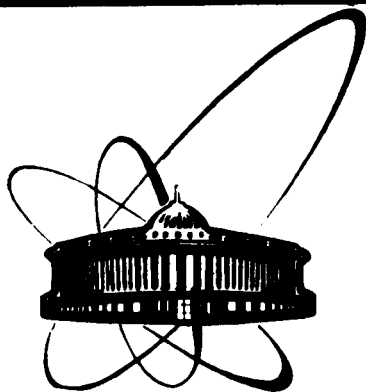


89-102



объединенный
институт
ядерных
исследований
дубна

X 38

P17-89-102

В.К.Хеннер¹, Е.К.Хеннер²

**СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ
ТЕПЛОВОГО СМЕШИВАНИЯ
ЯДЕРНОГО ЗЕЕМАНОВСКОГО
И ЭЛЕКТРОННОГО СПИН-СПИНОВОГО
РЕЗЕРВУАРОВ
ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

Направлено в журнал "Physica A"

-
- ¹ Пермский политехнический институт
² Пермский государственный педагогический институт

1989

1. Введение

Хорошо известно, какую важную роль играет прямой тепловой контакт между ядерным зеемановским резервуаром (ЯЗР) и электронным спин-спиновым резервуаром (ЭССР) в динамической поляризации ядер (ДПЯ) и ядерной релаксации [1,2]. В парамагнетике, содержащем пространственно-регулярную систему магнитных ядер и относительно небольшое (порядка $10^{-2} \div 10^{-4}$) количество парамагнитных примесей, в поле $H_0 = 10^3 \div 10^4$ Э ядерная зеемановская частота $\omega_I = \gamma_I H_0$ часто оказывается того же порядка, что и частота локального поля ω_L , обязанного спин-спиновым взаимодействиям примесей. Как впервые было указано в работе [3], такое совпадение обеспечивает быстрое установление равновесия между указанными подсистемами. Если ЭССР имеет в некоторый момент более низкую, чем ЯЗР, температуру, то в процессе смешивания может происходить возрастание ядерной поляризации.

Теоретическое рассмотрение этого процесса производилось в ряде работ [1 - 5]. Многие трудности связаны с необходимостью учета хаотического пространственного распределения парамагнитных центров и спиновой диффузии в процессе поддержания равновесия в ядерном зеемановском резервуаре. Значительные осложнения вносит обычно имеющее место т.н. неоднородное уширение линии ЭПР, дополняющее "однородное" уширение, обязанное диполь-дипольным взаимодействиям. Наконец, наиболее интересной для ДПЯ является ситуация низких температур подсистем, в том числе и ЭССР. Априори ясно, что охлаждение этого резервуара в процессе усиления ядерной поляризации приводит к замедлению установления равновесия между обсуждаемыми подсистемами, что может качественно изменить картину ДПЯ. Все отмеченные выше теоретические работы выполнены в высокотемпературном приближении (ВТП), и если их распространение на случай высокой ядерной поляризации не вызывает особых проблем, то учет охлаждения ЭССР достаточно сложен.

В настоящей работе статистический метод, позволивший ранее [6,7] построить теорию формы линии ЭПР и изучить термодинамику маг-

ниторазбавленных спиновых систем при низких температурах, используется для построения теории теплового смешивания указанных выше резервуаров. Мы ограничимся рассмотрением случая очень быстрой спиновой диффузии, когда ее скорость превышает как скорость спин-решеточной релаксации, так и скорость обсуждаемого процесса смешивания подсистем и в каждый момент времени локальные значения ядерной поляризации одинаковы (модель однородной поляризации [1]). В случае неоднородно-уширенной линии ЭПР также ограничимся случаем быстрой спектральной диффузии, когда в представляющем интерес диапазоне времен спиновые пакеты имеют одинаковую температуру. В конкретных расчетах принято, что $S = 1/2$, $I = 1/2$, образец имеет сферическую форму, распределение электронных спинов по образцу некоррелированное.

2. Основные уравнения

Гамильтониан рассматриваемой системы имеет вид

$$H = H_Z + H_I + H_{SS} = \omega_S S_z + \omega_I I_z + (H'_{SS} + H_A), \quad (1)$$

где ω_S , ω_I — зеемановские частоты электронов и ядер соответственно, H'_{SS} — секулярная часть электронного диполь-дипольного взаимодействия. Последнее слагаемое в (1) описывает неоднородное уширение линии ЭПР, обусловленное разбросом электронных g -факторов и называемое иногда неоднородным уширением I-го рода [2]:

$H_A = -\sum_i n_i \Delta_i S_z^i$, где Δ_i — сдвиг частоты электронного резонанса i -го спина (будем считать $\sum_i \Delta_i = 0$), n_i — число заполнения i -го узла электронной подрешетки: $n_i = 0$ или 1.

Хорошо установлен [1, 2] факт быстрого (за время порядка электронного T_2) объединения H'_{SS} и H_A в единый резервуар локальных полей H_{SS} , в силу чего в большом диапазоне времен в электронно-ядерной системе реализуется квазиравновесие в форме

$$\rho' = \exp(-\beta_Z H_Z - \beta_I H_I - \beta_{SS} H_{SS}) / \text{Sp} \exp(-\beta_Z H_Z - \beta_I H_I - \beta_{SS} H_{SS}). \quad (2)$$

Электронно-ядерное взаимодействие диполь-дипольного происхождения при $\omega_I \ll \omega_S$ имеет часть, дающую основной вклад в обсуждаемый процесс:

$$V = \sum_{i, \mu} n_i (F_{\mu}^i S_z^i I_{+}^{\mu} + F_{\mu}^{i*} S_z^i I_{-}^{\mu}), \quad F_{\mu}^i = -\frac{3}{4} \frac{\gamma_I \gamma_S}{r_{i\mu}^3} \sin 2\theta_{i\mu} e^{-i\varphi_{i\mu}}. \quad (3)$$

Здесь греческие индексы соответствуют местам расположения ядер, латинские - электронов.

Получим уравнения эволюции ядерной поляризации P_I и обратной температуры ЭССР β_{ss} при постоянном β_z . Метод неравновесного статистического оператора Зубарева [9] дает общую форму таких уравнений:

$$\frac{d}{dt} \langle H_I \rangle = (\beta_I - \beta_{ss}) \int_0^1 d\lambda \int_{-\infty}^0 dt e^{\lambda t} \langle K(t, \lambda) K \rangle, \quad (4)$$

$$\frac{d}{dt} \langle H_{ss} \rangle = - \frac{d}{dt} \langle H_I \rangle,$$

где

$$K = i[V, H_I], \quad K(t, \lambda) = \exp[\lambda(\beta_z H_z + \beta_I H_I + \beta_{ss} H_{ss})] \cdot \exp[i(H_z + H_I + H_{ss})t] \cdot K \cdot \exp[-\lambda(\beta_z H_z + \beta_I H_I + \beta_{ss} H_{ss})] \cdot \exp[-i(H_z + H_I + H_{ss})t].$$

После некоторых преобразований приведем (4) к форме, значительно более удобной для реальных расчетов:

$$\frac{dP_I}{dt} = - \frac{\pi}{2} \frac{\omega_I^2(1 - \beta_I^2)}{c_I} [\operatorname{sh} \beta_{ss} \omega_I + (1 + \operatorname{ch} \beta_{ss} \omega_I) P_I] \cdot \Phi(\omega_I), \quad (5)$$

$$\frac{d\beta_{ss}}{dt} = - \pi \frac{\omega_I}{c_{ss}} [\operatorname{sh} \beta_{ss} \omega_I + (1 + \operatorname{ch} \beta_{ss} \omega_I) P_I] \cdot \Phi(\omega_I),$$

где

$$\begin{aligned} \Phi(\omega) &= \sum_{j,k} \Phi_{jk}(\omega), \\ \Phi_{jk}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \langle \langle n_j n_k \sum_{\mu} F_{\mu}^{j*} F_{\mu}^k \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle S_z^j(t) S_z^k \rangle_q \rangle_c \rangle_{\Delta}, \quad (6) \\ S_z^j(t) &= \exp(iH_{ss}t) \cdot S_z^j \cdot \exp(-iH_{ss}t). \end{aligned}$$

$\Phi_{jk}(\omega)$ - спектральная плотность корреляционной функции z -компонент электронных спинов. Термодинамическое среднее $\langle \dots \rangle_q$ в (6) соответствует матрице плотности (2), $\langle \dots \rangle_c$ означает конфигурационное усреднение по распределению электронов по узлам решетки, $\langle \dots \rangle_{\Delta}$ - усреднение по сдвигам частот Δ_i , обуславливающих неоднородное уширение. c_I, c_{ss} - теплоемкости подсистем, опре-

деляемые традиционным в теории магнитного резонанса способом:

$$C_I = - \frac{\partial \langle H_I \rangle_4}{\partial \beta_I}, \quad C_{SS} = - \frac{\partial \langle \langle H_{SS} \rangle_4 \rangle_c}{\partial \beta_{SS}},$$

$$P_I = - \hbar \frac{\beta_I \omega_I}{2} \quad - \text{ ядерная поляризация.}$$

Уравнения (5) формально справедливы при произвольных значениях температур подсистем. При высоких температурах, когда в (2) можно ограничиться членами, линейными по β_{SS}, β_I , уравнения (5) становятся линейными. Отметим, что термин ВП в данной работе не затрагивает электронную зеемановскую систему.

3. Статистический расчет спектральной плотности корреляционной функции \mathbf{z} - компонент спинов

Входящая в уравнения (5) корреляционная функция $\langle S_2^j(t) S_2^k \rangle$ и ее спектральная плотность представляют интерес не только в данной задаче. Наряду с функцией $\langle S_+(t) S_- \rangle$ обсуждаемая функция входит в тот небольшой набор корреляторов, которые фактически определяют все свойства многочастичных спиновых систем и представляют интерес в теории магнитного резонанса.

Расчет функции $\Phi(\omega)$ представляет большие трудности даже в ВП. Подобно функции формы линии магнитного резонанса, эта функция не поддается прямому вычислению. В работах по теории теплового смешивания в ВП использовались оценки $\Phi(\omega)$ по соотношению ее 2-го и 4-го моментов, малоубедительные особенно при наличии неоднородного уширения [1,2,10,11]. Как показано ранее [6,7,8], для магниторазбавленных систем временные корреляционные функции и их спектральные плотности могут быть найдены в рамках статистической теории, использующей метод концентрационного разложения как в ВП, так и при низких температурах. Поэтому имеет смысл, вычислив $\Phi(\omega)$ указанным методом, проанализировать вначале более простую высокотемпературную ситуацию как при отсутствии, так и при наличии неоднородного уширения, а затем перейти к рассмотрению более сложного низкотемпературного случая.

Из возможных вариантов метода концентрационного разложения используем метод функции памяти, развитый в [12] для вычисления функции формы линии в ВП, распространив его и на низкотемпературный случай.

А. Высокотемпературное приближение

В главном порядке по концентрации электронных спинов $\xi = N_S/N_I$ (N_S и N_I - число электронных и ядерных спинов соответственно) в (6) дают вклад лишь слагаемые с $j=k$. Поскольку $n_j^2 = n_j$, получаем

$$\Phi(\omega) = \sum_j \Phi_j(\omega), \quad \Phi_j(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \Phi_j(t), \quad (7)$$

$$\Phi_j(t) = F_j^2 \langle \langle n_j \langle S_z^j(t) S_z^j \rangle_q \rangle_\Delta \rangle, \quad F_j^2 = \sum_{\mu} F_{j\mu}^{j*} F_{j\mu}^j.$$

"Незеемановскую" часть электронного гамильтониана, обеспечивающего временную эволюцию $\Phi(t)$, запишем в виде

$$H_{SS} = \frac{1}{2} \sum_{km} n_k n_m \hat{A}_{km} - \sum_k n_k \Delta_k S_z^k,$$

где \hat{A}_{km} - секулярная часть гамильтониана двухспинового диполь-дипольного взаимодействия. Разлагая $\Phi_j(t)$ по числам заполнения (описание метода см. в [12], [6-7]) и производя конфигурационное усреднение, получим в главном порядке по ξ в случае ВП:

$$\Phi_j(t) = \frac{1}{4} \xi F_j^2 \left[1 + \frac{1}{4} \xi (1 - p_S^2) \sum_k \left\langle \frac{a_{jk}^2}{a_{jk}^2 + d_{jk}^2} \left(\cos \sqrt{a_{jk}^2 + d_{jk}^2} \frac{t}{2} - 1 \right) \right\rangle_{\Delta_k} \right], \quad (8)$$

где $p_S = -\Delta k \frac{\beta_S \omega_S}{2}$ - электронная поляризация,

$$a_{jk} = \frac{\gamma_S^2 \hbar}{2 \epsilon_{jk}} (1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}), \quad d_{jk} = 2(\Delta_j - \Delta_k).$$

Подчеркнем, что суммы берутся по всем узлам, в которых могут быть электроны, т.е. по регулярной решетке.

Выражение (8) не может быть непосредственно использовано для расчета $\Phi_j(\omega)$. Требуется таким образом перестроить ряд, соответствующий концентрационному разложению, чтобы с его помощью можно было получить правильную длинновременную асимптотику $\Phi_j(t)$ (или, что предпочтительнее, непосредственно $\Phi_j(\omega)$). Введем функцию памяти $K_j(t)$ согласно уравнению

$$\frac{d\tilde{\Phi}_j(t)}{dt} = - \int_0^t K_j(t-t') \tilde{\Phi}_j(t') dt', \quad \tilde{\Phi}_j(t) = \frac{\Phi_j(t)}{\Phi_j(0)}. \quad (9)$$

Сопоставление концентрационных разложений для преобразований Лапласа функций $\tilde{\Phi}_j(t)$ и $K_j(t)$ позволяет непосредственно найти $\Phi_j(\omega)$ [12]. Если

$$\tilde{\Phi}_j(\lambda) = \int_0^\infty \tilde{\Phi}_j(t) e^{-\lambda t} dt, \quad K_j(\lambda) = \int_0^\infty K_j(t) e^{-\lambda t} dt,$$

$$\text{то } K_j(\lambda) = [\tilde{\Phi}_j(\lambda)]^{-1} - \lambda, \text{ и}$$

$$\Phi_j(\omega) = \frac{1}{4\pi} g F_j^2 \frac{R_j(\omega)}{R_j^2(\omega) + [\omega + \gamma_j(\omega)]^2}, \quad (10)$$

$$\text{где } R_j(\omega) = \operatorname{Re} K_j(\lambda = \varepsilon - i\omega), \quad \gamma_j(\omega) = \operatorname{Im} K_j(\lambda = \varepsilon - i\omega).$$

Используя (8), в главном порядке концентрационного разложения $K_j(\lambda)$ находим:

$$K_j(\lambda) = \frac{1}{4} g (1 - p_s^2) \lambda \sum_k \left\langle \frac{a_{jk}^2}{4\lambda^2 + a_{jk}^2 + d_{jk}^2} \right\rangle_{\Delta_k}. \quad (11)$$

Рассмотрим два случая.

а) Отсутствие неоднородного уширения

В этом случае

$$K_j(\lambda) = \frac{1}{4} g (1 - p_s^2) \sum_k \frac{\lambda a_{jk}^2}{4\lambda^2 + a_{jk}^2}. \quad (12)$$

Переходя от суммирования по "к" к интегрированию (т.е. к приближению сплошной среды) и положив в конце вычислений $\varepsilon = 0$, получим

$$R = \frac{1}{12} (1 - p_s^2) D, \quad D = \frac{2\pi^2}{3\sqrt{3}} C \chi_s^2 h, \quad \gamma = 0, \quad (13)$$

где D - полуширина линии магнитного резонанса в системе с малой концентрацией спинов [6]. При получении (13) считалось, что об-

разец сферичен и все узлы кристаллографически эквивалентны; при этом $K_j(\lambda)$ не зависит от индекса j . Величина D пропорциональна объемной концентрации спинов C ; для магниторазбавленных систем D существенно меньше величины локального поля ω_L , пропорциональной $C^{1/2}$ [1]. Поскольку условием хорошего теплового контакта ЯЗР и ЭССР является $\omega_I \approx \omega_L$, то при его изучении обычно выбирают $\omega_I \gg D$ (чаще $\omega_I \gg D$).

б) Наличие неоднородного уширения

Допустим, что распределение неоднородных полей описывается функцией $f(\Delta)$ ($\int_{-\infty}^{\infty} f(\Delta) d\Delta = 1$) и что это распределение не коррелирует с распределением спинов по узлам решетки. При выполнении усреднения $\langle \dots \rangle_{\Delta}$ есть две возможности. Первая: ограничиться в (8) и (II) усреднением по Δ_k и представить (переходя от суммирования к интегрированию)

$$\Phi(\omega) = \frac{1}{4\pi} N_s F^2 \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \frac{R(\omega, x)}{R^2(\omega, x) + [\omega + \gamma(\omega, x)]^2} dx, \quad (I4)$$

где

$$R(\omega, x) = \frac{1}{12}(1-p_s^2)D|\omega| \int_{|y-x|<\omega} \frac{f(y)}{\sqrt{\omega^2 - (y-x)^2}} dy, \quad (I5)$$

$$\gamma(\omega, x) = -\frac{1}{12}(1-p_s^2)D\omega \int_{|y-x|>\omega} \frac{f(y)}{\sqrt{(y-x)^2 - \omega^2}} dy.$$

Вторая возможность - усреднить в (8), (II) последовательно по Δ_k и Δ_j и представить

$$\Phi(\omega) = \frac{1}{4\pi} N_s F^2 \frac{R(\omega)}{R^2(\omega) + [\omega + \gamma(\omega)]^2}, \quad (I6)$$

где

$$R(\omega) = \frac{1}{12}(1-p_s^2)D|\omega| \iint_{|y-x|<\omega} \frac{f(x)f(y)dx dy}{\sqrt{\omega^2 - (y-x)^2}}, \quad (I7)$$

$$\gamma(\omega) = -\frac{1}{12}(1-p_s^2)D\omega \iint_{|y-x|>\omega} \frac{f(x)f(y)dx dy}{\sqrt{(y-x)^2 - \omega^2}}.$$

В формулах (I4), (I6) $F^2 = \frac{1}{N_s} f \sum_j F_j^2$.

В [12] при расчете формы линии ЭПР наличие в каждом порядке концентрационного разложения аддитивного сдвига частоты сделало более приемлемым первый путь. В нашей задаче такой сдвиг отсутствует, и оба пути в принципе равноправны.

Рассмотрим простейшую модель $\xi(\Delta)$: прямоугольное распределение, когда $\xi(\Delta) = 1/2\sigma$ при $|\Delta| < \sigma$ и $\xi(\Delta) = 0$ при $|\Delta| > \sigma$. Интегралы, входящие в (17), достаточно просто вычисляются:

$$R(\omega) = \frac{1}{12} D(1 - \beta_s^2) \mathcal{J}_n\left(\frac{|\omega|}{2\sigma}\right), \quad \mathcal{J}(\omega) = -\frac{1}{12} D(1 - \beta_s^2) \Psi_n\left(\frac{\omega}{2\sigma}\right), \quad (18)$$

где

$$\mathcal{J}_n(\alpha) = \begin{cases} \alpha(\pi - 2\alpha), & \alpha \leq 1 \\ 2\alpha(\arcsin \frac{1}{\alpha} + \sqrt{\alpha^2 - 1} - \alpha), & \alpha \geq 1 \end{cases} \quad (19)$$

$$\Psi_n(\alpha) = \begin{cases} \alpha \left[\ln \frac{1 + \sqrt{1 - \alpha^2}}{1 - \sqrt{1 - \alpha^2}} - 2\sqrt{1 - \alpha^2} \right], & \alpha \leq 1 \\ 0, & \alpha \geq 1. \end{cases}$$

Реально наблюдаемые распределения локальных неоднородных полей часто близки к гауссовому [1, 2]: $\xi(\Delta) = \exp(-\Delta^2/2\sigma^2)/\sqrt{2\pi}\sigma$. При этом формулы (17) приводятся к виду (18), где вместо $\mathcal{J}_n(\alpha)$, $\Psi_n(\alpha)$ фигурируют

$$\mathcal{J}_r(\alpha) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \alpha \int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} \exp(-\alpha^2 x^2),$$

$$\Psi_r(\alpha) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \alpha \int_1^\infty \frac{dx}{\sqrt{x^2-1}} \exp(-\alpha^2 x^2). \quad (20)$$

Значения \mathcal{J}_n и \mathcal{J}_r , Ψ_n и Ψ_r при одинаковых α , разумеется, различны, но высоко- и низкочастотные асимптотики их очень близки: при $\alpha = |\omega|/2\sigma \ll 1$

$$\mathcal{J}_n(\alpha) \approx \pi\alpha, \quad \mathcal{J}_r(\alpha) \approx \sqrt{\pi}\alpha,$$

$$\Psi_n(\alpha) \approx -2\alpha \ln \alpha, \quad \Psi_r(\alpha) \approx -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \alpha \ln \alpha;$$

при $\alpha = |\omega|/2\sigma \gg 1$

$$\mathfrak{F}_n(\alpha) \approx 1, \mathfrak{F}_r(\alpha) \approx 1, \Psi_n(\alpha) \approx 0, \Psi_r(\alpha) \approx -\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \exp(-\alpha^2).$$

Численный расчет, произведенный по формулам (14), (15), с одной стороны, и по формулам (16), (18), (19), (20) с другой, показывает практическое совпадение значений $\Phi(\omega)$ во всем диапазоне частот при различных соотношениях σ и D как для прямоугольного, так и для гауссова распределений, т.е. оба способа усреднения по неоднородным полям практически эквивалентны.

Таким образом, функция $\Phi(\omega)$ имеет достаточно сложную форму, зависящую от распределения локальных полей. Высокочастотные крылья $\Phi(\omega)$ при $|\omega| \gg \sigma$, однако, всегда лоренцевы. Отметим, что используемый нами вариант метода концентрационного разложения не позволяет реалистически передать функцию $\Phi(\omega)$ в области очень низких частот $|\omega| \ll D$, т.к. при очень больших временах функция $\Phi(t)$, описывающая процесс диффузионного типа, заведомо неэкспоненциальна [13]. Трудности с передачей низкочастотной части присущи и известным статистическим теориям формы линии магнитного резонанса. В задаче теплового смешивания ЯЗР и ЭССР низкочастотная часть $\Phi(\omega)$ практического интереса не представляет.

В заключение этого раздела приведем выражение для $\Phi(\omega)$ с использованием функций \mathfrak{F} и Ψ :

$$\Phi(\omega) = \frac{3 N_s F^2}{\pi(1-\beta^2)D} \cdot \frac{\mathfrak{F}(\frac{\omega}{2\sigma})}{\mathfrak{F}^2(\frac{\omega}{2\sigma}) + \left[\frac{24}{1-\beta^2} \frac{\sigma}{D} \frac{\omega}{2\sigma} - \Psi(\frac{\omega}{2\sigma}) \right]^2} \quad (21)$$

Поведение функций \mathfrak{F} и Ψ иллюстрирует рис. I.

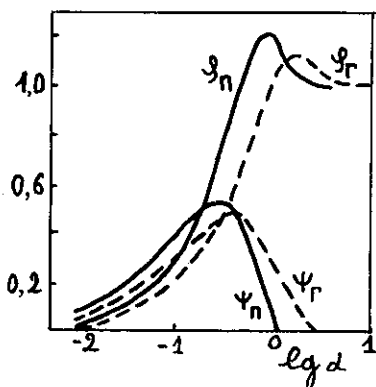


Рис. I.

Функции $\mathfrak{F}(\alpha)$, $\Psi(\alpha)$ для прямоугольного (сплошные кривые) и гауссова (пунктирные кривые) распределений неоднородных локальных полей.

Б. Низкие температуры

Перейдем к более сложному случаю низких температур. При осуществлении ДПМ методом динамического охлаждения путем накачки СВЧ-полем крыла линии ЭПР охлаждают ЭССР, перенося частично упорядоченность спинов во внешнем поле в их упорядоченность в локальных полях, а затем контакт ЭССР и ЯЗР ведет к возрастанию ядерной поляризации. В ходе процесса динамического охлаждения есть все основания ожидать выхода ЭССР за пределы ВТП. Для магниторазбавленной системы ВТП ограничено условием $|\beta_{ss}| \frac{k_{ss}^2}{\beta^3} \ll 1$, где β - кратчайшее расстояние между спинами, входящими в ЭССР ("радиус обрезания" ЭССР); по порядку величины β - кратчайшее расстояние между узлами решетки. Указанное условие является очень жестким, т.к. при малой концентрации электронных спинов характерной энергией является не $\gamma_{ss}^2 \hbar / \beta^3 \approx E_{ss} \cos$, а энергия взаимодействия спинов на среднем расстоянии $E \approx 3 E_{ss} \cos$. Метод концентрационного разложения, примененный в [6-8] к исследованию динамических и термодинамических свойств спиновых систем, позволяет продвинуться в область температур, для которой выполняется значительно более мягкое условие $|\beta_{ss} E| \ll 1$ (область $E < |\beta_{ss}^{-1}| < E_{ss} \cos$ мы называем в данной работе низкотемпературной). Насколько нам известно, в этом случае расчеты обсуждаемого коррелятора и оценки скорости смешивания ЯЗР и ЭССР ранее не делались.

Поскольку в общем случае формулы типа (8), (II) слишком громоздки, ограничимся лишь двумя предельными случаями: отсутствие неоднородного уширения и сильное неоднородное уширение, много больше однородного. Выражение для $\Phi_j(\omega)$ имеет в методе функций памяти вид (10) независимо от значений температур подсистем (вне ВТП они входят в R_j , γ_j).

а) Отсутствие неоднородного уширения

Имеем формулу, аналогичную (II):

$$K_j(\lambda) = \frac{1}{4} \beta_{ss} (1 - \beta_{ss}^2) \lambda \sum_k \frac{a_{jk}^2}{4\lambda^2 + a_{jk}^2} \frac{(1 + \tau_{jk}^2)(1 + \tau_{jk})}{1 - \tau_{jk} + 2\tau_{jk}^2 - \beta_{ss}^2 \tau_{jk}(2 - \tau_{jk} + \tau_{jk}^2)}, \quad (22)$$

где $\tau_{jk} = \hbar \frac{1}{8} \beta_{ss} a_{jk}$. Переходя от суммирования к интегрированию, в интеграле, определяющем мнимую часть функции памяти, получим бесконечное (счетное) число полюсов, приводящее к очень сложному и неудобному в обращении выражению для $\gamma_j(\omega)$. При $\omega \gg D$ выполняется, однако, соотношение $|\gamma_j(\omega)| \ll \omega$, а при $\omega \lesssim D$

$$J_j(\omega) \approx (\beta_{ss} D) \cdot \omega \cdot G_j,$$

где G_j не зависит от ω и по величине порядка единицы. Т.к. $D \approx \bar{E}$, а $|\beta_{ss} \bar{E}| \ll 1$, то можно сделать вывод, что $|J_j(\omega)| \ll \omega$ для всех значений частоты, и

$$\Phi_j(\omega) = \frac{1}{4\pi} F_j^2 \frac{R_j(\omega)}{R_j^2(\omega) + \omega^2}. \quad (23)$$

Для $R_j(\omega)$ получаем (как и в ВП, $R_j(\omega)$ в отсутствие неоднородного уширения не зависит от j):

$$R(\omega) = \frac{1}{12} D(1 - p_s^2) \chi(p_s, \beta_{ss} \omega), \quad (24)$$

$$\chi(p_s, \beta_{ss} \omega) = \frac{(1 + \tau^2) [1 + 3\tau^2 + p_s^2 \tau^2 (3 + \tau^2)]}{(1 + 2\tau^2 + p_s^2 \tau^2)^2 - \tau^2 (1 + 2p_s^2 + p_s^2 \tau^2)^2}, \quad \tau = \text{th} \frac{\beta_{ss} \omega}{4}.$$

Формулы (23), (24) описывают нелоренцеву функцию, форма которой зависит от температуры ЭССР. На малых частотах, при $\tau^2 \ll 1$, $R \approx (1 - p_s^2) D / 12$, на высоких, при $\tau^2 \approx 1$, $R \approx D / 12$ - т.е. в обоих случаях R не зависит от ω и имеет лоренцевы асимптотики, принадлежащие, однако, разным лоренцианам. Поскольку $\beta_{ss} \omega = (\beta_{ss} D) \cdot \frac{\omega}{D}$, а метод применим при $|\beta_{ss} D| \ll 1$, то первая асимптотика справедлива при $\omega \leq D$, а вторая - при $\omega/D \gg |\beta_{ss} D|^{-1}$, т.е. лишь на очень высоких частотах.

б) Сильное неоднородное уширение

Общее рассмотрение в этом случае весьма сложно. Ограничимся лишь ситуацией, когда $|a_{jk}| \ll |d_{jk}|$, $|\beta_{ss} a_{jk}| \ll 1$ - т.е. низкотемпературна лишь "неоднородная" часть подсистемы H_{ss} . В этом случае $\Phi(\omega)$ определяется либо формулой (I4), где, однако, вместо (I5) имеем

$$R(\omega, x) = \frac{1}{12} \frac{(1 - p_s^2) D |\omega|}{1 + p_s \text{th} \frac{\beta_{ss} x}{2}} \int_{|y-x| < \omega} \frac{f(y) \cdot (1 - \text{th} \frac{\beta_{ss} x}{2} \text{th} \frac{\beta_{ss} y}{2}) dy}{\sqrt{\omega^2 - (y-x)^2} (1 + p_s \text{th} \frac{\beta_{ss} y}{2})}, \quad (25)$$

$$J(\omega, x) = -\frac{1}{12} \frac{(1 - p_s^2) D \omega}{1 + p_s \text{th} \frac{\beta_{ss} x}{2}} \int_{|y-x| > \omega} \frac{f(y) (1 - \text{th} \frac{\beta_{ss} x}{2} \text{th} \frac{\beta_{ss} y}{2}) dy}{\sqrt{(y-x)^2 - \omega^2} (1 + p_s \text{th} \frac{\beta_{ss} y}{2})},$$

либо формулой (16), где

$$R(\omega) = \frac{1}{12}(1-p_s^2)D|\omega| \iint_{|y-x| < \omega} \frac{f(x)f(y)(1 - \tanh \frac{\beta_{ss} x}{2} \tanh \frac{\beta_{ss} y}{2})}{\sqrt{\omega^2 - (y-x)^2} (1 + p_s \tanh \frac{\beta_{ss} x}{2})(1 + p_s \tanh \frac{\beta_{ss} y}{2})} dx dy, \quad (26)$$

$$J(\omega) = -\frac{1}{12}(1-p_s^2)D\omega \iint_{|y-x| > \omega} \frac{f(x)f(y)(1 - \tanh \frac{\beta_{ss} x}{2} \tanh \frac{\beta_{ss} y}{2})}{\sqrt{(y-x)^2 - \omega^2} (1 + p_s \tanh \frac{\beta_{ss} x}{2})(1 + p_s \tanh \frac{\beta_{ss} y}{2})} dx dy.$$

4. Теплоемкости

Рассмотрим входящие в уравнения (5) теплоемкости подсистем в обсуждаемой температурной области. Теплоемкость ЯЗР имеет простой вид при любых значениях поляризации ($J=1/2$):

$$C_I = N_I \left(\frac{\omega_I}{2} \right)^2 (1 - p_I^2). \quad (27)$$

Теплоемкость ЭССР содержит, вообще говоря, однородный и неоднородный вклады. Первый из них, обусловленный диполь-дипольными взаимодействиями, при низких температурах в главном порядке концентрационного разложения можно найти из полученной в [7] формулы для дипольной энергии:

$$C_{ss} = \frac{\sqrt{3}}{4\pi} N_s \frac{D}{\beta_{ss}} \int_0^1 dy (1-3y^2) \frac{(1-p_s^2)(1+\mu)^{3/2} - (1+p_s^2)(1-\mu)^{3/2}}{(1-p_s^2)(1+\mu)^{1/2} + (1+p_s^2)(1-\mu)^{3/2}}, \quad (28)$$

где $\mu = \tanh[\beta_{ss} \chi_s^2 k(1-3y^2)/4p^3]$. Высоко- и низкотемпературные асимптотики при $|\beta_{ss}| \ll (\chi_s^2 k/p^3)^{-1}$ и $(\chi_s^2 k/p^3)^{-1} \ll |\beta_{ss}| \ll D^{-1}$ имеют, соответственно, вид

$$C_{ss}^{BTP} = \frac{\sqrt{3}}{16\pi} N_s D \frac{\chi_s^2 k}{p^3} (1-p_s^2)(3+2p_s^2), \quad C_{ss}^{HTP} = N_s \frac{D}{2\pi |\beta_{ss}|}. \quad (29)$$

Как уже отмечалось в [6], между C_{ss}^{BTP} и C_{ss}^{HTP} есть качественная разница: если C_{ss}^{BTP} определяется, в основном, взаимодействиями на малых, то C_{ss}^{HTP} - на средних расстояниях между спинами. Отметим также, что C_{ss}^{BTP} для магниторазбавленной системы с малой концент-

рацией спинов отличается от аналогичного выражения для регулярной системы (его легко получить из приведенной в [2] формулы для дипольной энергии) не только множителем \mathcal{F} , но и другой зависимостью от p_s (множитель $3+2p_s^2$ в (29) для регулярной системы заменяется на $3-2p_s^2$).

При наличии неоднородного уширения есть еще один вклад в теплоемкость:

$$C_{ss}^{н.г.} = \frac{N_s}{4}(1-p_s^2) \int d\Delta \Delta^2 \frac{1 - \Delta^2 \frac{\beta_{ss} \Delta}{2}}{(1 - p_s \Delta \frac{\beta_{ss} \Delta}{2})^2} \mathcal{F}(\Delta). \quad (30)$$

В ВП $C_{ss}^{н.г.} = \frac{N_s}{4}(1-p_s^2) M_2^{н.г.}$, где $M_2^{н.г.}$ - второй момент функции распределения локальных полей.

Хотя однородный вклад в C_{ss} квадратичен, а неоднородный - линейен по концентрации электронных спинов, при сильном неоднородном уширении они могут быть сопоставимы.

5. Тепловое смешивание подсистем

Возможны два режима эволюции ядерной подсистемы в процессе смешивания с ЭССР [1]: эволюция ЭЗР к ЭССР при эффективном термостатировании последнего решеткой, т.е. неизменном β_{ss} , и "свободное смешивание" в отсутствие такого термостатирования. Скорость первого процесса обозначим W_{ISS} , второго - W .

А. Высокотемпературное приближение

Для анализа ВП удобнее перейти от уравнений (5) к уравнениям для обратных температур:

$$\frac{d\beta_I}{dt} = \frac{4\pi}{N_I} \Phi(\omega_I)(\beta_{ss} - \beta_I), \quad \frac{d\beta_{ss}}{dt} = -\frac{C_I}{C_{ss}} \frac{d\beta_I}{dt}. \quad (31)$$

Теплоемкости в ВП не зависят от температур подсистем, и скорости смешивания имеют значения

$$W_{ISS} = \frac{4\pi}{N_I} \Phi(\omega_I), \quad W = \left(1 + \frac{C_I}{C_{ss}}\right) W_{ISS}. \quad (32)$$

а) Отсутствие неоднородного уширения
Используя (10), (13), получим

$$W_{ISS} = \frac{1}{12} (1 - p_s^2) \frac{N_s}{N_I} F^2 \frac{D}{D^2 + \omega_I^2} \quad (33)$$

Выражение (33) совпадает с полученным по методу моментов [2] с точностью до числового множителя порядка единицы, что естественно, т.к. в [2] было принято допущение о лоренцевой форме $\Phi(\omega)$, подтвердившееся в статистическом расчете. Используя выражение (29) для $C_{ss}^{BП}$, для скорости W (с учетом того, что в ВП $p_I \ll 1$) найдем

$$W = \frac{\pi}{3\sqrt{3}} \frac{1}{3 + 2p_s^2} \frac{F^2}{(\gamma_s^2 \hbar / p^3)} \frac{\omega_I^2}{D^2 + \omega_I^2} \quad (34)$$

Т.к. $W_{ISS}/W \approx C_{ss}/C_p$ то обычно $W_{ISS} \ll W$, поскольку C_{ss} квадратична по концентрации электронных спинов. Скорость W мало зависит от концентрации электронных спинов и от p_s . Эта скорость при $\omega_I \gg D$ также не зависит от величины внешнего поля, в отличие от зависимости $1/H_s^2$ для W_{ISS} .

б) Наличие неоднородного уширения

Значение $\Phi(\omega_I)$ получаем из выражения (21). При сильном неоднородном уширении, когда $\sigma \gg D$, получим, считая $\omega_I \gg D$:

$$\Phi(\omega_I) = \frac{N_s}{48\pi} \frac{F^2 D}{\omega_I^2} \vartheta\left(\frac{\omega_I}{2\sigma}\right) (1 - p_s^2). \quad (35)$$

Отсюда

$$W_{ISS}^{н.у.} = \frac{1}{12} \frac{F^2 D}{\omega_I^2} \vartheta\left(\frac{\omega_I}{2\sigma}\right) (1 - p_s^2). \quad (36)$$

Используя формулы (29) и (30) для "однородного" и "неоднородного" вклада в теплоемкости, получим

$$W^{н.у.} = \frac{1}{12} F^2 D \frac{1 - p_I^2}{M_2^{н.у.} + \frac{\sqrt{3}}{4\pi} D (\gamma_s^2 \hbar / p^3) (3 + 2p_s^2)} \vartheta\left(\frac{\omega_I}{2\sigma}\right). \quad (37)$$

Сравним скорости смешивания (36) и (37) с соответствующими скоростями в случае отсутствия неоднородного уширения. Имеем

$$W_{ISS}^{н.г.} / W_{ISS} \approx \mathcal{J}\left(\frac{\omega_I}{2\sigma}\right). \quad (38)$$

При доминировании в теплоемкости C_{SS} "неоднородного" либо "однородного" вкладов получим, соответственно,

$$W^{н.г.} / W \approx \frac{1}{\mathcal{J}} \frac{D^2}{M_2^{н.г.}} \mathcal{J}\left(\frac{\omega_I}{2\sigma}\right), \quad M_2^{н.г.} \gg \frac{D^2}{\mathcal{J}}; \quad (39)$$

$$W^{н.г.} / W \approx \mathcal{J}\left(\frac{\omega_I}{2\sigma}\right), \quad M_1^{н.г.} \ll \frac{D^2}{\mathcal{J}}. \quad (40)$$

Зависимость от величины неоднородного уширения, предсказываемая формулами (39), (40), полностью определяется функцией $\mathcal{J}\left(\frac{\omega_I}{2\sigma}\right)$; в случае (39) есть дополнительная зависимость через $M_2^{н.г.}$ (для гауссова распределения $M_2^{н.г.} = \sigma^2$). Таким образом, при $\omega_I \ll \sigma$ во всех случаях скорости смешивания при наличии сильного неоднородного уширения меньше, чем при его отсутствии; с ростом ω_I / σ эти скорости растут, достигают максимума при $\omega_I / \sigma \approx 1$, что физически ясно, т.к. в случае сильного неоднородного уширения локальное поле определяется именно величиной σ . При дальнейшем росте отношения ω_I / σ скорости смешивания снижаются и в случаях (39), (40) перестают зависеть от этого отношения.

Вопрос о зависимости скорости смешивания ЯЗР и ЭССР от величины неоднородного уширения был предметом обсуждения в ряде работ. Оценки, выполненные методом моментов [14, 15], предсказывали, что W_{ISS} практически не зависит от величины неоднородного уширения. Экспериментальная проверка [10] не подтвердила этого заключения, после чего в работе [11] оценка по методу моментов была модифицирована: при вычислении второго момента из диполь-дипольного взаимодействия были исключены (как несекулярные) флип-флоповые члены, связывающие различные спиновые пакеты. Нам представляется, что в случае быстрой спектральной диффузии в пределах неоднородно-уширенной линии ЭПР, когда квазиравновесие (2) устанавливается за более короткое время, нежели, в частности, время смешивания ЯЗР и ЭССР, нет необходимости в выделении спиновых пакетов и соответствующей модификации взаимодействия; вероятно, некорректные результаты связаны в этом случае с самим методом моментов. Случай медленной спектральной диффузии требует отдельного рассмотрения.

Е. Низкие температуры

а) Отсутствие неоднородного уширения

В этом случае эволюция описывается уравнениями (5), в которых используются выражения (23), (24) для $\Phi(\omega)$ (с учетом того, что $\Phi(\omega_I) \approx N_S F^2 R(\omega_I) / 4\omega_I^2 \pi$ т.к. $R(\omega_I)$, $\gamma(\omega_I) \ll \omega_I$ как для однородного, так и для неоднородного уширения) и (27), (28) для теплоемкостей. Вводя безразмерные переменные $y = \beta_{ss} D$, $\tilde{t} = F^2 D t / 24 \omega_I^2$, получим

$$\frac{d p_I}{d \tilde{t}} = -\frac{s}{2}(1-p_s^2) [\operatorname{Sh} y + (1 + \operatorname{Ch} y) p_I] \cdot \chi(p_s, y), \quad (41)$$

$$\frac{d y}{d \tilde{t}} = -\frac{\pi \alpha (1-p_s^2)}{I(y, p_s, s, \alpha)} y [\operatorname{Sh} y + (1 + \operatorname{Ch} y) p_I] \cdot \chi(p_s, y),$$

где

$$I(y, p_s, s, \alpha) = -\frac{\sqrt{3}}{2} \int_0^1 du (1-3u^2) \frac{(1+p_s^2)(1-\mu)^{3/2} - (1-p_s^2)(1+\mu)^{3/2}}{(1+p_s^2)(1-\mu)^{3/2} + (1-p_s^2)(1+\mu)^{1/2}}, \quad (42)$$

$$\mu = \operatorname{th} \left[\frac{3\sqrt{3}}{8\pi^2} \frac{|y|}{\alpha s} (1-3u^2) \right], \quad \alpha = \frac{\omega_I}{D},$$

$\chi(p_s, y)$ определяется выражением (24), в котором $\tau = \operatorname{th} \frac{y}{4}$.
Для скорости W_{ISS} (при $y = \operatorname{const}$) из (41) получим

$$W_{ISS} = \frac{s}{24} (1-p_s^2) \frac{F^2 D}{\omega_I^2} (1 + \operatorname{Ch} y) \chi(p_s, \alpha y), \quad (43)$$

что отличается от соответствующего выражения в ВП (33) в

$$\frac{1}{2} (1 + \operatorname{Ch} y) \chi(p_s, y) \left(1 + \frac{D^2}{\omega_I^2} \right) \text{ раз.}$$

Решение нелинейной системы уравнений (41), кроме трех параметров s , p_s , α , зависит и от выбора начальных условий $p_I^{(0)}$, $y^{(0)}$. Мы рассмотрим два типа возможных начальных условий. В первом к моменту $\tilde{t} = 0$ ЭССР динамически охлажден и значение $y^{(0)}$ достаточно велико, но ядерная поляризация еще мала, практически $p_I^{(0)} \approx 0$. При тепловом контакте происходит передача упорядочения

из ЭССР в ЯЗР, однако при малом отношении C_{ss}/C_I сколько-нибудь заметного возрастания $|p_I|$ не происходит. Сам же ЭССР нагревается и значения $y(t)$ в процессе эволюции попадают в область высоких температур, где решения уравнений (41) выходят на экспоненциальный режим, характеризующийся скоростью смешивания (34). Второй тип начальных условий соответствует высокой начальной ядерной поляризации, что из-за большой теплоемкости ЯЗР приводит к увеличению $|p_I|$, при этом $|p_I|$ заметно не снижается.

Две расчетные кривые, иллюстрирующие сказанное, показаны на рис.2. Более детально результаты численных расчетов и их сравнение с экспериментом будут приведены в следующей работе. Пока только заметим, что увеличение параметров ξ, α приводит к ускорению эволюции $\beta_{ss}(t)$, тогда как зависимость $\beta_{ss}(t)$ от p_s незначительна (как и в случае ВТП, где W слабо зависит от p_s).

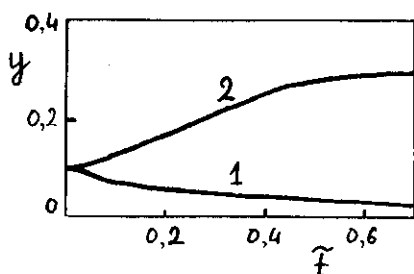


Рис.2.

Временная эволюция $y = \beta_{ss} \cdot D$ (численное решение уравнений (41)),
 $\xi = 5 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 10$, $p_s = 0,99$,
 1- $p_I^{(0)} = 0$, $p_I^\infty = -7,2 \cdot 10^{-6}$,
 $y_0^\infty = 1,4 \cdot 10^{-6}$, $\bar{W} = 1,4$
 2- $p_I^{(0)} = -0,9$, $p_I^\infty = -0,9$,
 $y_0^\infty = 0,29$, $\bar{W} = 18$.

б) Сильное неоднородное уширение

Как мы видели при вычислении корреляционной функции $\Phi(\omega)$ в ВТП, результат мало зависит от выбора плотности $\xi(\Delta)$ при усреднении по распределению неоднородных локальных полей. Возьмем, для конкретности, гауссиан, а $R(\omega_I)$ будем находить с помощью выражения (26). Для тех же безразмерных переменных, что и в предыдущем пункте, получим уравнения

$$\frac{dp_I}{d\tilde{t}} = \frac{1}{\pi} b \xi (1 - p_s^2) J_1(y, b, p_s) [Sh y + (1 + Ch y) p_I],$$

$$\frac{dy}{dt} = 2b^3(1-p_s^2) \mathcal{I}_1(y, b, p_s) [S \hbar y + (1 + C \hbar y) p_I] \cdot \\ \cdot \left[(1-p_s^2) \mathcal{I}_2(y, p_s) - 2 \frac{b^2}{a} \cdot \frac{1}{y} I(y, p_s, \xi, a) \right]^{-1}, \quad (44)$$

где

$$\mathcal{I}_1(y, b, p_s) = \frac{\pi}{2} \int \int_{|u-z| < b} du dz e^{-\frac{u^2+z^2}{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{b^2 - (u-z)^2}} \cdot \frac{1 - \tanh \frac{uy}{2} \tanh \frac{zy}{2}}{(1 + p_s \tanh \frac{uy}{2})(1 + p_s \tanh \frac{zy}{2})}, \\ \mathcal{I}_2(y, p_s) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} du u^2 e^{-\frac{u^2}{2}} \frac{1 - \tanh^2 \frac{uy}{2}}{(1 - p_s \tanh \frac{uy}{2})^2}, \quad b = \frac{\omega_I}{\sigma}.$$

Для скорости W_{ISS} (при $y = \text{const}$) из (44) получим

$$W_{ISS}^{\text{н.у.}} = \frac{1}{24\pi} \frac{F^2 D}{\omega_I \sigma} \xi (1-p_s^2) (1+C \hbar y) \mathcal{I}_1(y, b, p_s), \quad (45)$$

что отличается от результата ВТП (36) в $\frac{1}{24\pi} \xi (1+C \hbar y) \mathcal{I}_1 / g_r$ раз. Результаты численного решения уравнений (44) мы обсудим в следующей работе.

6. Заключение

Итак, оказывается возможным распространить статистическую теорию на вычисление различных спиновых корреляционных функций для магниторазбавленных спиновых систем как при высоких, так и при достаточно низких температурах. В настоящей работе это сделано для спектральной плотности продольного спинового коррелятора, результаты использованы для вычисления скоростей смешивания ядерного зеемановского и электронного спин-спинового резервуаров в различных ситуациях. В последующем мы намерены произвести более детальное сопоставление с экспериментальными результатами и рассмотреть ряд ситуаций, не охваченных в данной работе: случаи медленной ядерной спиновой диффузии, медленной спектральной диффузии в неоднородно-уширенной линии ЭПР, а также рассмотреть следствия данной теории в проблеме динамической поляризации ядер.

Литература

1. В.А.Ацаркин. Динамическая поляризация ядер в твердых диэлектриках. М.: Наука, 1980.
2. А.Абрагам, М.Гольдман. Ядерный магнетизм: порядок и беспорядок. М.: Мир, 1984, т.2.
3. М.А.Кожушнер, Б.Н.Провоторов.-ФТТ, 1964, 6, с.1472.
4. Л.Л.Буишвили.-ЖЭТФ, 1965, 49, с.1868.
5. М.А.Кожушнер.-ЖЭТФ, 1969, 56, с.246.
6. Ф.С.Джепаров, Е.К. Хеннер. Препринт ИТЭФ № 10, 1987.
7. Е.К.Хеннер.-ФТТ, 1988, 30, с.2569.
8. E.K.Henner, V.K.Henner.-Physics Lett., 1988, 127A, 322.
9. Д.Н.Зубарев. Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971.
10. В.А.Ацаркин, В.В.Демидов.-ЖЭТФ, 1980, 79, с.1438.
11. Л.Л.Буишвили, И.М.Метревели, Н.П.Фокина.-ЖЭТФ, 1981, 80, с.678.
12. Ф.С.Джепаров, А.А.Лундин, Т.Н.Хазанович.-ЖЭТФ, 1987, 92, с.554.
13. Д.Фростер. Гидродинамические флуктуации, нарушенная симметрия и корреляционные функции. М.: Атомиздат, 1980.
14. M.Goldman, S.F.J.Sox, V.Bouffard.-J.Phys., 1974, 7C, p.2940.
15. Н.С.Бендиатвили, Л.Л.Буишвили, М.Д.Звиададзе.-ЖЭТФ, 1970, 58, с.597.

Рукопись поступила в издательский отдел
17 февраля 1989 года.