ЛЕКЦИЯ 6

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС. СПИНОВОЕ ЭХО. КИНЕТИКА РОСТА ЗАРОДЫШЕЙ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ ПЕРВОГО РОДА

1. Электронный парамагнитный резонанс

В твердом теле с парамагнитными примесями, то есть с примесями, которые обладают магнитным моментом, будем для определенности говорить о спине $^1/_2$.

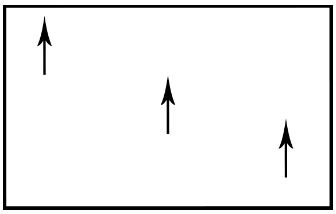

Рис. 6.1

В таком веществе имеется парамагнитный резонанс в том случае, когда кроме постоянного внешнего поля, которое образует с удвоенной частотой ларморовской прецессии вращение спина вокруг постоянного магнитного поля, еще есть слабое магнитное поле по оси x:

$$B_x = B_1 \cos \omega_1 t.$$

Если колебания этого поля будут идти в унисон с прецессией спина вокруг оси z, то будет резонансное взаимодействие между частотами, и начнется сильная перетряска

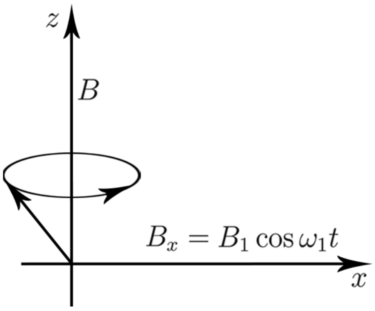

Рис. 6.2

состояния системы. Это известно еще из классической механики: если имеется гармоническое уравнение, то в том случае, когда параметры этого уравнения зависят от времени, то есть колеблются с частотой ω_1, то там тоже есть параметрический резонанс. Но в данном случае рассматривается квантовая система, а именно совокупность спинов $^1/_2$ в парамагнитном веществе. Будем следить за проекцией момента на ось x. Она равняется $\omega_B\sigma_x$. Но рассматриваемое состояние не является собственным состоянием оператора σ_x. То есть проекция на ось x более сложная, и поэтому, чтобы написать M_x, надо написать среднее значение от этого оператора на функцию распределения, которая, в данном случае, есть матрица плотности f. Она состоит из четырех членов:

$$f = \begin{pmatrix} f_{++} & f_{+-} \\ f_{-+} & f_{--} \end{pmatrix}.$$

И хотя членов здесь 4, но независимых только 2, потому что сумма диагональных членов равна единице, а недиагональные члены, поскольку функция f должна быть эрмитовой, комплексно сопряжены друг другу. То есть

$$M_x = <\mu_{\mathrm{B}}\hat{\sigma}_x> = \begin{pmatrix} f_{++} & f_{+-} \\ f_{-+} & f_{--} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \mu_{\mathrm{B}}(f_{+-} + f_{-+}) = 2\mu_{\mathrm{B}}\Re(f_{+-}).$$

Получается, нужно следить за недиагональной частью матрицы плотности, которая определяет значение спина на ось x.

Напишем уравнение для f. Это есть **уравнение Лиувилля**:

$$\frac{df}{dt} + i[Hf] = 0.$$

Из-за того, что спины взаимодействуют, во-первых, друг с другом, и, во-вторых, главное, с колебаниями решетки, нужно учесть столкновительный член, который запишем в τ-приближении. И тогда получаем **систему уравнений Блоха**.

$$H = -\mu_{\mathrm{B}}\bar{H}\bar{\sigma} = -\mu_{\mathrm{B}}B_z\sigma_z - \mu_{\mathrm{B}}\sigma_x\cos\omega_1 t.$$

$\mu_{\mathrm{B}}B_z$ обозначим за ω_x.

Распишем коммутатор функции распределения и гамильтониана:

$$i[Hf] = i(H_{++}f_{++} + H_{+-}f_{-+}) - i(f_{++}H_{++} + f_{+-}H_{-+}).$$

Если воспользоваться τ-приближением, то правая часть, учитывающая столкновения, выглядит так:

$$-\frac{1}{\tau_1}(f_{++} - f_{++}^{(0)}),$$

где равновесная функция $f_{++}^{(0)}$ имеет следующий вид (из распределения Ферми):

$$f_{++}^{(0)} = \frac{1}{\mathrm{e}^{2\beta\omega_z} + 1},$$

и тогда уравнение для f_{++} будет выглядеть следующим образом:

$$\frac{\partial}{\partial t} f_{++} - (\omega_1 \cos \omega t) \Im f_{+-} = -\frac{1}{\tau_1}(f_{++} - f_{++}^{(0)}).$$

Сделаем замену:

$$\delta f = f_{++} - f_{--}.$$

Сокращая подобные слагаемые в коммутаторе, записываем уравнение для f_{+-}

$$\frac{\partial}{\partial t} f_{+-} - i\omega_0 f_{+-} + i\left(\frac{1}{2}\omega_1 \cos \omega_1 t\right)\delta f = -\frac{1}{\tau_2} f_{+-}.$$

Члена с нулем нет, потому что в равновесии спины направлены по оси z, а недиагональных компонент нет.

Если же сделать микроскопические расчеты, то оказывается, что τ_2 и τ_1 в 2 раза отличаются друг от друга.

Получилось 2 уравнения Блоха. Одно описывает эволюцию диагонального члена матрицы плотности, а второе — недиагонального. А уравнение для f_{--} и для f_{-+} писать не надо, поскольку сумма $f_{++} + f_{--}$ есть полная вероятность, то есть единица, поэтому уравнение для f_{--} ничего нового не дает, а f_{-+} просто комплексно сопряжено f_{+-}. Итак, получена полная система уравнений При этом видно, что ω_x и ω_1 суть одно и то же. ω_0 — это по оси z, а ω_1 или ω_x — это по оси x.

δf можно в этом уравнении считать постоянной величиной, потому что по оси x идет быстрая прецессия.

Для f_{+-} получается линейное дифференциальное уравнение с неоднородностью в виде $\cos \omega_1 t$, которую представим через сумму экспонент:

$$\cos \omega_1 t = \frac{1}{2}(\mathrm{e}^{i\omega_1 t} + \mathrm{e}^{-i\omega_1 t}).$$

Значит, решение следует искать тоже в виде суммы экспонент:

$$f_{+-} = a\,\mathrm{e}^{i\omega_1 t} + b\,\mathrm{e}^{-i\omega_1 t}.$$

Подставляем в уравнение:

$$i\omega_1(a\,\mathrm{e}^{i\omega_1 t} - b\,\mathrm{e}^{-i\omega_1 t}) + i\omega_0(a\,\mathrm{e}^{i\omega_1 t} + b\,\mathrm{e}^{-i\omega_1 t})(i\omega_0 + \frac{1}{\tau_2}) = -i\frac{1}{4}\omega_1 \delta f(\mathrm{e}^{i\omega_1 t} + \mathrm{e}^{-i\omega_1 t}).$$

Приравнивая выражения при экспонентах, получаем коэффициенты a и b:

$$a = i\frac{\frac{1}{4}\omega_1\delta f}{\omega_1 - \omega_0 + i\frac{1}{\tau_2}},$$

$$b = i\frac{\frac{1}{4}\omega_1\delta f}{\omega_1 + \omega_0 + i\frac{1}{\tau_2}}.$$

Рассматриваем парамагнитный резонанс. Если частота вынужденных колебаний совпадает с частотой прецессии, то есть с удвоенной ларморовской частотой, то в знаменателе b стоит $\sim 2\omega_0$, а в знаменателе a стоит разность этих частот. Поэтому очевидно, что в резонансе, когда $\omega_1 = \omega_0$, $a \gg b$, так что выражение для f_{+-} состоит только из одного слагаемого.

Обозначим:

$$K = \frac{\frac{1}{4}\omega_1\delta f}{\omega_1 - \omega_0 + i\frac{1}{\tau_2}}.$$

$$\delta f = 2f_{++} - 1,$$

тогда

$$\delta f = \frac{\delta f^{(0)}}{1 + \tau_1\omega_1\Im K}.$$

Теперь найдем среднее затухание за период:

$$\dot{Q} = \frac{1}{4\pi} < H\frac{\partial B}{\partial t} >.$$

Так как $H = B - 4\pi M$:

$$\dot{Q} = \frac{1}{4\pi}4\pi < M_x\frac{\partial B}{\partial t} >$$

в силу того, что $<\frac{\partial B^2}{\partial t}> = 0$.

Таким образом,

$$\dot{Q} \sim \frac{\omega_1^2}{(\omega_1 - \omega_0)^2 + (\frac{1}{\tau_2})^2 + \frac{\tau_1}{\tau_2}\omega_1^2}.$$

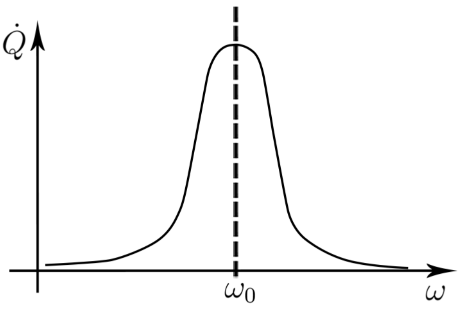

Рис. 6.3

Ширина резонанса равна $1/\tau_2$.

При достаточно больших ω_1 всеми членами, кроме последнего, можно пренебречь, и тогда $\dot{Q} = \text{const}$. В случае достаточно сильной амплитуды колебаний благодаря сильному возмущению, количество спинов, направленных вверх или вниз, равно, что соответствует эффективно бесконечно высокой температуре, когда заполнение верхнего и нижнего уровня одинаково. Это есть насыщение, то есть парамагнитный резонанс. Это насыщение наблюдается на эксперименте при достаточно большой интенсивности частоты ω_1.

2. Спиновое эхо

Пусть есть поле сильное B_z, направленное по оси z.

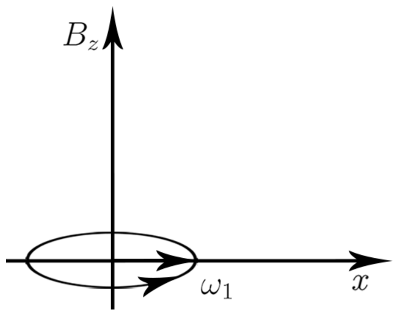

Рис. 6.4

Пусть в начальный момент времени все спины направлены по оси x. Также пусть

$$\omega_1 = \omega_1^{(0)} + \omega_2 x.$$

Получится, что каждое $M_x \sim \mathrm{e}^{i\omega_1 t}$.

Каждый из M_x колеблется с разными частотами. За время $1/\omega_2$ происходит переход в равновесие (энтропия возросла и стала равновесной), т. е. сигнал исчезает. Теперь в момент времени $\tau \gg 1/\omega_2$ изменим магнитное поле на поле B_z', направленное в противоположную сторону. Тогда и прецессия изменит свое направление на противоположное.

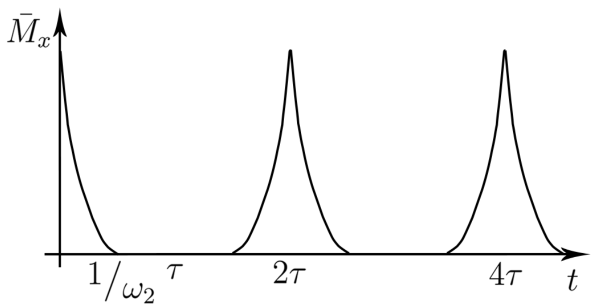

Рис. 6.5

Если в начальный момент времени все спины были направлены в одну сторону, то в момент времени τ спины будут направлены хаотично, то есть не будет одного направления момента. Одни спины приобретут большую фазу, а другие — меньшую. Но если сделать смену знака у магнитного поля, то прецессия пойдет в обратную сторону. К моменту времени 2τ, как видно из этой картинки, получится, что все спины будут направлены в одну сторону. То есть в момент времени 2τ $<M_x>$ стало отличным от 0. Более того, если нет необратимого процесса релаксации, то все спины станут направлены в одну сторону, то есть максимум этот будет иметь такую же высоту, как и в начальный момент времени. Если потом это повторить, то в момент времени 4τ опять будет всплеск, и так далее. То есть будет получаться эхо, в том смысле, что отражение сигнала в момент времени τ в обратную сторону приводит к тому, что, благодаря эффекту спинового эха в момент времени 2τ почти все спины будут смотреть вверх.

Значит, если нет спин-фононной релаксации и если пренебречь взаимодействием между спинами, то энтропия сохранилась. То есть, оказывается, обращение в 0 какой-то переменной еще не означает, что энтропия системы сильно изменилась. Только благодаря необратимым процессам, которое учитывает член ${}^{1}\!/_{\tau_2}$, часть спинов столкнется с фононами или проведет взаимодействие друг с другом, и поэтому в этом смысле будет иметь место необратимость. Как раз по этой величине можно экспериментально найти время релаксации спинов с фононами. В этом заключается практическая польза от спинового эха.

3. Кинетика роста зародышей при фазовых переходах первого рода

Рассмотрим это явление на примере теории дождя, или теории тумана. Рассматриваемая теория не может претендовать на рост зародышей до капель порядка одного миллиметра.

Пусть есть чистый пар молекул воды. Если охладить этот пар при сохранении плотности этого пара и перейти через точку росы, то газ станет переохлажденным, и устойчивым уже будет не газовое состояние воды, а жидкое состояние. При охлаждении пара ниже точки равновесия химический потенциал одной из подсистем, а именно жидкой подсистемы, станет ниже, чем химический потенциал газовой системы, и тогда должен произойти процесс перехода из пара в жидкость. Если бы это был фазовый переход второго рода, то этот процесс был бы плавным (или однородным). Сразу вся толща пара перешла бы в жидкость постепенно. Поскольку рассматривается фазовый переход первого рода, имеем неоднородный переход. Если температура выше 0°C, то образуется дождь в виде капелек. Поскольку жидкое состояние имеет более низкий химический потенциал, то это выгоднее, и поэтому все постепенно переходит в жидкость.

Оказывается, маленькие капли испаряются, исчезают, а большие капли растут, за счет того, что слегка поднимается концентрация воды в молекулярной фазе. Это явление называется **коалесценцией** (задача Лившица – Слезова).

Рассмотрим случай чистой однокомпонентной системы. M — это число молекул (или атомов — внутренней структурой этих молекул заниматься не будем). Рост на этой кривой будет описываться функцией распределения $f(M, t)$. Цель: найти функцию распределения зародышей в момент времени t по размерам. $M = \frac{4}{3}\pi\rho R^3$ — эта величина явно дискретная, поэтому имеет смысл рассмотреть кинетику в одномерном пространстве дискретных переменных M. И тогда процесс поглощения одной молекулы воды зародышем с переходом в состояние $M+1$ — это будет поглощение. Также есть обратный

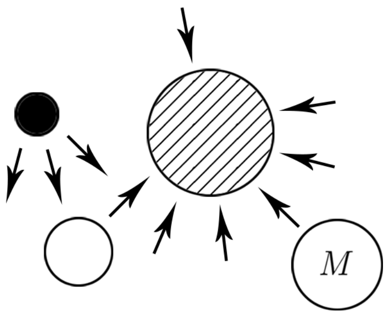

Рис. 6.6

процесс, когда зародыш испаряет одну молекулу воды, и при этом молекулы уменьшаются, то есть зародыш уменьшается и переходит из точки $M+1$ в точку M. Тогда

$$\frac{df}{dt} = -J + J',$$

где J — это прямой переход, а J' — обратный переход.

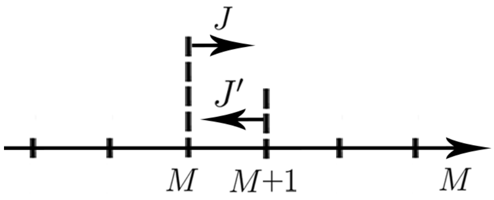

Рис. 6.7

Остается только расписать J и J' в явном виде, после чего получим кинетическое уравнение в одномерном случае.