} e^{i\frac{R^2}{4}} R^{-n-1} + \frac{\sqrt{2\pi}}{\Gamma(n+1)} e^{-\frac{1}{4}n\pi i} e^{-i\frac{R^2}{4}} R^n \neq 0. \quad (24.8)$$

Итак: $0 = A \cdot 0 + B \cdot D_{-n-1}(i\infty e^{\frac{\pi}{4}i}) \Rightarrow B = 0$. Следовательно,

$$D(z) = AD_{-n-1}(iz). \quad (24.9)$$

Найдём коэффициент A .

Из (24.3) и (24.4) $C_1(t) = \exp(\frac{i\alpha t^2}{4}) U(t) \Rightarrow$

$$\frac{dC_1}{dt} = \left(\frac{dU(t)}{dt} + \frac{i\alpha t}{2} U(t) \right) \exp(\frac{i\alpha t^2}{4}). \quad (24.10)$$

Из (24.1) и (24.10) получаем $\left| \frac{dC_1}{dt} \right|^2 = \left| \frac{b}{2\hbar} \right|^2 |C_2(t)|^2 = \left| \frac{dU}{dt} + \frac{i\alpha t}{2} U \right|^2$,

$$\left(\frac{b}{2\hbar} \right)^2 |C_2(t \rightarrow -\infty)|^2 = \left| \frac{dU(t \rightarrow -\infty)}{dt} + \frac{i\alpha t}{2} U(t \rightarrow -\infty) \right|^2.$$

Из (24.9) получаем

$$U(t \rightarrow -\infty) = D(z(t \rightarrow -\infty)) = AD_{-n-1} \left(iR(t \rightarrow -\infty) e^{-\frac{3\pi}{4}i} \right).$$

Из (24.7) следует

$$\begin{aligned} \frac{dU(t)}{dt} &= A \frac{dD_{-n-1} \left(iR(t) e^{-\frac{3\pi}{4}i} \right)}{dt} = \\ &= Ae^{i\frac{\pi}{4}(n+1)} e^{i\frac{R^2}{4}} \left[\frac{i\alpha t}{2} R^{-n-1} + \sqrt{\alpha}^{-n-1} (-1)^{-n-1} (-n-1) t^{-n-2} \right] = \\ &= Ae^{i\frac{\pi}{4}(n+1)} e^{i\frac{R^2}{4}} \left[-\frac{i\sqrt{\alpha}}{2} R^{-n} + O(t^{-2}) \right], \\ \left(\frac{b}{2\hbar} \right)^2 &= \left| \frac{dU(t \rightarrow -\infty)}{dt} + \frac{i\alpha t}{2} U(t \rightarrow -\infty) \right|^2 = \\ |A|^2 e^{\frac{\pi}{2}\gamma} &\left| -\frac{i\sqrt{\alpha}}{2} R^{-n} + \frac{i\alpha t}{2} \frac{1}{\sqrt{\alpha}(-t)} R^{-n} \right|^2 = |A|^2 e^{\frac{\pi}{2}\gamma} \alpha. \\ \Rightarrow |A| &= \sqrt{\gamma} e^{-\frac{\pi}{4}\gamma}, \quad \gamma = \frac{f^2}{\alpha}. \end{aligned}$$

Теперь найдём P :

$$|C_1(t \rightarrow +\infty)| = \left| D(z \rightarrow +\infty \cdot e^{\frac{\pi}{4}i}) \right| = \sqrt{\gamma} e^{-\frac{\pi}{4}\gamma} \left| D_{-n-1}(i\infty e^{\frac{\pi}{4}i}) \right|$$

Используя (24.8), получаем: $\left| D_{-n-1}(iR e^{\frac{\pi}{4}i}) \right|^2 \stackrel{R \rightarrow +\infty}{=} =$

$$\left| \frac{\sqrt{2\pi}}{\Gamma(n+1)} e^{-\frac{1}{4}n\pi i} e^{-i\frac{R^2}{4}} R^n \right|^2 = \frac{2\pi e^{-\frac{1}{2}\pi\gamma}}{|\Gamma(-i\gamma+1)|^2} = \frac{2\pi e^{-\frac{1}{2}\pi\gamma}}{\Gamma(-i\gamma+1) \Gamma(i\gamma+1)}.$$

$$|C_1(+\infty)|^2 = \frac{2\pi \gamma e^{-\pi\gamma}}{(-i\gamma)\Gamma(-i\gamma) (i\gamma)\Gamma(i\gamma)} = \frac{2\pi e^{-\pi\gamma}}{\gamma \frac{-\pi}{(i\gamma) \sin(i\pi\gamma)}} =$$

$$= 2e^{-\pi\gamma} \operatorname{sh}(\pi\gamma) = 1 - e^{-2\pi\gamma}.$$

Следовательно,

$$P = e^{-2\pi\gamma}, \quad \gamma = \frac{b^2}{4\hbar^2 \alpha}. \quad (24.11)$$

Из (24.11) следует, что при изменении внешнего магнитного поля с конечной скоростью система может перейти из одного состояния в другое, причём вероятность этого перехода тем больше, чем меньше расстояние между энергетическими уровнями и больше скорость изменения поля.

ПРИЛОЖЕНИЯ

1. Соотношения между параметрами кристаллического поля

$$\sum B_{pk} O_p^k = \sum [\text{Re } B_k^p + i \text{Im } B_k^p] C_k^{(p)} = \sum [\text{Re } b_k^p + i \text{Im } b_k^p] u_k^p$$

(O_p^k - операторы Стивенса, u_k^p - неприводимые тензорные операторы,

$$C_k^{(p)} = \langle l \| C^{(p)} \| l \rangle u_k^p, \text{ в частности, } \langle 3 \| C^{(2)} \| 3 \rangle = -(28/15)^{1/2},$$

$$\langle 3 \| C^{(4)} \| 3 \rangle = (14/11)^{1/2}, \langle 3 \| C^{(6)} \| 3 \rangle = -(700/429)^{1/2}.$$

$$\text{Re} B_0^2 = B_{20} * 2$$

$$\text{Re} B_1^2 = - B_{21} / (6^{1/2}) \quad \text{Re} B_2^2 = 2B_{22} / (6^{1/2})$$

$$\text{Im} B_1^2 = B_{2-1} * 1 / (6^{1/2}) \quad \text{Im} B_2^2 = - 2B_{2-2} / (6^{1/2})$$

$$\text{Re} B_0^4 = B_{40} * 8$$

$$\text{Re} B_1^4 = - 2B_{41} / (5^{1/2}) \quad \text{Re} B_2^4 = 4B_{42} / (10^{1/2})$$

$$\text{Im} B_1^4 = 2B_{4-1} / (5^{1/2}) \quad \text{Im} B_2^4 = - 4B_{4-2} / (10^{1/2})$$

$$\text{Re} B_3^4 = - 2B_{43} / (35^{1/2})$$

$$\text{Re} B_4^4 = 8B_{44} / (70^{1/2})$$

$$\text{Im} B_3^4 = 2B_{4-3} / (35^{1/2})$$

$$\text{Im} B_4^4 = - 8B_{4-4} / (70^{1/2})$$

$$\text{Re} B_0^6 = B_{60} * 16$$

$$\text{Re} B_1^6 = - 32B_{61} / (672^{1/2})$$

$$\text{Re} B_2^6 = 16B_{62} / (105^{1/2})$$

$$\text{Im} B_1^6 = 32B_{6-1} / (672^{1/2})$$

$$\text{Im} B_2^6 = - 16B_{6-2} / (105^{1/2})$$

$$\text{Re} B_3^6 = - 8B_{63} / (105^{1/2})$$

$$\text{Re} B_4^6 = 16B_{64} / (126^{1/2})$$

$$\text{Im} B_3^6 = 8B_{6-3} / (105^{1/2})$$

$$\text{Im} B_4^6 = - 16B_{6-4} / (126^{1/2})$$

$$\text{Re} B_5^6 = - 8B_{65} / (693^{1/2})$$

$$\text{Re} B_6^6 = 16B_{66} / (231^{1/2})$$

$$\text{Im} B_5^6 = 8B_{6-5} / (693^{1/2})$$

$$\text{Im} B_6^6 = - 16B_{6-6} / (231^{1/2})$$

2. Характеристики редкоземельных элементов

РЗ элем. электр. обол. $6s^2 6p +$	Изотопы % содер. Масса	Спин I ядра	A_J (основ. мультиплет МГц), L_n^{3+}	Q (10^{-30} м^2)	$\gamma/2\pi$ (Гц/Гц)
La -	0.1% 138	5		81	541
	99.9% 139	7/2		22.05	580
Ce $4f^1$	88.48% 140 11.07% 142				
Pr $4f^2$	100% 141	5/2	1093	-5.9	1290
Nd $4f^3$	27.1% 142	7/2	-220	-48.3	-222
	12.2% 143				
	23.9% 144				
	8.3% 145	7/2	-137	-25.2	-137
	17.8% 146				
5.7% 148 5.6% 150					
Sm $4f^5$	15.0% 147	7/2	-240	-19.95	-168
	13.8% 149	7/2	-194	5.88	-139
Eu $4f^6$	47.8% 151	5/2		116	1012
	52.2% 153	5/2		290	447
Gd $4f^7$	14.7% 155	3/2	12.05	159	-125.6
	15.7% 157	3/2	15.81	171	-163.6
Tb $4f^8$	100% 159	3/2	530	135	970.5
Dy $4f^9$	3.0% 160	5/2	-109.5	240	-131
	19.0% 161				
	25.5% 162	5/2	152.4	250	190
	25.0% 163				
28.2% 164					
Ho $4f^{10}$	100% 165	7/2	812	239.4	840.5
Er $4f^{11}$	1.5% 164	7/2	-125.3	283.08	-118
	32.9% 166				
	24.4% 167				
	26.9% 168				
	14.2% 170				
Tm $4f^{12}$	100% 169	1/2	-388.8		-337.4
Yb $4f^{13}$	3.0% 170	1/2	887.1		690
	14.3% 171				
	21.9% 172	5/2	-243.4	280	-198
	16.2% 173				
	31.8% 174				
12.6% 176					
Lu $4f^{14}$	97.5% 175	7/2		560.7	465
	2.5% 176				

Характеристики ионов Ln³⁺ (координационное число приведено в скобках)

РЗ ион Ln ³⁺	Ионный радиус (10 ⁻⁸ см)	Факторы экранирования			$\langle r^2 \rangle$ ат.ед.	$\langle r^4 \rangle$ ат.ед.	$\langle r^6 \rangle$ ат.ед.
		σ_2	σ_4	σ_6			
La -	1.061						
Ce 4f ¹	1.034		0.722		1.200	3.455	21.226
Pr 4f ²			0.745 0.091 -0.040		1.086	2.822	15.726
Nd 4f ³	0.995		0.792 0.139 -0.109		1.001	2.401	12.396
Pm 4f ⁴							
Sm 4f ⁵	0.964				0.883	1.897	8.775
Eu 4f ⁶					0.832	1.697	7.442
Gd 4f ⁷	0.938(6) 1.053(8)		0.674		0.785	1.515	6.281
Tb 4f ⁸			0.660		0.755	1.419	5.688
Dy 4f ⁹			0.646		0.726	1.322	5.107
Ho 4f ¹⁰	0.895		0.634		0.695	1.219	4.502
Er 4f ¹¹	0.881		0.620		0.666	1.126	3.978
Tm 4f ¹²	0.870		0.603 0.088 -0.043		0.646	1.076	3.647
Yb 4f ¹³	0.858(6) 0.985(8)		0.588		0.613	0.960	3.104
Lu 4f ¹⁴	0.850						
Y	0.900(6) 1.019(8)						

3. Интегралы перекрытия

Таблица 3.1

Интегралы перекрытия $4f$ волновых функции РЗ ионов и $2s, 2p$ -функций лигандов (ионов фтора F^-). $S = a \exp(-bR^c)$, где R - расстояние между ионами в ангстремах.

Ln^{3+}	S_s			S_σ			S_π		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c
Ce^{3+}	0.33488	0.6573	1.6212	0.09990	0.22334	2.0752	0.90879	1.4732	1.1047
Pr^{3+}	0.32212	0.6968	1.6112	0.10845	0.29579	1.9171	0.90405	1.5483	1.0952
Nd^{3+}	0.30214	0.7075	1.6263	0.09926	0.27942	1.9921	0.92860	1.6332	1.0802
Sm^{3+}	0.28373	0.7345	1.6471	0.09951	0.30976	1.9831	0.93520	1.7317	1.0725
Eu^{3+}	0.29880	0.8048	1.6074	0.12033	0.43077	1.7764	1.53409	2.1668	0.9651
Gd^{3+}	0.28250	0.8050	1.6261	0.10791	0.39108	1.8686	1.16750	1.9975	1.0185
Tb^{3+}	0.30001	0.8590	1.6021	0.12965	0.49358	1.7328	1.57569	2.2622	0.9623
Dy^{3+}	0.30021	0.8835	1.5996	0.12356	0.47896	1.7732	1.50574	2.2589	0.9718
Ho^{3+}	0.36766	1.0388	1.5099	0.15360	0.61729	1.6241	3.40013	2.9707	0.8407
Er^{3+}	0.33402	1.0151	1.5389	0.14760	0.61612	1.6420	2.19550	2.6542	0.9043
Tm^{3+}	0.33789	1.0550	1.5292	0.19678	0.81048	1.4805	2.91064	2.9306	0.8624
Yb^{3+}	0.35739	1.1329	1.4947	0.18340	0.79648	1.5057	2.95344	3.0033	0.8550

Таблица 3.2

Интегралы перекрывания $4f$ волновых функции РЗ ионов и $3s$, $3p$ -функций лигандов (ионов хлора Cl^-). $S = a \exp(-bR^c)$, где R - расстояние между ионами в ангстремах.

Ln^{3+}	S_s			S_σ			S_π		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c
Ce^{3+}	0.12990	0.25045	2.06525	0.08199	0.14592	2.16277	0.72743	1.1891	1.1499
Pr^{3+}	0.12036	0.25880	2.08638	0.05288	0.04333	3.10781	0.48526	0.9951	1.2657
Nd^{3+}	0.16156	0.42997	1.77152	0.08666	0.22314	1.95674	0.81673	1.4147	1.0874
Eu^{3+}	0.10270	0.31536	2.04377	0.05169	0.08890	2.71102	0.55043	1.2855	1.1735
Gd^{3+}	0.17228	0.58872	1.64864	0.11300	0.42265	1.65250	1.44964	2.0365	0.9438
Tb^{3+}	0.10707	0.37776	1.95612	0.05654	0.13652	2.44650	0.63472	1.4608	1.1229
Dy^{3+}	0.19478	0.69402	1.57690	0.14048	0.55957	1.51889	1.90134	2.3154	0.8961
Ho^{3+}	0.11102	0.43939	1.88708	0.06020	0.18087	2.29222	0.66207	1.5661	1.1026
Er^{3+}	0.21813	0.81921	1.50122	0.18668	0.76536	1.36748	3.26534	2.8388	0.8145
Tm^{3+}	0.11675	0.51653	1.80912	0.06555	0.24564	2.11665	0.97417	1.9434	1.0025
Yb^{3+}	0.26386	0.99971	1.40527	0.23783	0.97218	1.25719	3.73781	3.0640	0.7885

Таблица 3.3

Интегралы перекрывания $4f$ волновых функции РЗ ионов и $4s$, $4p$ -функций лигандов (ионов брома Br^-). $S = a \exp(-bR^c)$, где R - расстояние между ионами в ангстремах.

Ln^{3+}	S_s			S_σ			S_π		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c
Ce^{3+}	0.11062	0.20344	2.15925	0.04716	0.02544	3.29812	1.17936	1.56069	0.97445
Pr^{3+}	0.09988	0.20882	2.17238	0.04610	0.03733	3.06620	0.39635	0.87514	1.30253
Nd^{3+}	0.09091	0.20776	2.20339	0.04558	0.04926	2.90585	0.40022	0.94213	1.27559
Eu^{3+}	0.09506	0.30320	2.01264	0.04700	0.09402	2.54252	0.45364	1.16679	1.19266
Tb^{3+}	0.09847	0.35783	1.93969	0.05058	0.13700	2.33193	0.53296	1.35178	1.13180
Dy^{3+}	0.09530	0.36068	1.95174	0.05368	0.16633	2.22170	0.59440	1.46143	2.09854
Ho^{3+}	0.09829	0.39777	1.90347	0.05773	0.20631	2.10037	0.65845	1.57738	1.06654
Er^{3+}	0.10213	0.43888	1.85415	0.05990	0.23886	2.01974	0.73887	1.70652	1.03244
Tm^{3+}	0.10669	0.48471	1.80363	0.06415	0.28545	1.92043	0.83658	1.84455	0.99916
Yb^{3+}	0.10188	0.49148	1.80843	0.06898	0.33977	1.82401	0.85263	1.91008	0.98742

Таблица 3.4

Интегралы перекрывания $4f$ волновых функции РЗ ионов и $2s, 2p$ -функций лигандов (ионов кислорода O^{2-}). $S = a \exp(-bR^c)$, где R - расстояние между ионами в ангстремах.

Ln ³⁺	S_s			S_σ			S_π		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c
Ce ³⁺	0.28698	0.6028	1.6119	0.06911	0.1176	2.5038	1.0786	1.6794	0.9924
Pr ³⁺	0.28024	0.6508	1.5911	0.07051	0.1479	2.3886	1.1958	1.8333	0.9673
Nd ³⁺	0.26720	0.6757	1.5885	0.06773	0.1594	2.3585	1.1600	1.8846	0.9640
Eu ³⁺	0.27801	0.8067	1.5377	0.07467	0.2426	2.1504	1.8364	2.3873	0.8838
Gd ³⁺	0.26713	0.8223	1.5398	0.07074	0.2411	2.1713	1.5381	2.3029	0.9077
Tb ³⁺	0.27345	0.8531	1.5361	0.07185	0.2489	2.1838	1.5487	2.3242	0.9163
Dy ³⁺	0.26533	0.8590	1.5476	0.07038	0.2495	2.2061	1.4020	2.2761	0.9358
Ho ³⁺	0.31048	0.9925	1.4682	0.07960	0.3202	2.0452	2.1488	2.6679	0.8645
Er ³⁺	0.33299	1.0776	1.4269	0.08648	0.3845	1.9254	3.1067	3.0381	0.8048
Tm ³⁺	0.36632	1.1717	1.3897	0.09012	0.4177	1.8940	3.3244	3.1271	0.8016
Yb ³⁺	0.39531	1.2718	1.3474	0.09818	0.4935	1.7874	4.7916	3.5111	0.7500

УПРАЖНЕНИЯ

1. Рассмотреть движение спина ядра в скрещенных постоянном и переменном магнитных полях, используя теорию нестационарных возмущений.
2. Вычислить динамическую магнитную восприимчивость $\chi_{xx}(\omega)$ частицы со спином $1/2$ с изотропным магнитным моментом в постоянном магнитном поле $\mathbf{B}(0 \ 0 \ B)$ (решить уравнение движения для функции Грина $G(S_x, S_x|t)$).
3. Рассмотреть спектр ЭПР пары эквивалентных ионов с эффективным спином $S = 1/2$ с учетом магнитного диполь-дипольного взаимодействия.
4. Найти частоты сигналов ЭПР димера ($S_1 = S_2 = I_1 = I_2 = 1/2$) с гамильтонианом $H = g\mu_B B(S_{z1} + S_{z2}) + A(\mathbf{I}_1\mathbf{S}_1 + \mathbf{I}_2\mathbf{S}_2) - J\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2$.
5. Найти функцию распределения деформаций e_{zz} , обусловленных точечными дефектами.
6. Найти функцию $g(\varepsilon)$ распределения расщепления некрамерсового дублета в поле случайных деформаций, обусловленных точечными дефектами. $\varepsilon = |a(e_{xx} - e_{yy}) + ibe_{xy}|$, где a и b – вещественные параметры.
7. Найти потенциал кристаллического поля в модели точечных зарядов в октаэдрическом комплексе.
8. Найти волновые функции d-электрона в октаэдре, построить матрицы компонент орбитального момента и спин-орбитального взаимодействия на молекулярных орбиталях.

9. Для d^n конфигураций ионов ($n = 3, 4, 6, 7$) в сильном кристаллическом поле в октаэдрической конфигурации лигандов рассмотреть структуры спиновых гамильтонианов для нижних уровней энергии.

10. Рассмотреть угловую зависимость спектра ЭПР иона с эффективным спином $S = 1/2$ в аксиальном кристаллическом поле ($g_{\parallel} < g_{\perp}$).

11. Вычислить интеграл перекрытия [при $R = 4$, $\beta(3d) = 2$, $\beta(2p) = 1$ ат. ед.] $\langle 3d0 | 2p0 \rangle$ на водородоподобных радиальных функциях $Ce^{-\beta r} r^l$ по методу α -функций Левдина,

$$\Psi_{2p0}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \sum_{lm} \alpha_{lm}(r, R) Y_{lm}(\mathbf{r} / r),$$

и преобразованием переменных $r + r' = 2\lambda$, $r - r' = 2\mu$.

12. Используя уравнения движения для матрицы плотности с продольным и поперечным временами релаксации, получить уравнения Блоха для системы частиц со спином $1/2$ и изотропным g -фактором во внешнем постоянном магнитном поле.

$$\frac{d\rho_{11}(t)}{dt} = -\frac{1}{T_1}(\rho_{11}(t) - \rho_{11}^0)$$

$$\frac{d\rho_{12}(t)}{dt} = -\left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{2T_1}\right)\rho_{12}(t)$$

13. Рассмотреть кооперативный эффект Яна-Теллера для системы с дублетным основным состоянием в постоянном магнитном поле (зеemanовская энергия не коммутирует с электрон-деформационным взаимодействием). Найти фактор редукции магнитного момента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: ИЛ., 1963. 551 с.
2. Абрагам А., Блини Б. ЭПР переходных ионов. М.: Мир, 1972. Т.1–2.
3. Абрагам А., Гольдман М. Ядерный магнетизм: порядок и беспорядок. М.: Мир, 1984. Т.1–2..
4. Александров И.В. Теория магнитной релаксации. М.: Наука, 1975. 399 с.
5. Альтшулер С.А., Козырев Б.М.. Электронный парамагнитный резонанс. М.: ГРФМЛ, 1972. 672 с.
6. Аминов Л.К., Малкин Б.З. Динамика и кинетика электронных и спиновых возбуждений в парамагнитных кристаллах. Казань: Изд. Казанского университета, 2008. 216 с.
7. Ацаркин В.А. Динамическая поляризация ядер. М.: Наука, 1980. 195 с.
8. Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. М., 1964. 354 с.
9. Блум К. Теория матрицы плотности и ее приложения. М.: Мир, 1983. 247 с.
10. Джеффрис К. Динамическая поляризация ядер. М.: Мир, 1965. 319 с.
11. Еремин М.В. Теория кристаллического поля в диэлектриках / Спектроскопия кристаллов. – Л.: Наука, 1989. – С. 30–44.
12. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М.: Мир, 1981. 448 с.
13. Кубо Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: ИЛ, 1962. С. 345–420.
14. Перлин Ю.Е., Цукерблат Б.С.. Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов. Кишинев: Штиинца, 1974. 368 с.
15. Уайт Р.М. Квантовая теория магнетизма. М.: Мир, 1972. 306 с.
16. Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах. М.: Мир, 1970. 402 с.
17. Тябликов С.В. Методы квантовой теории магнетизма. М.: Наука, 1965. 334 с.

Учебное издание

Малкин Борис Залманович
Байбеков Эдуард Ильдарович

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ПАРАМАГНЕТИЗМА