

УДК 138.61.28

И. В. АЛЕКСАНДРОВ, А. П. БОЖКО, К. К. ПУХОВ

СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Рассматривается роль оптических фононов в процессах орбаховской спин-решеточной релаксации при высоких температурах и проводятся некоторые уточнения расчета времени спин-решеточной релаксации.

Настоящая работа посвящена вопросу о роли оптических фононов в процессах орбаховской спин-решеточной релаксации при высоких температурах и некоторым существенным уточнениям расчета величин времени спин-решеточной релаксации T_1 по сравнению с известным методом вычисления этой величины, предложенным Ван-Флеком [1].

Очевидно, с ростом температуры вклад в релаксацию высококачественных фононов возрастает. Известно, что в случае рамановского процесса оптические фононы при температурах $T \ll \frac{\hbar\omega_{0j}}{\mathcal{K}}$ (ω_{0j} — максимальная частота фонона ветви j) приводят к температурной зависимости совершенно другого характера по сравнению с зависимостью, обусловленной акустическими фононами [2, 3]. Последние же в области $T \sim \frac{\hbar\omega_{0j}}{\mathcal{K}}$ определяют зависимость $T_1(T)$, отличную от той, которая получается обычно, когда при расчете используется длинноволновое приближение [1]: $|\vec{k}|R_{nm} \ll 1$ (\vec{k} — волновой вектор, R_{nm} — равновесное расстояние между ядрами n и m , с которыми взаимодействует несвязанный электрон). В области более высоких температур $T \gg \frac{\hbar\omega_{0j}}{\mathcal{K}}$

температурная зависимость величины T_1 для предложенного Ван-Флеком механизма релаксации при всех обстоятельствах имеет вид $T_1^{-1} = AT^2$, однако численная величина коэффициента A , найденная в длинноволновом приближении, может существенно отличаться от того значения, которое получается, если этого приближения не делать. Ясно поэтому, что применение простой дебаевской модели для реального кристалла, а также распространение длинноволнового приближения на область высоких температур не могут привести к правильному объяснению зависимости $T_1 = T_1(T)$. Очевидно также, что если мы хотим учесть особенности оптических фононов, то не можем ограничиться, как

это обычно делается, единственным параметром для характеристики кристалла дебаевской температурой θ_D

$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{\mathcal{K}} = 2\pi \left(\frac{9r}{4\pi V} \right)^{1/3} \left(\frac{1}{v_{\parallel}^3} + \frac{2}{v_{\perp}^3} \right)^{-1/3} \frac{\hbar}{\mathcal{K}},$$

где r — число атомов в элементарной ячейке, V — объем элементарной ячейки, а v_{\parallel} и v_{\perp} — продольная и поперечная скорости звука в кристалле. Вместо этой величины (или наряду с ней) в теоретические формулы для T_1 должны войти такие параметры, как ω_{0j} и ширина оптической ветви $\Delta\omega_j$ ($\Delta\omega_j = \omega_{0j} - \omega_{j\min}$, $\omega_{j\min}$ — минимальная частота фонона ветви j). Что касается закона дисперсии $\omega_j = \omega_j(k)$, то так как рассмотренные в работе рамановский двухфононный и четырехфононный орбаховский процессы учитывают интегральные эффекты по всем фононам, величина T_1 может оказаться мало чувствительна к виду закона дисперсии (по крайней мере для не слишком широких оптических ветвей, $\Delta\omega_j \ll \omega_{0j}$). В связи с этим для оптических фононов в работе принят линейный закон дисперсии ($\omega_j = \omega_{0j} - \Delta\omega_j \frac{k}{k_0}$, k_0 — значение волнового вектора на границе зоны Бриллюэна).

При вычислении T_1 мы воспользовались методом корреляционных функций [4, 5, 6] для расчета спин-решеточной релаксации в твердом теле, так как применяемый обычно метод расчета [1] представляет определенные математические трудности при попытке получить окончательное выражение для T_1 вне длинноволнового приближения ($kR_{nm} \ll 1$).

Рамановский двухфононный процесс

Для определенности мы ограничимся рассмотрением релаксации редкоземельных парамагнитных ионов с нечетным числом электронов. В этом случае возмущение, вызывающее переход спина из состояния $|b\rangle$ в состояние $|a\rangle$, имеет вид

$$U = V^N Q_N + W^{NM} Q_N Q_M + \dots,$$

где V^N и W^{NM} — операторы, зависящие от координат электронов незаполненной оболочки парамагнитного иона, Q_N — нормальные координаты комплекса, состоящего из парамагнитного иона и диамагнитных ионов ближайшего окружения (здесь и далее по повторяющимся индексам ведется суммирование).

Если обозначить через $x_{n\alpha}$ смещение из положения равновесия атома с номером n в направлении α , то

$$Q_N = c_{N}^{n\alpha} x_{n\alpha}, \quad c_{N}^{n\alpha} c_{N'}^{n\alpha} = \delta_{NN'}$$

(суммирование по всем ионам ближайшего окружения парамагнитной частицы) и, в соответствии с результатами работ [4, 5, 6], вероятность релаксационного перехода между $|b\rangle$ и $|a\rangle$ запишется в виде

$$W_{ab} = D^{NM} (D^{PL})^* g_{NPGML}^{npml} J_{nmp}^{(xx)}, \quad (1)$$

где

$$D^{NM} = -2i \sum_q \langle b | V^N | q \rangle \langle q | V^M | a \rangle / \Delta_q^2, \quad (2)$$

Δ_q — энергия возбужденного электронного состояния $|q\rangle$ парамагнитного иона, $g_{NP}^{np} = c_N^{\alpha} c_P^{\beta\alpha}$ (предполагается, что $(\hbar\omega_k)^2 \ll \Delta_q^2$). Величина

$$g_{NPS}^{np} g_{ML}^{ml} J_{nmpl}(x\dot{x}) = \int_{-\infty}^{\infty} \lambda_{NM,PL}^{(Q\dot{Q})}(t) e^{i\omega_0 t} dt$$

представляет спектральную плотность двухфононного «смешанного» процесса, определяемую корреляционной матрицей

$$\lambda_{NM,PL}^{(Q\dot{Q})}(t) = \langle \{ \dot{Q}_N(t) Q_M(t) \dot{Q}_P Q_L \} \rangle.$$

Непосредственный расчет дает

$$J_{nmpl}(x\dot{x}) = \frac{\hbar^2}{4\pi^3 \rho^2 v^6} \left(\frac{k\theta}{\hbar} \right)^5 I \left(\frac{\theta}{T} \right),$$

$$I \left(\frac{\theta}{T} \right) = \int_0^1 \frac{z^4 \exp(z\theta/T)}{[\exp(z\theta/T) - 1]^2} \frac{\sin k_0 R_{npz}}{k_0 R_{npz}} \frac{\sin k_0 R_{mlz}}{k_0 R_{mlz}} dz. \quad (3)$$

Мы пользуемся дебаевским приближением только для описания акустических фононов, вклад же в релаксацию оптических колебаний должен быть учтен независимо от дебаевского спектра, как это сделано в работе [2]. Поэтому параметр θ связан с дебаевской характеристической температурой θ_D следующим образом: $\theta = r^{-1/3} \theta_D$.

Рассмотрим кубический комплекс. Нормальные координаты и операторы V^N для этого случая приведены в работе [7]. Ограничиваясь линейными по Q_N членами в операторе U , для вероятности релаксационного перехода между состояниями $|b\rangle$ и $|a\rangle$ из (1), (2), (3) находим

$$W_{ab} = \frac{\hbar^2}{4\pi^3 \rho^2 v^6} \left(\frac{\mathcal{K}\theta}{\hbar} \right)^4 [A_1 I_1 + A_2 I_2 + A_3 I_3], \quad (4)$$

где

$$A_1 = \sum_{N,M=2}^6 |D^{NM}|^2, \quad A_2 = \sum_{N=2}^6 \sum_{M=7}^9 (|D^{NM}|^2 + |D^{MN}|^2), \quad A_3 = \sum_{N,M=7}^9 |D^{NM}|^2;$$

$$I_1 = \int_0^1 \frac{z^4 \exp(z\theta/T)}{[\exp(z\theta/T) - 1]^2} \left[1 + \frac{\sin \lambda z}{\lambda z} - \frac{\sin \lambda \sqrt{2} z}{\lambda \sqrt{2} z} - \frac{\sin \lambda \sqrt{3} z}{\lambda \sqrt{3} z} \right]^2 dz;$$

$$I_2 = \int_0^1 \frac{z^4 \exp(z\theta/T)}{[\exp(z\theta/T) - 1]^2} \left[1 + \frac{\sin \lambda z}{\lambda z} - \frac{\sin \lambda \sqrt{2} z}{\lambda \sqrt{2} z} - \frac{\sin \lambda \sqrt{3} z}{\lambda \sqrt{3} z} \right] \times$$

$$\times \left[1 - 3 \frac{\sin \lambda z}{\lambda z} + 3 \frac{\sin \lambda \sqrt{2} z}{\lambda \sqrt{2} z} - \frac{\sin \lambda \sqrt{3} z}{\lambda \sqrt{3} z} \right] dz;$$

$$I_3 = \int_0^1 \frac{z^4 \exp(z\theta/T)}{[\exp(z\theta/T) - 1]^2} \left[1 - 3 \frac{\sin \lambda z}{\lambda z} + 3 \frac{\sin \lambda \sqrt{2} z}{\lambda \sqrt{2} z} - \frac{\sin \lambda \sqrt{3} z}{\lambda \sqrt{3} z} \right]^2 dz; \quad (5)$$

$\lambda = k_0 a$, a — длина ребра куба, образованного диамагнитными частицами ближайшего окружения парамагнитного иона.

Интегралы I_1, I_2, I_3 являются функциями двух параметров: λ и $\frac{\theta}{T}$. Для кристаллов типа CaF_2 : $\lambda = \left(\frac{6\pi^2}{2a^3}\right)^{1/3} a = (3\pi^2)^{1/3}$. Значения интегралов при $\lambda = (3\pi^2)^{1/3}$ и различных значениях параметра $\frac{\theta}{T}$ были вычислены на ЭВМ, результаты расчета приведены в таблице.

Рассмотрим предельные случаи.

1. Как видно из формул (5), при $T \ll \theta$ основной вклад в интегралы I дают значения $z < \frac{T}{\theta}$. Поэтому при условии

$$\lambda \frac{T}{\theta} \ll 1 \quad (6)$$

в формулах для I стоящие под интегралами в квадратных скобках функции можно разложить в ряд по λz , ограничиваясь первыми двумя членами. Тогда $I_2 = I_3 = 0$ и вероятность перехода равна

$$W_{ab} = \frac{\hbar^2}{9\pi^3 \rho^2 v^{10}} \left(\frac{\mathcal{K}T}{\hbar}\right)^9 a^4 \sum_{N,M=2}^6 |D^{NM}|^2 \mathcal{Y}_s\left(\frac{\theta}{T}\right),$$

$$\mathcal{Y}_n\left(\frac{\theta}{T}\right) = \int_0^{\theta/T} \frac{z^n e^z}{(e^z - 1)^2} dz, \quad (7)$$

что в точности соответствует длинноволновому приближению. Таким образом, выполнение неравенства (6) и представляет условие применимости длинноволнового приближения для рамановских процессов с участием акустических фононов.

Численные значения интегралов $I_i = I_i\left(\lambda, \frac{\theta}{T}\right)$, ($i=1, 2, 3$) при $\lambda = (3\pi^2)^{1/3}$ и различных θ/T

θ/T	I_1	I_2	I_3
20	$0,181 \cdot 10^{-5}$	$0,157 \cdot 10^{-7}$	$0,532 \cdot 10^{-9}$
13	$0,464 \cdot 10^{-4}$	$0,141 \cdot 10^{-5}$	$0,128 \cdot 10^{-6}$
10	$0,263 \cdot 10^{-3}$	$0,136 \cdot 10^{-4}$	$0,167 \cdot 10^{-5}$
8	$0,962 \cdot 10^{-3}$	$0,678 \cdot 10^{-4}$	$0,977 \cdot 10^{-5}$
6	$0,397 \cdot 10^{-2}$	$0,363 \cdot 10^{-3}$	$0,594 \cdot 10^{-4}$
5	$0,849 \cdot 10^{-2}$	$0,868 \cdot 10^{-3}$	$0,149 \cdot 10^{-3}$
4	$0,191 \cdot 10^{-1}$	$0,214 \cdot 10^{-2}$	$0,385 \cdot 10^{-3}$
3	$0,464 \cdot 10^{-1}$	$0,562 \cdot 10^{-2}$	$0,105 \cdot 10^{-2}$
2	0,133	$0,171 \cdot 10^{-1}$	$0,326 \cdot 10^{-2}$
1,6	0,224	$0,292 \cdot 10^{-1}$	$0,562 \cdot 10^{-2}$
1,2	0,423	$0,558 \cdot 10^{-1}$	$0,108 \cdot 10^{-1}$
1	0,624	$0,826 \cdot 10^{-1}$	$0,160 \cdot 10^{-1}$
0,8	0,994	0,132	$0,257 \cdot 10^{-1}$

2. При $T \geq \theta$ основной вклад в I дают значения z , близкие к единице (высокочастотные фононы). Поэтому приближенно (учитывая, что величина λz близка к π) в (5) слагаемыми типа $\frac{\sin \lambda z}{\lambda z}$ можно пренебречь.

Тогда для W_{ab} имеем

$$W_{ab} = \frac{\hbar^2}{4\pi^3 \rho^2 v^6} \left(\frac{\mathcal{K}T}{\hbar} \right)^5 \sum_{N,M=2}^9 |D^{NM}|^2 \mathcal{Y}_4 \left(\frac{\theta}{T} \right). \quad (8)$$

При $T \gg \theta$ из (8) получаем обычную квадратичную зависимость вероятности перехода от температуры:

$$W_{ab} = \frac{\hbar^2 k_0^3}{12\pi^3 \rho^2 v^3} \left(\frac{\mathcal{K}T}{\hbar} \right)^2 \sum_{N,M=2}^9 |D^{NM}|^2 = AT^2. \quad (9)$$

Если же пользоваться длинноволновым приближением и при высоких температурах, как это обычно делается, то при $T \gg \theta$ из (7) получим для вероятности перехода

$$W_{ab} = \frac{\hbar^2 k_0^7 a^4}{63\pi^3 \rho^3 v^3} \left(\frac{\mathcal{K}T}{\hbar} \right)^2 \sum_{N,M=2}^6 |D^{NM}|^2 = A'T^2. \quad (10)$$

Сравнение выражений (9) и (10) показывает, что хотя температурная зависимость в обоих случаях одна и та же, $A \neq A'$, и в некоторых случаях это различие может оказаться большим. Сделанное в 2 приближение слишком неточно и пригодно лишь для полуколичественных заключений. При конкретных расчетах в случае $T \gg \theta$ интегралы (5) следует вычислять непосредственно.

Интересно сравнить температурные зависимости, определяемые, с одной стороны, интегралами I_1, I_2, I_3 и, с другой, — выражением (7), представляющим собой обычный результат, получаемый при использовании метода расчета Кронига—Ван-Флека [1] (численные значения интеграла $\mathcal{Y}_n \left(\frac{\theta}{T} \right)$ при $n=6, 8, 10, 12$ и различных $\frac{\theta}{T}$ приведены в работе [8]).

Рассмотрим для этого релаксацию парамагнитных ионов Yb^{3+} в CaF_2 . Кристалл CaF_2 имеет кубическую структуру с симметрией O_h^5 . При внедрении в решетку CaF_2 трехвалентных редкоземельных ионов, замещающих ионы Ca^{2+} , симметрия кристаллического поля определяется механизмом компенсации возникающего при этом дополнительного положительного заряда. В случае кубической симметрии гамильтониан, описывающий кристаллическое поле, имеет вид

$$\mathcal{H}_{\text{куб}} = B_4^0 (O_4^0 + 5O_4^4) + B_6^0 (O_6^0 - 21O_6^4),$$

где $B_n^m = \zeta_n A_n^m \langle r^n \rangle$, ζ_n — множители эквивалентных операторов, $A_n^m \langle r^n \rangle$ — коэффициенты в разложении статического кристаллического поля, O_n^m — операторы, выражающиеся через \mathcal{Y}_\pm и \mathcal{Y}_z [9]. В работе [10] определены собственные функции и собственные значения $\mathcal{H}_{\text{куб}}$ для различных \mathcal{Y} и приведены графики собственных значений как функций некоторой величины x , определяемой следующим образом:

$$\frac{x}{1-x} = \frac{F(4) \zeta_4 A_4^0 \langle r^4 \rangle}{F(6) \zeta_6 A_6^0 \langle r^6 \rangle}. \quad (11)$$

Учитывая, что для Yb^{3+} : $\langle r^4 \rangle = 0,960 \cdot 10^{-32} \text{ см}^4$, $\langle r^6 \rangle = 3,104 \times 10^{-48} \text{ см}^6$ [11], из уравнения (11) находим значение $x=0,77$. Полагая далее, что в спектре поглощения линии $10\,384 \text{ см}^{-1}$ и $10\,870 \text{ см}^{-1}$ [12, 13]

соответствуют переходу на уровни возбужденного состояния ${}^2F_{7/2}$, можно найти расщепление уровня ${}^2F_{7/2}$ в кубическом поле (рис. 1). Пользуясь величинами $\Delta_1 = 510 \text{ см}^{-1}$, $\Delta_2 = 655 \text{ см}^{-1}$ и волновыми функциями, найденными в работе [10], получим из (4)

$$(T_{IR}^{-1})_{\text{ак}} = 9,2 \cdot 10^9 \left[I_1 \left(\frac{\theta}{T} \right) + \frac{A_2}{A_1} I_2 \left(\frac{\theta}{T} \right) + \frac{A_3}{A_1} I_3 \left(\frac{\theta}{T} \right) \right], \quad (12)$$

где $\frac{A_2}{A_1} = 4,3$; $\frac{A_3}{A_1} = 3,5$, и из (7):

$$(T_{IR}^{-1})_{\text{ак}} = 8,9 \cdot 10^{-12} T^9 \gamma_8 \left(\frac{\theta}{T} \right) \quad (13)$$

(для средней скорости звука в CaF_2 мы взяли значение $v = 3,8 \cdot 10^5 \text{ см/сек}$ [11] и $\theta = 330^\circ \text{K}$).

Кривые, соответствующие (12) и (13), приведены на рис. 2. При высоких температурах замечаем существенное различие температурной зависимости в выражениях (12) и (13), причем это различие тем более значительно, чем меньше отношения

$$\frac{A_2}{A_1} \text{ и } \frac{A_3}{A_1}.$$

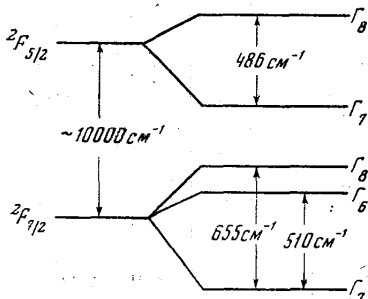


Рис. 1. Расщепление уровней Yb^{3+} в кристаллическом поле кубической симметрии

Рассмотрим оптические фононы. Для двухфононного «смешанного» процесса ($x_{na} x_{m\beta}$) вероятность перехода между состояниями $|b\rangle$ и $|a\rangle$ имеет вид, аналогичный выражению (1). Но при этом условие $(\hbar\omega_k)^2 \ll \Delta_q^2$ для оптических фононов может уже и не выполняться, поэтому вместо (2) следует вычислять:

$$D_{(jj')}^{NM} = -2i \sum_q \langle b | V^N | q \rangle \langle q | V^M | a \rangle [(\Delta q - \hbar\omega_j^*) (\Delta q + \hbar\omega_{j'}^*)]^{-1},$$

где $\omega_{j\text{min}} < \omega_j^* < \omega_{oj}$. Поскольку плотность состояний фононов максимальна на границе зоны Бриллюэна, при расчете можно положить $\omega_j^* \approx \omega_j(k_0)$, $\omega_j(k_0)$ — частота фонона при $k = k_0$. Если амплитуды смещений ядер не зависят от k , спектральная плотность имеет вид

$$J_{\text{impl}(jj')}^{(x)} = (A_{j(0)}^\alpha A_{j'(0)}^\beta)^2 \frac{\hbar^2}{4\pi^3 \rho^2} \frac{k_0^6}{\Delta\omega_{j'}} \int_0^1 \frac{\exp \hbar(\omega_{oj} - z\Delta\omega_j)/\mathcal{K}T}{[\exp \hbar(\omega_{oj} - z\Delta\omega_j)/\mathcal{K}T - 1]^2} z \left(\Omega_{jj'} + \frac{\Delta\omega_j}{\Delta\omega_{j'}} z \right) \times \\ \times \frac{\sin k_0 R_{np} z}{k_0 R_{np}} \frac{\sin k_0 R_{ml} \left(\Omega_{jj'} + \frac{\Delta\omega_j}{\Delta\omega_{j'}} z \right)}{k_0 R_{ml}} dz,$$

где $\Omega_{jj'} = \frac{\omega_{oj} - \omega_{oj'}}{\Delta\omega_{j'}}$, $A_j(0)$ — вектор поляризации j ветви, вычисленный при $k = 0$.

Применим полученные результаты для объяснения температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации ионов Yb^{3+} , находящихся в кубическом окружении ближайших диамагнитных соседей в

решетке CaF_2 [14]. При определении вероятности перехода для оптических фононов, участвующих в рамановском процессе, необходимые данные о граничных значениях частот (при $k=0$ и $k=k_0$) оптического фононного спектра взяты из работы [15]. Из расчетов следует, что при температурах выше 40°K релаксация обусловлена в основном оптическими фононами. С учетом акустических фононов, участвующих в рамановском процессе (12), экспериментальная температурная зависимость [14] $T_1 = T_1(T)$ хорошо описывается в интервале температур $15\text{--}80^\circ\text{K}$.

При $T < 15^\circ\text{K}$ необходимо учитывать прямые резонансные процессы. Пользуясь теми же данными, что и при вычислении

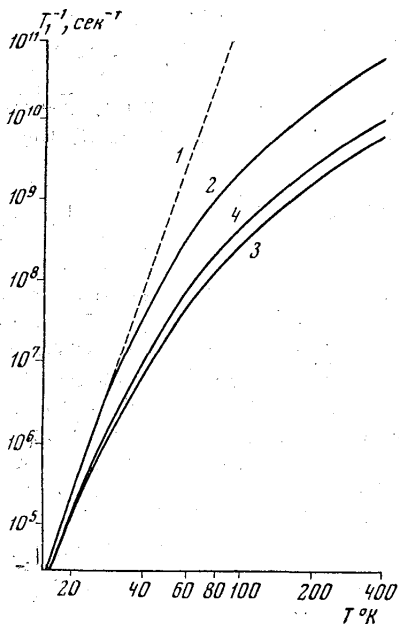


Рис. 2. Зависимость $T_{1R}^{-1} = T_{1R}^{-1}(T)$ для акустических фононов, участвующих в рамановском процессе:

$$1 - T_{1R}^{-1} = 3,6 \cdot 10^{-7} T^9,$$

$$2 - T_{1R}^{-1} = 8,9 \cdot 10^{-12} T^9 J_8 \left(\frac{\theta}{T} \right),$$

$$3 - T_{1R}^{-1} = 9,2 \cdot 10^9 I_1 \left(\frac{\theta}{T} \right),$$

$$4 - T_{1R}^{-1} = 9,2 \cdot 10^9 \left[I_1 \left(\frac{\theta}{T} \right) + \frac{A_2}{A_1} I_2 \left(\frac{\theta}{T} \right) + \frac{A_3}{A_1} I_3 \left(\frac{\theta}{T} \right) \right]$$

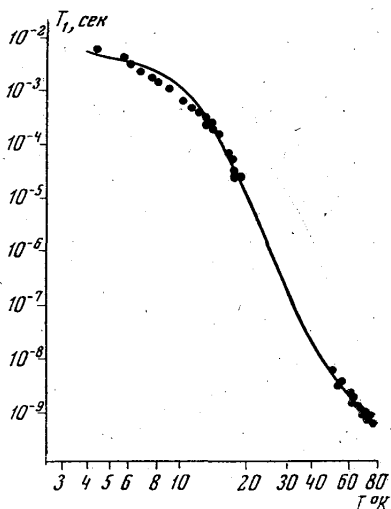


Рис. 3. Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации для кубических центров Yb^{3+} в CaF_2 : о — эксперимент, — — расчет

$(T_{1R}^{-1})_{\text{ак}}$, и взяв $\omega_0 = \frac{g\beta H}{\hbar} = 3,6 \cdot 10^{10}$ рад/сек, получим

$$T_{1d}^{-1} = 0,48 \cdot 10^2 T.$$

Таким образом, в рассматриваемом интервале температур ($4\text{--}80^\circ\text{K}$) зависимость $T_1 = T_1(T)$ определяется выражением

$$T_1^{-1} = T_{1d}^{-1} + (T_{1R}^{-1})_{\text{ак}} + (T_{1R}^{-1})_{\text{опт}}. \quad (14)$$

Теоретические и экспериментальные значения времени спин-решеточной релаксации ионов Yb^{3+} в CaF_2 при температурах от 4 до 80°K приведены на рис. 3. Во всем интервале температур согласие с экспериментом хорошее.

Орбаховский процесс для оптических фононов

Рассмотрим четырехфононный орбаховский процесс. Релаксация между $|b\rangle$ и $|a\rangle$ при этом происходит следующим образом: релаксационное возмущение индуцирует переход спина из $|b\rangle$ в возбужденное состояние $|c\rangle$ с одновременным поглощением двух фононов и затем, через короткий промежуток времени, происходит спиновый переход из $|c\rangle$ в $|a\rangle$, сопровождающийся испусканием двух фононов. Участвующие в этом процессе фононы удовлетворяют условию: $\omega + \omega' = \frac{\Delta}{\hbar}$, где Δ — расстояние до возбужденного уровня, через который происходит релаксация.

В случае крамерсовой системы решение соответствующих кинетических уравнений дает следующее выражение для вероятности перехода [9]:

$$W_{ab} = \frac{4W_{bc}W_{bd}}{W_{be} + W_{bd}} e^{-\frac{\Delta}{kT}}, \quad (15)$$

при этом предполагается, что расщепление крамерсова дублета в магнитном поле $\delta \ll \Delta$ и, кроме того, $kT \ll \Delta$.

Рассмотрение будем вести в применении к оптическим фононам, предполагая, что они удовлетворяют линейному закону дисперсии.

Общее выражение для вероятности перехода, полученное в работе [6], нетрудно применить и для рассматриваемого орбаховского процесса. Действительно, энергии участвующих в релаксации фононов можно представить в виде $\hbar\omega_k = \frac{\Delta}{2}(1 - \varepsilon(\omega_k))$, $\hbar\omega_{k'} = \frac{\Delta}{2}(1 + \varepsilon(\omega_{k'}))$. Тогда, предполагая, что выполняется условие $\varepsilon(\omega) \ll 1$, справедливое при $\Delta\omega_j \ll \omega_{0j}$, получим для вероятности перехода

$$W_{bc} = C^{NM} (C^{PL})^* g_{NPS}^{np} g_{ML}^{ml} J_{nmpl}^{(xx)}, \quad (16)$$

где

$$C^{NM} = \frac{2}{\hbar} \sum_q \frac{\langle b | V^N | q \rangle \langle q | V^M | a \rangle}{\Delta_q - 0,5\Delta}, \quad (17)$$

$$g_{NPS}^{np} g_{ML}^{ml} J_{nmpl}^{(xx)} = \int_{-\infty}^{\infty} \lambda_{NM,PL}^{(QQ)}(t) e^{i\frac{\Delta}{\hbar}t} dt \quad (18)$$

(подобное выражение получается и для W_{bd}). Расчеты, аналогичные проведенным при вычислении спектральной плотности разностного двухфононного процесса, приводят к следующему выражению для J_{nmpl}^{xx} :

$$\begin{aligned} J_{nmpl}^{xx}(ij') &= (A_{j(0)}^\alpha A_{j'(0)}^\beta)^2 \frac{\hbar^2}{8\pi^2 \rho^2} \frac{k_0^6}{\Delta\omega_j^2 \Delta\omega_{j'}} \times \\ &\times \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} [(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}})(1 - e^{-\frac{\Delta - \hbar\omega}{kT}})]^{-1} \frac{(\omega_{0j} - \omega)(\omega_{0j'} + \omega - \Delta/\hbar)}{\omega(\Delta/\hbar - \omega)} \times \\ &\times \sin \frac{k_0 R_{ml}(\omega_0' + \omega - \Delta/\hbar)/\Delta\omega'}{\sigma_0 R_{ml}} \frac{\sin k_0 R_{np}(\omega_{0j} - \omega)/\Delta\omega_j}{k_0 R_{np}} d\omega, \quad (19) \\ \omega_{\min} &= \max \left[\omega_{0j} - \Delta\omega_j, \frac{\Delta}{\hbar} - \omega_{0j'} \right], \quad \omega_{\max} = \omega_{\min} \left[\omega_{0j}, \right. \end{aligned}$$

$$\frac{\Delta}{\hbar} - (\omega_{0j'} - \Delta\omega_j)', \quad \omega_{\min} < \omega_{\max}. \quad (20)$$

Не ограничивая общности рассмотрения, положим, например,

$$\omega_{\max} = \omega_{0j}, \quad \omega_{\min} = \omega_{0j} - \Delta\omega_j, \quad \text{т. е. } \omega_{0j} + \omega_{0j'} - \Delta\omega_j' < \frac{\Delta}{\hbar} < \omega_{0j} + \omega_{0j'} - \Delta\omega_j,$$

очевидно, что в этом случае $\Delta\omega_j < \Delta\omega_j'$.

Тогда при выполнении неравенства $\exp \hbar \left(\omega_{0j} - \frac{k}{k_0} \Delta\omega_j \right) / kT \gg 1$ выражение (19) можно привести к виду

$$J_{nmpl}^{(xx)}(jj') = (A_{j(0)}^\alpha A_{j'(0)}^\beta)^2 \frac{\hbar^2 k_0^6}{8\pi^3 \rho^2 \Delta\omega_j} \left[(\omega_{0j} - \Delta\omega_j) \left(\frac{\Delta}{\hbar} - \omega_{0j} + \right. \right. \\ \left. \left. + \Delta\omega_j \right) \right]^{-1} \int_0^1 z \left(\bar{\Omega}_{jj'} - \frac{\Delta\omega_j}{\Delta\omega_j'} z \right) \frac{\sin k_0 R_{np} z}{k_0 R_{np}} \frac{\sin k_0 R_{ml} \left(\bar{\Omega}_{jj'} - \frac{\Delta\omega_j}{\Delta\omega_j'} z \right)}{k_0 R_{ml}} dz, \\ \bar{\Omega}_{jj'} = \frac{\omega_{0j'} + \omega_{0j} - \frac{\Delta}{\hbar}}{\Delta\omega_j'}. \quad (21)$$

Учитывая, что в (21) основной вклад дают значения z , близкие к единице для оценки величины W_{bc} , получаем следующее выражение:

$$W_{bc} \approx \frac{3\hbar^2 k_0^6}{4\pi^3 \rho^2} \sum_{j,j'} (A_{j(0)}^\alpha A_{j'(0)}^\beta)^2 \left[\Delta\omega_j' (\omega_{0j} - \Delta\omega_j) \left(\frac{\Delta}{\hbar} - \omega_{0j} + \Delta\omega_j \right) \right]^{-1} \times \\ \times \sum_{N,M=2}^9 |C^{NM}| \left(\bar{\Omega}_{jj'} - \frac{\Delta\omega_j}{\Delta\omega_j'} \right)^2. \quad (22)$$

Применяя полученные результаты к описанию релаксационного процесса кубических центров Yb^{3+} в CaF_2 , на основании (15)—(20) найдем

$$(T_{10}^{-1})_{\text{опт}} = 3,2 \cdot 10^{12} e^{-\frac{1,44-510}{T}}. \quad (23)$$

Сравнивая скорости релаксации, определяемые формулами (14) и (23), заключаем, что при температурах, больших 100°K , необходимо учитывать рассмотренный орбаховский процесс с участием оптических фононов, который при дальнейшем возрастании температуры становится преобладающим.

Мы рассмотрели случай релаксации редкоземельных парамагнитных ионов. Для элементов группы железа релаксационный переход из основного состояния $|j\sigma\rangle$ (j —набор орбитальных квантовых чисел, σ —спиновое квантовое число) в возбужденное состояние $|j'\sigma'\rangle$ происходит с изменением σ . При этом вероятность перехода также определяется (16), но с новыми коэффициентами G^{NM} , которые определяются в третьем порядке теории возмущений, причем в этом случае к опера-

тору $U = V^N Q_N$, вызывающему переход в возбужденное состояние, следует добавить оператор спин-орбитального взаимодействия $\lambda \hat{L} \hat{S}$. Выражение (15) для вероятности перехода в этом случае принимает вид

$$W = \frac{4W_{jj'}W_{j\sigma,j'\sigma'}}{W_{jj'} + W_{j\sigma,j'\sigma'}} e^{-\frac{\Delta}{kT}}. \quad (24)$$

Учитывая, что $W_{j\sigma,j'\sigma'} \simeq \left(\frac{\lambda}{\Delta}\right)^2 W_{jj'} \ll W_{jj'}$, получим

$$W \simeq 4W_{j\sigma,j'\sigma'} e^{-\frac{\Delta}{kT}} = 4G^{NM} (G^{PL})^* g_{NPG_{ML}}^{npml} J_{nmp}^{(xx)} e^{-\frac{\Delta}{kT}}. \quad (25)$$

Для оценки порядка величины W в данном случае получаем выражение, аналогичное (22), а именно

$$W \approx \frac{3\hbar^2 k_0^6}{\pi^3 \rho^2} \sum_{N,M} |G^{NM}|^2 \sum_{j,j'} (A_{j(0)}^\alpha A_{j'(0)}^\beta)^2 \frac{(\Omega_{jj'} - \Delta\omega_j / \Delta\omega_j)^2}{\Delta\omega_j} e^{-\frac{\Delta}{kT}}. \quad (26)$$

Измерение времени спин-решеточной релаксации T_1 ионов Ni^{3+} в Al_2O_3 [16] и в MgO [17] показало, что при высоких температурах T_1 подчиняется закону

$$T_1^{-1} = A \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right), \quad (27)$$

где $\Delta = (1530 \pm 150) \text{ см}^{-1}$ в Al_2O_3 и $(1300 \pm 100) \text{ см}^{-1}$ в MgO .

Зависимость (27) может появляться в следующих процессах: а) резонансные процессы с участием двух акустических фононов [9], б) резонансные и рамановские процессы с участием двух оптических фононов [3], с) резонансные процессы с участием четырех акустических фононов [18]. Случай а — реализуется при $\frac{\Delta}{\hbar} < \omega_d$, случай б — при $\omega_{\text{опт}} \approx \frac{\Delta}{\hbar}$ и с — при $\frac{\Delta}{\hbar} < 2\omega_d$. Ни одно из этих условий не выполняется в кристаллах Al_2O_3 и MgO . Сравнение $\frac{\Delta}{\hbar}$ с частотами оптических колебаний Al_2O_3 и MgO показывает, что среди них имеются частоты, близкие к $0,5 \frac{\Delta}{\hbar}$. Энергии этих колебаний при $k = 0$ равны 751 см^{-1} в Al_2O_3 [19] и 651 см^{-1} в MgO [20]. Можно предположить, следовательно, что здесь мы имеем дело с резонансными релаксационными переходами, в которых участвуют оптические фононы с частотами, удовлетворяющими условию $\omega_{\text{опт}} + \omega'_{\text{опт}} = \frac{\Delta}{\hbar}$. Действительно, подставляя в (26) значения $\rho = 4g/\text{см}^3$, $\left(\frac{\lambda}{\Delta}\right)^2 = 0,1$ [21], $k_0 = 10^8 \text{ см}^{-1}$, $\sum_{N,M} |G^{NM}|^2 \sim \left(\frac{Dq/R}{\Delta}\right)^4$ (R — расстояние

между лигандом и центральным ионом, равное $2 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, $Dq = 1500 \text{ см}^{-1}$ [16]) и $\Delta\omega = 10^{12} \text{ сек}^{-1}$, получим для Ni^{3+} в Al_2O_3 значение предэкспоненты порядка 10^{10} сек^{-1} .

Эксперимент же дает $A = (4-6) 10^{10} \text{ сек}^{-1}$ [16].

Авторы благодарят Г. Ф. Белову за вычисления на ЭВЦМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Van Vleck J. H. Phys. Rev., 57, 426, 1940.
2. Кочелаяев Б. И. ЖЭТФ, 37, 242, 1959.
3. Chao Yuan Huang. Phys. Rev., 154, 1, 1967.
4. Александров И. В. ТЭХ, 1, 80, 1965.
5. Александров И. В. ТЭХ, 2, 67, 1966.
6. Александров И. В. ЖЭТФ, 48, 869, 1965.
7. Леушин А. М. «Физика твердого тела», 5, 605, 1963.
8. Ziman J. M. Proc. Roy. Soc., A226, 436, 1954.
9. Orbach R. Proc. Roy. Soc., A264, 458, 1961.
10. Lea K. R., Leask M. J. M., Wolf W. Phys. Chem. Solids., 23, 1381, 1962.
11. Chao Yuan Huang. Phys. Rev., 139, 241, 1965.
12. Kirton J., Mc Laughan S. D. Phys. Rev., 155, 279, 1967.
13. Kiss Z. J. Phys. Rev., 127, 718, 1962.
14. Антипин А. А., Катышев А. Н., Куркин И. Н., Шекун Л. Я. «Физика твердого тела», 9, 3400, 1967.
15. Малкин Б. З. ЖЭТФ, 48, 1637, 1965.
16. Höchli V., Müller K. A. Phys. Rev. Lett., 12, 730, 1964.
17. Wisling R., Höchli V., Müller K. A. Helv. Phys. Acta, 37, 629, 1964.
18. Башкиров Ш. Ш. Сб. Параманитный резонанс. Казань, 1960, стр. 54.
19. Krichnan R. S. Proc. Ind. Acad. Sci., A26, 450, 1947.
20. Raman C. V. Proc. Ind. Acad. Sci., A26, 383, 1947.
21. Lacroix R., Höchli V., Müller K. A. Helv. Phys. Acta, 37, 627, 1964.

Поступила в редакцию
25.3 1968 г.

Кафедра
общей физики для химиков