

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ПАРАМАГНИТНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ЗВУКА

С. А. Альтшулер, Б. И. Кочелав, А. М. Леушин

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	459
2. Резонансное парамагнитное поглощение звука	460
3. Кристаллы, содержащие ионы группы железа	461
4. Ионы с эффективным спином $S' > 1/2$	464
5. Эффект на ионах Ni^{2+} в кристалле MgO	467
6. Ионы с эффективным спином $S' = 1/2$	470
7. Кристаллы, содержащие ионы редкоземельных элементов	471
8. Кристаллы, содержащие парамагнитные ионы в S -состоянии	474
9. Механизм Валлера	474
10. Акустический парамагнитный резонанс и спин-решеточная релаксация в ионных кристаллах	473
11. Металлы	478
12. Экспериментальные исследования электронного акустического парамагнитного резонанса	480
13. Акустический парамагнитный резонанс на ядрах	482
14. Экспериментальные исследования акустического парамагнитного резонанса на ядрах	484
15. Форма линии акустического парамагнитного резонанса	485
16. Импульсные методы исследования акустического парамагнитного резонанса	488
17. Двойной резонанс. Возможные применения акустического парамагнитного резонанса	492
18. Нерезонансное парамагнитное поглощение звука	493
19. Заключение	497
Цитированная литература	498

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наряду с принявшими широкий размах исследованиями поведения парамагнетиков в переменных магнитных полях успешно развивалось также изучение поглощения энергии звукового поля телами, содержащими парамагнитные частицы. Сначала теоретически было рассмотрено резонансное поглощение звука¹, представляющее собой аналог парамагнитного резонанса*). Затем были проведены детальные расчеты величины данного эффекта для различных типов парамагнетиков^{3,18} (кристаллы, содержащие ионы группы железа, редкоземельные соединения, металлы) при допущении различных механизмов взаимодействия

*) Инициатива в постановке исследований резонансного поглощения звука при надлежит Е. К. Завойскому, вскоре после открытия парамагнитного резонанса предложившему некоторым физикам заняться теорией этого явления и выяснением возможности его экспериментального обнаружения. Первые результаты теоретического рассмотрения данного явления и его количественной оценки были опубликованы Альтшулером в 1952 г.¹ В этом же году Кастлер² качественно рассмотрел вопрос о влиянии ультразвука на ядерный парамагнитный резонанс. Кастлером было сообщено о неудачной попытке Гривэ и Сузиф еще в 1949 г. обнаружить обсуждаемый эффект.

парамагнитных частиц с звуковым полем. Расчеты были распространены также на ядерные парамагнетики³¹⁻³³.

В ряде работ⁵⁵⁻⁵⁸ были теоретически выяснены интересные особенности импульсных методов изучения акустического парамагнитного резонанса. Некоторыми авторами^{50-51, 53-54} была обсуждена форма линий акустического парамагнитного резонанса и вычислены моменты кривых поглощения.

Первые экспериментальные результаты по наблюдению акустического парамагнитного резонанса принадлежат Проктору и Тантиле⁴⁰, обнаружившим данный эффект на спинах ядер Cl^{35} в кристаллах NaClO_3 . В дальнейшем эти исследования были продолжены с использованием нескольких экспериментальных методов и в различных веществах⁴¹⁻⁴⁹. Переход от ядерных к электронным спинам затруднялся необходимостью применять звуковые колебания намного больших частот. Эта задача была успешно решена в 1959 г. Джэкобсоном, Шереном и Таккером²⁶, впервые обнаружившими электронный акустический парамагнитный резонанс, обусловленный спинами ионов марганца и F -центров, внедренных в решетку кварца. Продолжение этих исследований дало много ценных сведений о свойствах решеточных колебаний и их взаимодействии со спин-системой парамагнетиков. В целом первые экспериментальные результаты по акустическому парамагнитному резонансу подтверждают существующие теоретические представления, но в ряде пунктов выявились серьезные расхождения, которые ждут своего объяснения.

Наряду с акустическим парамагнитным резонансом должно существовать также нерезонансное поглощение звука, представляющее собой аналог парамагнитного поглощения в параллельных магнитных полях⁶⁴. Вопрос о нерезонансном акустическом парамагнитном поглощении был недавно рассмотрен теоретически^{65,66}; при этом было показано, что современные экспериментальные средства позволяют сравнительно легко обнаружить этот эффект. Нерезонансное парамагнитное поглощение становится максимальным при относительно низких частотах, что должно значительно облегчить его экспериментальное изучение.

Акустический парамагнитный резонанс, видимо, найдет интересные применения. Кастлер⁶⁰ предложил использовать акустический эффект для поляризации ядер. Таунс и др.^{59,63} установили условия возникновения акустического «мазер-эффекта», осуществление которых открыло бы возможность создания генераторов и усилителей гиперзвука.

§ 2. РЕЗОНАНСНОЕ ПАРАМАГНИТНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ЗВУКА

Резонансное парамагнитное поглощение звука, или акустический парамагнитный резонанс, заключается в избирательном поглощении звуковой энергии системой магнитных частиц, наступающем тогда, когда кванты энергии звуковых колебаний становятся равными интервалам между магнитными энергетическими уровнями. Таким образом, отличие акустического эффекта от обычного парамагнитного резонанса состоит в том, что переменное магнитное поле заменяется звуковым полем той же частоты. При осуществлении обычного парамагнитного резонанса энергия, накопленная в спин-системе, передается колебаниям решетки с помощью механизма спин-решеточной релаксации. Акустический резонанс заключается в передаче энергии звуковых колебаний решетки спин-системе, происходящей опять-таки благодаря существованию спин-фононного взаимодействия. Следует, однако, иметь в виду, что парамагнитная спин-решеточная релаксация вплоть до самых низких температур обычно объясняется процессом 2-го порядка, именно, комбинационному рассеянию фоно-

нов. Резонансное же поглощение ультразвука является, очевидно, одно-фононным процессом *). Энергия, накопленная спин-системой после поглощения звука, будет благодаря релаксационным процессам возвращаться решетке совершенно так же, как и в условиях обычного парамагнитного резонанса.

Получим общее выражение для коэффициента парамагнитного резонансного поглощения звука ³. Вероятность того, что парамагнитная частица за 1 сек совершит переход между магнитными уровнями α и β , поглотив при этом один квант колебаний решетки, равна

$$A_{\alpha, \beta} = \frac{2\pi}{\hbar^2} Q_{\omega} |\langle \alpha, n_{\omega} | \mathcal{H}_{\text{с.-ф}} | \beta, n_{\omega} - 1 \rangle|^2, \quad (2,1)$$

где $\langle \alpha, n_{\omega} | \mathcal{H}_{\text{с.-ф}} | \beta, n_{\omega} - 1 \rangle$ — матричный элемент гамильтониана спин-фононного взаимодействия, n_{ω} — число фононов резонансной частоты ω , а $Q_{\omega} = \frac{\omega^2 V}{2\pi^2 v^3}$ — спектральная плотность продольных или поперечных плоскополяризованных фононов, распространяющихся в кристалле объемом V со скоростью v . Если звуковые колебания почти монохроматичны со средним разбросом частот $\Delta\omega$, то интенсивность звуковой волны, т. е. энергия, проходящая за 1 сек через площадку в 1 см², равна $I = I_{\omega} \Delta\omega$, где $I_{\omega} = v Q_{\omega} n_{\omega} \hbar \omega / V$.

Допустим, что интервал $\Delta\omega$ намного меньше ширины линии парамагнитного резонансного поглощения $\omega_{1/2}$. Тогда энергия звуковых колебаний, поглощенная за 1 сек единицей объема парамагнетика, в котором содержится N частиц, при температуре T , равна

$$E = N A_{\alpha, \beta} \frac{(\hbar \omega)^2}{kT} g(\omega) \Delta\omega, \quad \int_0^{\infty} g(\omega) d\omega = 1. \quad (2,2)$$

Здесь $g(\omega)$ — функция формы линии поглощения. Множитель $\hbar \omega / kT$ определяет разность заселенностей рассматриваемой пары магнитных уровней и тем самым избыток актов поглощения над актами испускания фононов. Из (2,1) и (2,2) для коэффициента поглощения звука получаем

$$\sigma_{\alpha, \beta} = \frac{E}{I} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \frac{N \hbar \omega V}{kT v n_{\omega}} g(\omega) |\langle \alpha, n_{\omega} | \mathcal{H}_{\text{с.-ф}} | \beta, n_{\omega} - 1 \rangle|^2. \quad (2,3)$$

Вычисление матричных элементов спин-фононного взаимодействия требует знания структуры энергетических уровней магнитных частиц и механизма, обеспечивающего связь спин-системы с колебаниями решетки. В следующих параграфах мы займемся вычислением коэффициента поглощения звука для различных типов парамагнетиков. Подавляющее количество исследований парамагнитных свойств относится к кристаллам, парамагнетизм которых обязан ионам группы железа. На акустическом эффекте в этих кристаллах мы остановимся наиболее подробно. Заметим, что все расчеты проводились без учета локальных искажений колебаний решетки, вносимых парамагнитными ионами.

§ 3. КРИСТАЛЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ИОНЫ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

Ионы группы железа входят в кристаллическую решетку обычно так, что они оказываются в октаэдрическом окружении одинаковых диамагнитных частиц — молекул воды, ионов кислорода и т. п. Поэтому электрическое поле кристалла, действующее на парамагнитный ион, со-

*) В парамагнетиках будет иметь место также комбинационное рассеяние звука, но величина этого эффекта очень мала.

стоит из сильной компоненты, имеющей кубическую (октаэдрическую) симметрию, и слабой компоненты более низкой симметрии (см. ⁴). За исключением особых случаев кристаллическое поле слабее сил, приводящих к образованию термина парамагнитного иона, но сильнее спин-орбитального взаимодействия электронов. Благодаря этому орбитальное движение подавлено и парамагнетизм имеет в первом приближении чисто спиновую природу. Расчет энергетических уровней парамагнитного иона производится при помощи следующего гамильтониана:

$$\mathcal{H}_{\text{ион}} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V}_0 + \lambda \mathbf{LS} + 2\beta \mathbf{SH} + \beta \mathbf{LH}, \quad (3,1)$$

где λ — константа спин-орбитальной связи, β — магнетон Бора, \mathbf{S} и \mathbf{L} — спиновый и орбитальный моменты вращения, \mathbf{H} — напряженность внешнего магнитного поля. В формуле (3,1) \mathcal{H}_0 — гамильтониан свободного иона, включающий все взаимодействия, не зависящие от спиновых переменных; \mathcal{V}_0 — энергия иона в электрическом поле кристалла в случае жесткой решетки; 3-й член — оператор спин-орбитальной связи; 4-й и 5-й члены — энергия во внешнем магнитном поле для спинowego и орбитального момента соответственно. Если отказаться от допущения о жесткой решетке и учесть изменения, вносимые звуком, то вместо (3,1) для парамагнитного иона, взаимодействующего с колебаниями решетки, мы получим следующий гамильтониан:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{ион}} + \mathcal{H}_{\text{реш}} + (\mathcal{V} - \mathcal{V}_0). \quad (3,2)$$

Гамильтониан, описывающий колебания решетки, имеет вид

$$\mathcal{H}_{\text{реш}} = \sum_{\omega} \hbar \omega \left(a_{\omega}^* a_{\omega} + \frac{1}{2} \right), \quad (3,3)$$

где a_{ω}^* и a_{ω} — операторы рождения и уничтожения фонона частоты ω , обладающие свойствами

$$\begin{aligned} a_{\omega}^* | \dots n_{\omega} \dots \rangle &= (n_{\omega} + 1)^{1/2} | \dots n_{\omega} + 1 \dots \rangle, \\ a_{\omega} | \dots n_{\omega} \dots \rangle &= n_{\omega}^{1/2} | \dots n_{\omega} - 1 \dots \rangle. \end{aligned} \quad (3,4)$$

Через $| \dots n_{\omega} \dots \rangle$ обозначены собственные функции системы фононов. Третий член гамильтониана, $\mathcal{V} - \mathcal{V}_0$, означающий разность энергий иона в электрическом поле кристалла с колеблющейся и жесткой решеткой, связывает между собой спин парамагнитного иона и колебания решетки. Мы здесь принимаем, что основную роль в спин-фононном взаимодействии играет механизм Кронига—Ван-Флека ^{*}), заключающийся в следующем. Колебания решетки модулируют электростатическое взаимодействие парамагнитного иона с соседними диамагнитными частицами, благодаря чему периодически изменяется орбитальное движение электронов, в большей своей части, правда, «замороженное». Периодические изменения спин-орбитальной связи приводят к переориентации электронного спина по отношению к внешнему магнитному полю.

Для дальнейших расчетов разложим \mathcal{V} по нормальным координатам Q_p октаэдрического комплекса:

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}_0 + \sum_p \mathcal{V}^p Q_p + \dots, \quad (3,5)$$

где $\mathcal{V}^p = \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial Q_p}$ — некоторые функции координат $3d$ -электронов, вычисленные

^{*}) На других релаксационных механизмах, приобретающих в некоторых случаях большое значение, мы остановимся ниже.

Ван-Флеком^{5*}). Мы можем ограничиться только линейными относительно Q_p членами разложения, ибо нас интересуют только однофононные процессы. Если разложить Q_p по нормальным координатам всей кристаллической решетки, то, рассматривая далее $\mathcal{V} - \mathcal{V}_0$ как возмущение, мы получим для интересующего нас матричного элемента оператора спин-фононного взаимодействия⁶

$$\langle \alpha, n_\omega | \mathcal{H}_{с.-ф} | \beta, n_\omega - 1 \rangle = u \sum_{p, k \geq n} a_p \langle \alpha | \lambda b_k^p \hbar \omega S_k + \lambda b_{kn}^p [2\beta H (l_k S_n + l_n S_k) + \lambda (S_k S_n + S_n S_k)] | \beta \rangle. \quad (3,6)$$

Здесь $k, n = x, y, z$, $u = n_\omega^{1/2} (\hbar \omega / d V v^2)^{1/2} \sin \varphi \cdot R$, d — плотность кристалла, φ — фазовая константа, R — равновесное расстояние от ядра парамагнитного иона до ближайшей диамагнитной частицы. Коэффициенты a_p определяются направляющими косинусами λ_m и Φ_m скорости и поляризации звуковой волны:

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= \sqrt{\frac{2}{3}} (\lambda_x \Phi_x + \lambda_y \Phi_y + \lambda_z \Phi_z), \\ a_2 &= (\lambda_x \Phi_x - \lambda_y \Phi_y), \\ a_3 &= \sqrt{\frac{1}{3}} (\lambda_x \Phi_x + \lambda_y \Phi_y - 2\lambda_z \Phi_z), \\ a_4 &= (\lambda_x \Phi_y + \lambda_y \Phi_x), \\ a_5 &= (\lambda_z \Phi_x + \lambda_x \Phi_z), \\ a_6 &= (\lambda_y \Phi_z + \lambda_z \Phi_y). \end{aligned} \right\} \quad (3,7)$$

Наконец,

$$b_k^p = - \sum_{i \neq 0} \frac{\langle 0 | \mathcal{V}^{op} | i \rangle \langle i | L_k | 0 \rangle}{(E_i - E_0)^2},$$

$$b_{kn}^p = \sum_{i, j \neq 0} \frac{\langle 0 | L_k | i \rangle \langle i | L_n | j \rangle \langle j | \mathcal{V}^{op} | 0 \rangle + \langle 0 | L_k | i \rangle \langle i | \mathcal{V}^{op} | j \rangle \langle j | L_n | 0 \rangle + \langle 0 | \mathcal{V}^{op} | i \rangle \langle i | L_k | j \rangle \langle j | L_n | 0 \rangle}{(E_i - E_0)(E_j - E_0)}, \quad (3,8)$$

где через E_0 и $|0\rangle$ обозначены энергия и волновая функция основного орбитального уровня, а энергии E_i, E_j и функции $|i\rangle, |j\rangle$ относятся к возбужденным орбитальным состояниям. Сложные выражения (3,8) получились потому, что в основном состоянии орбитальный магнитный момент равен нулю и приходится пользоваться высшими приближениями теории возмущений. Заметим, что в (3,6) не учитывались зеемановские расщепления верхних орбитальных уровней, которые дают существенные дополнительные члены, линейные в спиновых переменных.

Если подставить (3,6) в (2,3) и произвести усреднение по фазе**), то для коэффициента поглощения звука получим

$$\sigma_{\alpha, \beta} = P \omega^2 \left| \sum_{p=1}^6 a_p \langle \alpha | \mathcal{H}_p | \beta \rangle \right|^2, \quad (3,9)$$

где $P = \pi N R^2 g(\omega) / k T v^3 d$, а \mathcal{H}_p — некоторые комбинации спиновых операторов, вообще говоря, различные для разных ионов.

*) При этом мы включаем в рассмотрение также и \mathcal{V}^{o1} , которая не принималась во внимание в работе⁵, однако в случаях, когда симметрия кристаллического поля на парамагнитном ионе ниже кубической, а нижний орбитальный уровень в кубическом поле является триплетом, она может вносить вклад в спин-фононное взаимодействие.

**) Такого рода усреднение допустимо, если длина звуковой волны намного меньше линейных размеров кристалла.

Представление коэффициента поглощения звука в виде функции матричных элементов некоторых спиновых операторов очень удобно по следующей причине. Экспериментальное изучение спектра парамагнитного резонанса дает возможность установить вид так называемого спин-гамильтониана. Нахождение собственных значений и собственных функций этого гамильтониана дает систему спиновых энергетических уровней и позволяет вычислить вероятности магнитных дипольных переходов между ними. При помощи этих же собственных функций, вычисляя матричные элементы от спиновых операторов \mathcal{H}_p , мы сможем легко вычислить коэффициент резонансного поглощения звука для каждой пары спиновых уровней.

В дальнейшем мы установим вид операторов \mathcal{H}_p для всех возможных конфигураций $3d$ -электронов. При этом мы разделим ионы на две группы в зависимости от того, является ли система спиновых уровней кramerсовым дублетом (эффективный спин $S' = 1/2$) или же мультиплетом ($S' > 1/2$). Дело в том, что в первом случае никакие электрические поля не в состоянии снять вырождение энергетического уровня и, следовательно, изменения кристаллического поля, вызываемые звуковыми колебаниями, менее эффективны, чем во втором случае.

§ 4. ИОНЫ С ЭФФЕКТИВНЫМ СПИНОМ $S' > 1/2$

Теория акустического парамагнитного резонанса для ионов данного типа рассматривалась в работах ^{3,7,8}. Расчеты показывают, что для всех ионов с $S' > 1/2$ спиновые операторы \mathcal{H}_p имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1 &= \varepsilon_1 (S_x^2 + S_y^2), & \mathcal{H}_4 &= \varepsilon_4 (S_x S_y + S_y S_x), \\ \mathcal{H}_2 &= \varepsilon_2 (S_y^2 - S_x^2), & \mathcal{H}_5 &= \varepsilon_5 (S_z S_x + S_x S_z), \\ \mathcal{H}_3 &= \sqrt{\frac{1}{3}} \varepsilon_3 (S_x^2 + S_y^2 - \eta S_z^2), & \mathcal{H}_6 &= \varepsilon_6 (S_y S_z + S_z S_y). \end{aligned} \quad (4,1)$$

Значения параметров ε_k будут для каждого иона установлены ниже. Заметим, что, получая формулы (4,1) из общего выражения для гамильтониана спин-фононного взаимодействия (3,6), мы пренебрегли членом, пропорциональным $\lambda \beta H$, ибо он мал по сравнению с членом, пропорциональным λ^2 во всей области практически применяемых магнитных полей.

При получении (4,1) предполагалось, что оси координат x, y, z совпадают с тетрагональными осями октаэдра. Такой выбор координатных осей удобен, если поле низкой симметрии является тетрагональным. Если же оно имеет тригональную симметрию, то удобнее перейти к новой системе координат x', y', z' с осью z' , направленной вдоль тригональной оси октаэдра, и осью y' , расположенной в плоскости xOy . Теперь операторы приобретают вид:

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{H}'_1 &= \varepsilon'_1 (S_{x'}^2 + S_{y'}^2), \\ \mathcal{H}'_2 &= \sqrt{\frac{1}{3}} \varepsilon'_2 [(S_{x'} S_{y'} + S_{y'} S_{x'}) - \sqrt{2} (S_{y'} S_{z'} + S_{z'} S_{y'})], \\ \mathcal{H}'_3 &= \sqrt{\frac{1}{3}} \varepsilon'_3 [V \sqrt{2} (S_{z'} S_{x'} + S_{x'} S_{z'}) - (S_{y'}^2 - S_{x'}^2)], \\ \mathcal{H}'_4 &= \sqrt{\frac{1}{3}} \varepsilon'_4 (S_{x'}^2 + S_{y'}^2 - \eta S_{z'}^2), \\ \mathcal{H}'_5 &= \sqrt{\frac{1}{3}} \varepsilon'_5 [V \sqrt{2} (S_{x'} S_{y'} + S_{y'} S_{x'}) + (S_{y'} S_{z'} + S_{z'} S_{y'})], \\ \mathcal{H}'_6 &= \sqrt{\frac{1}{3}} \varepsilon'_6 [V \sqrt{2} (S_{y'}^2 - S_{x'}^2) + (S_{z'} S_{x'} + S_{x'} S_{z'})]. \end{aligned} \right\} \quad (4,2)$$

Нужно иметь в виду, что в связи с поворотом координатных осей коэффициенты a_p в основной формуле (3,9) необходимо заменить коэффициентами a'_p , которые определяются следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} a'_1 &= \sqrt{\frac{2}{3}} (\lambda_{x'} \Phi_{x'} + \lambda_{y'} \Phi_{y'} + \lambda_{z'} \Phi_{z'}), \\ a'_2 &= \sqrt{\frac{1}{3}} [V\sqrt{2} (\lambda_{y'} \Phi_{z'} + \lambda_{z'} \Phi_{y'}) - \lambda_{x'} \Phi_{y'} - \lambda_{y'} \Phi_{x'}], \\ a'_3 &= -\sqrt{\frac{1}{3}} [\lambda_{x'} \Phi_{x'} - \lambda_{y'} \Phi_{y'} + V\sqrt{2} (\lambda_{z'} \Phi_{x'} + \lambda_{x'} \Phi_{z'})], \\ a'_4 &= -\sqrt{\frac{1}{3}} (\lambda_{x'} \Phi_{x'} + \lambda_{y'} \Phi_{y'} - 2\lambda_{z'} \Phi_{z'}), \\ a'_5 &= \sqrt{\frac{1}{3}} [V\sqrt{2} (\lambda_{x'} \Phi_{y'} + \lambda_{y'} \Phi_{x'}) + \lambda_{y'} \Phi_{z'} + \lambda_{z'} \Phi_{y'}], \\ a'_6 &= \sqrt{\frac{1}{3}} [\lambda_{z'} \Phi_{x'} + \lambda_{x'} \Phi_{z'} - V\sqrt{2} (\lambda_{x'} \Phi_{x'} - \lambda_{y'} \Phi_{y'})]. \end{aligned} \right\} \quad (4,3)$$

Переходим к рассмотрению отдельных ионов.

1) $3d^2 \ ^3F, \ V^{3+}$. Последовательное расщепление орбитальных уровней сильным полем кубической симметрии и слабым полем тетрагональной

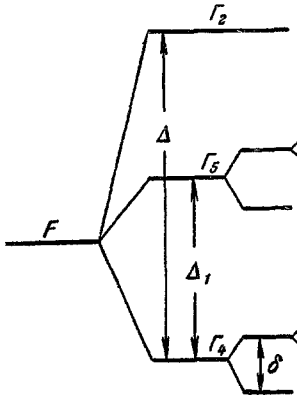


Рис. 1. Схема последовательного расщепления F -терма в сильном электрическом поле кубической симметрии и слабом поле тетрагональной или тригональной симметрии.

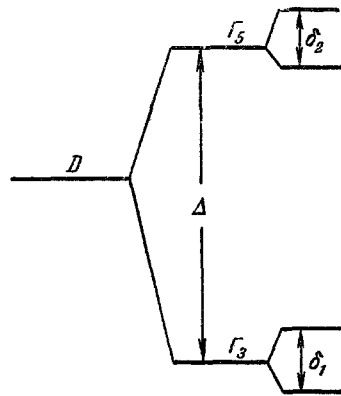


Рис. 2. Схема последовательного расщепления D -терма в сильном электрическом поле кубической симметрии и слабом поле тетрагональной симметрии.

ной или тригональной симметрии показано на рис. 1. Состояния, возникающие в поле кубической симметрии, классифицируются по неприводимым представлениям группы октаэдра Γ_k в обозначениях, введенных Бете⁹. Так как $\delta \ll \Delta$, то можно ограничиться рассмотрением участия в спин-фонном взаимодействии только уровней Γ_4 . Расчеты показывают, что

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_1 &= \varepsilon'_1 = -\frac{15\sqrt{6}}{8} \left(\frac{ee'}{R^2} \right) \left(\frac{\lambda}{\delta} \right)^2 \frac{\bar{r}_0^4}{R^4}, \\ \varepsilon_2 &= \varepsilon'_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon'_3 = \frac{27}{56} \left(\frac{ee'}{R^2} \right) \left(\frac{\lambda}{\delta} \right)^2 \left(\frac{12}{5} \frac{\bar{r}_0^2}{R^2} - \frac{25}{6} \frac{\bar{r}_0^4}{R^4} \right), \\ \varepsilon_4 &= \varepsilon'_4 = \varepsilon_5 = \varepsilon'_5 = \varepsilon_6 = \varepsilon'_6 = -\frac{27}{28} \left(\frac{ee'}{R^2} \right) \left(\frac{\lambda}{\delta} \right)^2 \left(\frac{1}{5} \frac{\bar{r}_0^2}{R^2} - \frac{5}{3} \frac{\bar{r}_0^4}{R^4} \right), \\ \eta &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (4,4)$$

где e — элементарный заряд, e' — эффективный заряд ближайшей к парамагнитному иону диамагнитной частицы, \bar{r}_0^2 и \bar{r}_0^4 — средний квадрат и средняя 4-я степень расстояния $3d$ -электрона от ядра парамагнитного иона.

2) $3d^3 {}^4F$, V^{3+} , Cr^{3+} ; $3d^8 {}^3F$, Ni^{2+} . Схема расщеплений орбитальных уровней обратна картине, приведенной на рис. 1. Нижним орбитальным уровнем является синглет Γ_2 . Расчеты дают:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_1 = \varepsilon'_1 &= 0, \\ \varepsilon_2 = \varepsilon'_2 = -\varepsilon_3 = \varepsilon'_3 &= \frac{25}{3} \left(\frac{ee'}{R^2} \right) \left(\frac{\lambda}{\Delta_1} \right)^2 \frac{\bar{r}_0^4}{R^4}, \\ \varepsilon_4 = -\varepsilon'_4 = \varepsilon_5 = \varepsilon'_5 = \varepsilon_6 = \varepsilon'_6 &= \\ &= -\frac{2}{21} \frac{\lambda^2}{\Delta_1} \left(\frac{ee'}{R^2} \right) \left[15 \left(\frac{2}{\Delta} + \frac{1}{\Delta_1} \right) \frac{\bar{r}_0^2}{R^2} + 5 \left(\frac{3}{\Delta} - \frac{2}{\Delta_1} \right) \frac{\bar{r}_0^4}{R^4} \right], \\ \eta &= 2. \end{aligned} \right\} \quad (4,5)$$

3) $3d^4 {}^5D$, Cr^{2+} , Mn^{3+} . Картина расщепления орбитальных уровней приведена на рис. 2. Вычисления приводят к

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_1 &= 0, \\ \varepsilon_2 &= -\frac{12}{7} \left(\frac{ee'}{R^2} \right) \left(\frac{\lambda^2}{\Delta \delta_1} \right) \left(3 \frac{\bar{r}_0^2}{R^2} + \frac{25}{12} \frac{\bar{r}_0^4}{R^4} \right), \\ \varepsilon_3 = \varepsilon_4 = \varepsilon_5 = \varepsilon_6 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (4,6)$$

Следует иметь в виду, что поле тригональной симметрии не расщепляет дублет Γ_3 и поэтому в силу эффекта Яна — Теллера¹⁰ кристаллическое поле приобретает более низкую симметрию. Этот случай нами не рассматривается.

4) $3d^6 {}^5D$, Fe^{2+} . Схема расщеплений орбитальных уровней обратна картине, приведенной на рис. 2. В кубическом поле нижним орбитальным уровнем является триплет Γ_5 . Вычисления дают:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_1 = \varepsilon'_1 &= -\frac{5\sqrt{6}}{9} \left(\frac{ee'}{R^2} \right) \left(\frac{\lambda}{\delta_2} \right)^2 \frac{\bar{r}_0^4}{R^4}, \\ \varepsilon_2 = \varepsilon'_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon'_3 &= -\frac{1}{7} \left(\frac{ee'}{R^2} \right) \left(\frac{\lambda}{\delta_2} \right)^2 \left(9 \frac{\bar{r}_0^2}{R^2} - \frac{25}{3} \frac{\bar{r}_0^4}{R^4} \right), \\ \varepsilon_4 = \varepsilon'_4 = \varepsilon_5 = \varepsilon'_5 = \varepsilon_6 = \varepsilon'_6 &= \\ &= \frac{2}{7} \left(\frac{ee'}{R^2} \right) \left(\frac{\lambda}{\delta_2} \right)^2 \left(3 \frac{\bar{r}_0^2}{R^2} - \frac{5}{3} \frac{\bar{r}_0^4}{R^4} \right), \\ \eta &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (4,7)$$

Остановимся на некоторых общих выводах, вытекающих из полученных результатов для резонансного поглощения звука в кристаллах, содержащих ионы с $S' > 1/2$.

В силу квадратичной зависимости \mathcal{H}_p от спиновых переменных правила отбора разрешенных переходов между спиновыми уровнями под влиянием звука для ионов с полуцелым S носят квадрупольный характер. Например, переход $M = -1/2 \rightarrow M = 1/2$ намного менее вероятен перехода $-1/2 \rightarrow 3/2$ (M — магнитное спиновое квантовое число). В применявшемся нами приближении, поскольку мы пренебрегли в гамильтониане (3,6) членом, пропорциональным H , вероятность перехода $-1/2 \rightarrow 1/2$ равна нулю.

С большой точностью можно принять, что матричные элементы $\langle \alpha | \mathcal{H}_p | \beta \rangle$ не зависят от частоты ω , и поэтому, согласно (3,9), коэффициент

поглощения звука $\sigma \sim \omega^2$. Из (3,9) вытекает также, что коэффициент σ обратно пропорционален температуре T кристалла; это справедливо, если такова же зависимость от T разности заселенности уровней α и β .

Спиновые переменные входят в выражение для σ в четвертых степенях. Поэтому только за счет величины спина поглощение, обязанное ионам Fe^{2+} , Cr^{2+} , может стать большим, чем в кристаллах с ионами Ni^{2+} , на целый порядок. Но коэффициент σ будет, главным образом, определяться характером расщепления основного энергетического уровня парамагнитного иона в кристаллическом поле и величиной спин-орбитальной связи. Так, например, из-за того, что у ионов Cr^{3+} , Ni^{2+} в кубическом поле нижний орбитальный уровень является синглетом, коэффициент σ может на несколько порядков оказаться меньшим, чем у других ионов. В табл. I, взятой из работы ⁸, приведены результаты приблизительных численных оценок σ , сделанных при некоторых одинаковых для всех ионов значениях N , v и т. д.

Таблица I
Коэффициент поглощения звука
для ионов с $S' > 1/2$

$$\sigma = A \left(\frac{\omega^2}{4\pi^2 T} \right) \cdot 10^{-19} \text{ см}^{-1}$$

Конфигурация и терм иона	Спин	Ион	A
$d^2 \text{ } ^3F$	1	V^{3+}	10^6
$d^3 \text{ } ^4F$	$3/2$	Cr^{3+} , V^{2+}	1
$d^4 \text{ } ^5D$	2	Cr^{2+} , Mn^{3+}	10^5
$d^6 \text{ } ^5D$	2	Fe^{2+}	10^6
$d^8 \text{ } ^3F$	1	Ni^{2+}	10^3

Очень существенна скорость распространения звука, ибо $\sigma \sim 1/v^3$. Уже поэтому поглощение продольных и поперечных звуковых волн будет различным. Это различие может оказаться намного более значительным, если обратить внимание на величины a_p , которыми согласно (3,7) и (3,9) определяется зависимость σ от направления распространения и характера поляризации звуковой волны. Надо, однако, иметь в виду, что приведенные в (3,9) выражения для a_p получены в предположении, что окружение парамагнитного иона является октаэдрическим.

Коэффициент σ может сильно меняться в зависимости от направления магнитного поля \mathbf{H} , но выявить эту зависимость без детальных расчетов трудно, ибо она определяется собственными функциями спин-гамильтониана.

§ 5. ЭФФЕКТ НА ИОНАХ Ni^{2+} В КРИСТАЛЛЕ MgO

Для примера мы проведем детальный расчет коэффициента поглощения звука σ для ионов Ni^{2+} ($S=1$), изоморфно заменяющих часть ионов Mg^{2+} в кубической решетке кристалла MgO . В данном случае спин-гамильтониан имеет совсем простой вид ¹¹:

$$\mathcal{H}_s = g\beta\mathbf{H}\mathbf{S}, \quad (5,1)$$

ибо кристаллическое поле кубической симметрии не расщепляет энергетические уровни частиц с $S < 2$. Энергия E_M спиновых уровней в магнитном поле \mathbf{H} равна

$$E_{-1} = -g\beta H, \quad E_0 = 0, \quad E_1 = g\beta H. \quad (5,2)$$

Мы ограничимся рассмотрением следующих частных случаев: а) поле \mathbf{H} параллельно тетрагональной оси кристалла и б) поле \mathbf{H} параллельно тригональной оси.

а) $\mathbf{H} \parallel Oz$. В этом случае согласно (4,1) эрмитовы спиновые операторы \mathcal{H}_p имеют следующие отличные от нуля недиагональные матричные элементы:

$$\left. \begin{aligned} \langle M-2 | \mathcal{H}_2 | M \rangle &= -\frac{1}{2} \varepsilon_2 \sqrt{(S+M)(S+M-1)(S-M+1)(S-M+2)}, \\ \langle M-2 | \mathcal{H}_4 | M \rangle &= \frac{i}{2} \varepsilon_4 \sqrt{(S+M)(S+M-1)(S-M+1)(S-M+2)}, \\ \langle M-1 | \mathcal{H}_5 | M \rangle &= \frac{1}{2} \varepsilon_4 (2M-1) \sqrt{(S+M)(S-M+1)}, \\ \langle M-1 | \mathcal{H}_6 | M \rangle &= \frac{i}{2} \varepsilon_4 (2M-1) \sqrt{(S+M)(S-M+1)}. \end{aligned} \right\} (5,3)$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \langle -1 | \mathcal{H}_2 | 1 \rangle &= -\varepsilon_2, & \langle 0 | \mathcal{H}_5 | \pm 1 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \varepsilon_4, \\ \langle -1 | \mathcal{H}_4 | 1 \rangle &= i\varepsilon_4, & \langle 0 | \mathcal{H}_6 | \pm 1 \rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}} \varepsilon_4. \end{aligned} \quad (5,4)$$

В дальнейшем расчет коэффициента σ мы проведем для звуковой волны, распространяющейся вдоль поля и перпендикулярно к нему. Чтобы указать направление звуковой волны и ее поляризацию, мы припишем коэффициенту σ два верхних индекса. Подставляя величины (5,4) в (3,9) и воспользовавшись (3,7), получим неравные нулю значения $\sigma_{\alpha,\beta}^{mn}$ в следующих случаях:

1. Переход $-1 \rightarrow 1$ ($\Delta M = 2$):

$$\begin{aligned} \sigma_{-1,1}^{xx} &= \sigma_{-1,1}^{yy} = P\varepsilon_2^2 \omega^2, \\ \sigma_{-1,1}^{xy} &= \sigma_{-1,1}^{yx} = P\varepsilon_4^2 \omega^2. \end{aligned} \quad (5,5)$$

Как видим, поглощение звука имеет место, если направления распространения и поляризации волны перпендикулярны к магнитному полю \mathbf{H} .

2. Переход $0 \rightarrow \pm 1$ ($\Delta M = 1$):

$$\sigma_{0,\pm 1}^{xz} = \sigma_{0,\pm 1}^{zx} = \sigma_{0,\pm 1}^{yz} = \sigma_{0,\pm 1}^{zy} = P\varepsilon_4^2 \omega^2. \quad (5,6)$$

С этим переходом связано поглощение только поперечных волн, направление распространения или поляризации которых параллельно магнитному полю \mathbf{H} .

Перейдем к численной оценке σ . Из величины расщеплений в кристаллическом поле ¹¹ $\Delta = 14800 \text{ см}^{-1}$, $\Delta_1 = 8600 \text{ см}^{-1}$ вытекает, что $ee'/R^2 \sim 3,27 \cdot 10^{-3} \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-1}$; для иона Ni^{2+} в кристалле MgO $\lambda = -245 \text{ см}^{-1}$. При помощи радиальных функций $3d$ -электронов свободного атома Ni^{2+} легко вычислить ¹² $r_0^2 = 0,31 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$, $r_0^4 = 0,29 \cdot 10^{-32} \text{ см}^4$. Из рентгеноструктурных данных ¹³ известно, что $R = 2,1 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ и, следовательно, плотность кристалла $d = 3,5 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Если положить $N \sim 1,5 \cdot 10^{19} \text{ ионов/см}^3$, $g(\omega) \sim \frac{1}{\omega_{1/2}} \sim 10^{-8} \text{ сек}$ и принять для продольных колебаний $v_l = 3 \cdot 10^5 \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1}$, а для поперечных

колебаний $v_t = 2 \cdot 10^5$ см·сек, то при $T = 300^\circ \text{K}$ имеем:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{-1,1}^{xx} &= \sigma_{-1,1}^{yy} = 5,5 \cdot 10^{-21} \omega^2, \\ \sigma_{-1,1}^{xy} &= \sigma_{-1,1}^{yx} = 0,5 \cdot 10^{-21} \omega^2, \\ \sigma_{0,\pm 1}^{xz} &= \sigma_{0,\pm 1}^{zx} = \sigma_{0,\pm 1}^{yz} = \sigma_{0,\pm 1}^{zy} = 0,5 \cdot 10^{-21} \omega^2. \end{aligned} \right\} \quad (5,7)$$

б) $\mathbf{H} \parallel Oz'$. Для матричных элементов операторов \mathcal{H}'_p (4,2), воспользовавшись (5,3), имеем:

$$\left. \begin{aligned} \langle -1 | \mathcal{H}'_2 | 1 \rangle &= \frac{i}{\sqrt{3}} \varepsilon_2, & \langle 0 | \mathcal{H}'_2 | \mp 1 \rangle &= -\frac{i}{\sqrt{3}} \varepsilon_2, \\ \langle -1 | \mathcal{H}'_3 | 1 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} \varepsilon_2, & \langle 0 | \mathcal{H}'_3 | \mp 1 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} \varepsilon_2, \\ \langle -1 | \mathcal{H}'_5 | 1 \rangle &= i \sqrt{\frac{2}{3}} \varepsilon_4, & \langle 0 | \mathcal{H}'_5 | \mp 1 \rangle &= -\frac{i}{\sqrt{6}} \varepsilon_4, \\ \langle -1 | \mathcal{H}'_6 | 1 \rangle &= -\sqrt{\frac{2}{3}} \varepsilon_4, & \langle 0 | \mathcal{H}'_6 | \mp 1 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} \varepsilon_4. \end{aligned} \right\} \quad (5,8)$$

Подставляя эти значения $\langle \alpha | \mathcal{H}_p | \beta \rangle$ в (3,9), получаем отличные от нуля коэффициенты в следующих случаях:

1. Переход $-1 \rightarrow 1$ ($\Delta M = 2$):

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{-1,1}^{x'x'} &= \sigma_{-1,1}^{y'y'} = \frac{1}{9} P (2\varepsilon_4 - \varepsilon_2)^2 \omega^2, \\ \sigma_{-1,1}^{x'y'} &= \sigma_{-1,1}^{y'x'} = \frac{1}{9} P (2\varepsilon_4 + \varepsilon_2)^2 \omega^2, \\ \sigma_{-1,1}^{x'z'} &= \sigma_{-1,1}^{z'x'} = \sigma_{-1,1}^{y'z'} = \sigma_{-1,1}^{z'y'} = \frac{2}{9} P (\varepsilon_2 - \varepsilon_4)^2 \omega^2. \end{aligned} \right\} \quad (5,9)$$

2. Переход $0 \rightarrow \pm 1$ ($\Delta M = 1$):

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{0,\pm 1}^{x'x'} &= \sigma_{0,\pm 1}^{y'y'} = \sigma_{0,\pm 1}^{x'y'} = \sigma_{0,\pm 1}^{y'x'} = \frac{2}{9} P (\varepsilon_2 + \varepsilon_4)^2 \omega^2, \\ \sigma_{0,\pm 1}^{z'x'} &= \sigma_{0,\pm 1}^{x'z'} = \frac{1}{9} P (2\varepsilon_2 + \varepsilon_4)^2 \omega^2, \\ \sigma_{0,\pm 1}^{y'z'} &= \sigma_{0,\pm 1}^{z'y'} = \frac{1}{9} P (2\varepsilon_2 - \varepsilon_4)^2 \omega^2. \end{aligned} \right\} \quad (5,10)$$

Численные оценки при тех же значениях параметров, что и в а), приводят к

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{-1,1}^{x'x'} &= \sigma_{-1,1}^{y'y'} = 1,05 \cdot 10^{-21} \omega^2, \\ \sigma_{-1,1}^{x'y'} &= \sigma_{-1,1}^{y'x'} = 1,03 \cdot 10^{-21} \omega^2, \\ \sigma_{-1,1}^{z'x'} &= \sigma_{-1,1}^{x'z'} = \sigma_{-1,1}^{y'z'} = \sigma_{-1,1}^{z'y'} = 5,6 \cdot 10^{-21} \omega^2, \\ \sigma_{0,\pm 1}^{x'x'} &= \sigma_{0,\pm 1}^{y'y'} = 0,8 \cdot 10^{-21} \omega^2, \\ \sigma_{0,\pm 1}^{x'y'} &= \sigma_{0,\pm 1}^{y'x'} = 3,0 \cdot 10^{-21} \omega^2, \\ \sigma_{0,\pm 1}^{x'z'} &= \sigma_{0,\pm 1}^{z'x'} = 7,0 \cdot 10^{-21} \omega^2, \\ \sigma_{0,\pm 1}^{y'z'} &= \sigma_{0,\pm 1}^{z'y'} = 9,6 \cdot 10^{-21} \omega^2. \end{aligned} \right\} \quad (5,11)$$

Мы видим, что в случае магнитного поля, направленного вдоль тригональной оси, для всех переходов возможно поглощение и продольных и поперечных волн.

§ 6. ИОНЫ С ЭФФЕКТИВНЫМ СПИНОМ $S' = 1/2$

Теория акустического парамагнитного резонанса для ионов данного типа рассматривалась в работах ^{3,7,8}. В § 3 и 4 мы видели, что интересующие нас операторы \mathcal{H}_p состоят из двух частей: 1) члена, линейного относительно спиновых переменных S_k и пропорционального малой величине $\omega = 2\beta H = 2\hbar \omega/g$, и 2) члена, квадратичного относительно S_k и пропорционального $\lambda \gg \omega$. Для ионов с $S' > 1/2$ мы пренебрегли линейным членом. Однако в случае $S' = 1/2$ матричные элементы от квадратичных комбинаций спиновых компонент равны нулю, поэтому для ионов, рассматриваемых в данном параграфе, приходится учитывать член, пропорциональный ω .

Сначала мы рассмотрим ионы с $S = S' = 1/2$. Из вычислений вытекает, что если поле низкой симметрии является тетрагональным, то

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{H}_1 &= \omega \varepsilon_1 (l_x S_x + l_y S_y), & \mathcal{H}_4 &= \omega \varepsilon_4 (l_x S_y + l_y S_x), \\ \mathcal{H}_2 &= \omega \varepsilon_2 (l_y S_y - l_x S_x), & \mathcal{H}_5 &= 2\omega \varepsilon_5 l_x S_z, \\ \mathcal{H}_3 &= \sqrt{\frac{1}{3}} \omega \varepsilon_3 (l_x S_x + l_y S_y), & \mathcal{H}_6 &= 2\omega \varepsilon_6 l_y S_z. \end{aligned} \right\} \quad (6,1)$$

Если поле низкой симметрии является тригональным, то

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{H}'_1 &= \omega \varepsilon_1 (l_{x'} S_{x'} + l_{y'} S_{y'}), \\ \mathcal{H}'_2 &= \omega \varepsilon_2 \sqrt{\frac{1}{3}} [(l_{x'} S_{y'} + l_{y'} S_{x'}) - 2\sqrt{2} l_{y'} S_{z'}], \\ \mathcal{H}'_3 &= -\omega \varepsilon_3 \sqrt{\frac{1}{3}} [(l_{y'} S_{y'} - l_{x'} S_{x'}) - 2\sqrt{2} l_{x'} S_{z'}], \\ \mathcal{H}'_4 &= \omega \varepsilon_4 \sqrt{\frac{1}{3}} (l_{x'} S_{x'} + l_{y'} S_{y'}), \\ \mathcal{H}'_5 &= \omega \varepsilon_5 \sqrt{\frac{2}{3}} [(l_{x'} S_{y'} + l_{y'} S_{x'}) + \sqrt{2} l_{y'} S_{z'}], \\ \mathcal{H}'_6 &= \omega \varepsilon_6 \sqrt{\frac{2}{3}} [(l_{y'} S_{y'} - l_{x'} S_{x'}) + \sqrt{2} l_{x'} S_{z'}]. \end{aligned} \right\} \quad (6,2)$$

Как уже указывалось в § 4, в случае поля тригональной симметрии в формуле (3,9) коэффициенты a_p нужно заменить коэффициентами a'_p (см. (4,3)).

Переходим к рассмотрению отдельных ионов.

1) $3d^1 {}^2D$, Ti^{3+} . Картина расщепления орбитальных уровней обратна схеме, изображенной на рис. 2. Вычисления, учитывающие вклад в спин-фононное взаимодействие только уровней нижнего триплетта Γ_5 , дают

$$\varepsilon_i(\text{Ti}^{3+}) = \frac{1}{\lambda} \varepsilon_i(\text{Fe}^{2+}). \quad (6,3)$$

Значения параметров ε_i для Fe^{2+} приведены в (4,7).

2) $3d^9 {}^2D$ Cu^{2+} . Картина расщепления орбитальных уровней дана на рис. 2. Поле тригональной симметрии не расщепляет нижний орбитальный дублет. Поэтому наши расчеты относятся только к тетрагональному полю кристалла. Вычисления показывают, что

$$\varepsilon_i(\text{Cu}^{2+}) = \frac{1}{\lambda} \varepsilon_i(\text{Cr}^{2+}). \quad (6,4)$$

3) $3d^7 {}^4F$ Co^{2+} . Ион Co^{2+} представляет собой особый случай. Дело в том, что у всех изученных до настоящего времени кристаллов, содержащих ион Co^{2+} , действие поля низкой симметрии имеет один порядок со

спин-орбитальной связью. Поэтому система энергетических уровней этого иона представляет собой совокупность крамеровских дублетов, отделенных интервалами $\sim 200\text{--}300\text{ см}^{-1}$. Таким образом, хотя у свободного иона Co^{2+} спин $S=3/2$, в кристалле эффективный спин $S'=1/2$. Расчет спин-фонового взаимодействия для произвольного направления магнитного поля крайне громоздок. Вычисления, выполненные для поля H , параллельного тетрагональной оси z , с учетом только ближайшего к основному крамерсова дублета, показали, что коэффициент поглощения звука равен

$$\sigma = P \frac{\hbar^2 \omega^4}{4\pi^2 g^2} q^2 (a_5^2 + a_6^2), \quad (6,5)$$

где параметр $q \sim 10^9\text{ см}^{-1}$.

Наиболее характерной особенностью рассматриваемой в этом параграфе группы ионов является другая частотная зависимость величины эффекта: у ионов с $S' > 1/2$ $\sigma \sim \omega^2$, у ионов с $S'=1/2$ $\sigma \sim \omega^4$. В остальном эти две группы ионов мало отличаются друг от друга. В табл. II приведены результаты приблизительных численных оценок⁸, сделанных при некоторых значениях N , v , ..., одинаковых для всех ионов.

Таблица II

Коэффициенты поглощения звука
для ионов с $S'=1/2$

$$\sigma = A \left(\frac{\omega^4}{16\pi^4 T} \right) \cdot 10^{-40}\text{ см}^{-1}$$

Конфигурация и терм иона	Спин	Ион	A
$d^1\ ^2D$	$S'=S=1/2$	Ti^{3+}	10^4
$d^7\ ^4F$	$S'=1/2, S=3/2$	Co^{2+}	10^2
$d^9\ ^2D$	$S'=S=1/2$	Cu^{2+}	1

§ 7. КРИСТАЛЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ИОНЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Наиболее характерным для парамагнитных свойств кристаллов данного типа является большой вклад, вносимый в магнитную восприимчивость как орбитальными, так и спиновыми моментами, что объясняется неспособностью кристаллического поля нарушить спин-орбитальную связь в электронных оболочках редкоземельных ионов⁴. В отличие от ионов группы железа, редкоземельные ионы в большинстве случаев не имеют простого октаэдрического окружения. Симметрия кристаллического поля, действующего на редкоземельные ионы, обычно является тригональной. В этом поле энергетический уровень свободного парамагнитного иона, содержащего нечетное число электронов, расщепляется на ряд крамеровских дублетов; если же число электронов четно, то возникают синглетные и дублетные подуровни. Для примера на рис. 3 и 4 приведены схемы расщепления энергетических уровней ионов Pr^{3+} , Ho^{3+} ; Ce^{3+} , Nd^{3+} в этилсульфатах. Интервалы Δ между уровнями в среднем равны $10\text{--}100\text{ см}^{-1}$.

Механизм спин-фонового взаимодействия в кристаллах с редкоземельными ионами был рассмотрен в работах^{14,15}. Колебания решетки, модулируя кристаллическое поле, могут непосредственно изменить ориентацию магнитного момента редкоземельного иона, ибо в рассматриваемом нами случае связь между спиновым и орбитальным моментами электронной оболочки сильнее действия электрического поля кристалла.

После предварительных оценок величины резонансного поглощения звука на редкоземельных ионах³ детальные расчеты были выполнены для этилсульфатов всех редкоземельных элементов¹⁶. При этом выявилось громадное различие в величине эффекта между ионами с четным и нечетным числом электронов. Дело в том, что в случае ионов с четным числом

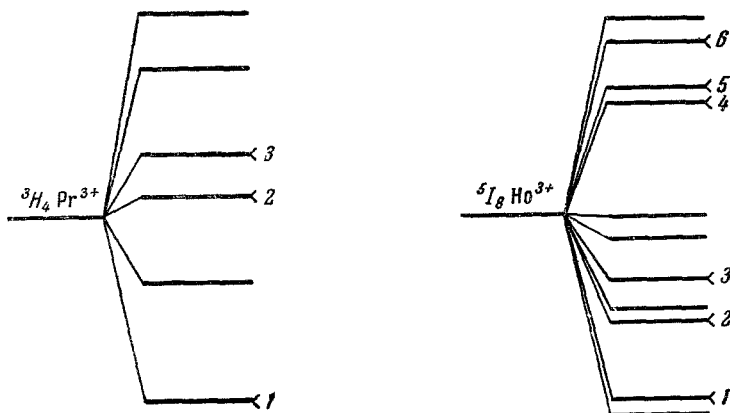


Рис. 3. Схема расщепления основных уровней ионов Pr^{3+} и Ho^{3+} в кристаллическом поле этилсульфатов.

электронов вырождение энергетических уровней может быть полностью снято кристаллическим полем достаточно низкой симметрии. Поэтому при расчетах методом возмущений спин-фононное взаимодействие появляется уже в первом приближении. Коэффициент поглощения

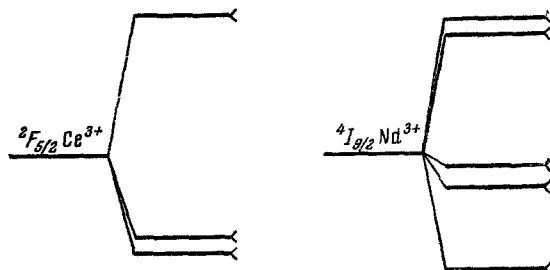


Рис. 4. Схема расщепления основных уровней ионов Ce^{3+} и Nd^{3+} в кристаллическом поле этилсульфатов.

звuka, связанный с переходами между подуровнями, возникающими вследствие расщепления внешним магнитным полем некрамерсового дублета, равен

$$\sigma = \alpha P \left(\frac{ee'}{R} \right)^2 \left(\frac{\bar{r}_0^2}{R^2} \right)^2 \omega^2, \quad (7,1)$$

где α — некоторый численный множитель, который сильно зависит от направления распространения звука. Поглощение максимально для звуковой волны, идущей перпендикулярно к тригональной оси кристалла; для звука, распространяющегося вдоль кристаллической оси, $\alpha=0$. В табл. III приведены результаты расчетов коэффициента поглощения продольной звуковой волны σ_l , распространяющейся перпендикулярно к оси

Таблица III

Коэффициенты поглощения продольных звуковых волн
в этилсульфатах редкоземельных ионов с четным числом электронов

$$\sigma_1 = A \left(\frac{\omega^2}{4\pi^2 T} \right) \cdot 10^{-13} \text{ см}^{-1}$$

Ион	№ дублета	Интервал между дублетом и основным уровнем (в см ⁻¹)	A	Ион	№ дублета	Интервал между дублетом и основным уровнем (в см ⁻¹)	A
Pr ³⁺	1	0	1,7	Ho ³⁺	1	4	7,3
	2	170	8,8		2	47	15,8
	3	242	1,7		3	60	150,1
Eu ³⁺	1	270	800,7		4	139	0
					5	141	1,5
					6	197	150,1
Tb ³⁺	1	7	3,7	Tm ³⁺	1	14	5,6
	2	24	10,5		2	26	12,0
	3	26	60,8		3	98	49,4
	4	50	10,5		4	129	13,4

кристалла. Для поперечных волн коэффициент поглощения может быть вычислен по формуле

$$\sigma_{tr} = \frac{4}{9} \left(\frac{v_1}{v_{tr}} \right)^3 \sigma_1, \quad (7,2)$$

где v_1 и v_t — скорости продольных и поперечных волн. Следует иметь в виду, что у ионов рассматриваемого нами типа $g_{\perp} = 0^{15}$.

Возможность наблюдения акустического парамагнитного резонанса в рассматриваемых нами веществах существенно связана со следующими обстоятельствами.

Во-первых, благодаря эффекту Яна—Теллера вырождение энергетических уровней ионов с четным числом электронов оказывается полностью снятым. Правда, ян—теллеровские расщепления для редких земель невелики, порядка $0,01—0,1 \text{ см}^{-1}$, но все же для получения ясно выраженного резонансного эффекта необходимо применение частот, больших 1000 Мгц . Во-вторых, спин-фононное взаимодействие в редкоземельных соединениях настолько велико, что при нормальных температурах линии парамагнитного резонанса полностью расплываются. Поэтому измерения необходимо проводить при температуре жидкого гелия; в некоторых случаях допустима температура жидкого водорода. В-третьих, у редкоземельных ионов с четным числом электронов нижний уровень может оказаться синглетом. Имеющие же интерес для эффекта парамагнитного резонанса дублетные уровни могут при низких температурах оказаться чрезвычайно слабо заселенными. Так, у иона Eu^{3+} основному уровню соответствует квантовое число полного момента вращения $I=0$; первый же возбужденный уровень лежит выше на 270 см^{-1} . У ионов редкоземельных элементов с нечетным числом электронов энергетические уровни в кристаллическом поле представляют собой кramer-совы дублеты, вследствие чего матричные элементы спин-фононного взаимодействия отличны от нуля лишь во втором приближении теории возмущений. Поэтому коэффициент поглощения σ отличается от величины, даваемой формулой (7,1) множителем $(\hbar \omega / \Delta)^2$. Так, для Nd^{3+} интервал

$\Delta = 170 \text{ см}^{-1}$ и при $T = 20^\circ \text{ К}$ вычисления дают $\sigma = 3 \cdot 10^{-39} (\omega/2\pi)^4 \text{ см}^{-1}$. Частотная зависимость оказывается такою же, как и у ионов группы железа с $S' = 1/2$. Величина поглощения, очевидно, очень чувствительна к расположению ближайших энергетических уровней. Так, у этилсульфата церия интервал между нижними двумя дублетами всего лишь 3 см^{-1} , что увеличивает коэффициент σ до $\sim 10^{-35} (\omega/2\pi)^4 \text{ см}^{-1}$.

Приведенные в данном параграфе результаты вычислений акустического эффекта являются довольно грубыми по следующим причинам. Во-первых, в расчетах использовалась упрощенная картина нормальных колебаний кристалла. Более точный учет характера колебаний частиц, окружающих парамагнитный ион, провести трудно из-за сложной структуры кристаллической ячейки. Поэтому заключения, касающиеся зависимости коэффициента поглощения от направления и поляризации звуковой волны, носят весьма приблизительный характер.

Во-вторых, спин-фононное взаимодействие в ряде случаев оказывается настолько значительным, что вряд ли оправдано применение метода возмущений.

§ 8. КРИСТАЛЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ПАРАМАГНИТНЫЕ ИОНЫ В S -СОСТОЯНИИ

Среди парамагнетиков особое место занимают кристаллы, содержащие ионы Mn^{2+} , Fe^{3+} , Eu^{2+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} . Все эти ионы находятся в S -состоянии и поэтому кристаллическое поле вызывает крайне малые расщепления их основного уровня, не превышающие обычно 1 см^{-1} . Вычисления величины резонансного поглощения звука проводились для ионов Mn^{2+} и Fe^{3+} ($S = 5/2$) при допущении, что расщепление основного энергетического уровня под действием кристаллического и внешнего магнитного полей определяется спин-гамильтонианом следующего простого «кубического» вида ³:

$$\mathcal{H}_s = \frac{1}{6} a \left[S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - \frac{1}{3} S(S+1)(3S^2 + S - 1) \right] + g\beta H S. \quad (8,1)$$

Как и для других ионов с $S' > 1/2$, рассмотренных нами в § 4, коэффициент σ может быть вычислен по формуле (3,9). Спиновые операторы \mathcal{H}_p имеют тот же вид (4,1), выражения для параметров e_i очень громоздки, и мы их приводить здесь не будем. Общие свойства резонансного поглощения звука, установленные в § 4, относятся и к ионам в S -состоянии. Величина эффекта может быть оценена по формуле

$$\sigma = \alpha P a^6 \omega^2, \quad (8,2)$$

где α — численный множитель.

Детальные расчеты показывают, что в сильных магнитных полях $g\beta H \gg a$ запрещены переходы $M \rightarrow -M$, где магнитное квантовое число $M = 1/2, 3/2, 5/2$. Другие переходы возможны между соседними уровнями под влиянием поперечных колебаний и между уровнями с $\Delta M = 2$ под действием продольных волн.

§ 9. МЕХАНИЗМ ВАЛЛЕРА

Если орбитальный магнетизм атомов подавлен, то в парамагнитных веществах с большими магнитными моментами атомов и с большой плотностью парамагнитных частиц, как показано одним из авторов ¹⁷, главную роль в спин-фононном взаимодействии может играть модуляция колебаниями решетки магнитных дипольных взаимодействий атомов (механизм Валлера). Резонансное поглощение звука, обязанное данному механизму, рассмотрено в работе ¹⁸.

Допустим, для простоты, что парамагнитные частицы образуют простую кубическую решетку и пусть постоянная решетки равна R . Воспользовавшись обычным выражением для оператора магнитного дипольного взаимодействия,

$$U_{kl} = g^2 \beta^2 \left(\frac{(\mathbf{S}_k \mathbf{S}_l)}{r_{kl}^3} - \frac{3(\mathbf{S}_k \cdot \mathbf{r}_{kl})(\mathbf{S}_l \cdot \mathbf{r}_{kl})}{r_{kl}^5} \right). \quad (9,1)$$

и допуская, что звуковая волна распространяется вдоль оси x , мы можем придать квадрату матричного элемента спин-фононного взаимодействия, входящему в (2,3), следующий вид:

$$|\langle \alpha, n_\omega | \mathcal{H}_{c.-\Phi} | \beta, n_\omega - 1 \rangle| = \frac{\hbar n_\omega}{dV \omega} \sum_l \left(\frac{\omega r_{kl}}{v} \right)^2 |\langle \alpha | U_{klx} | \beta \rangle|, \quad (9,2)$$

где

$$U_{klx} = \frac{\partial U_{kl}}{\partial x_{kl}}, \quad (9,3)$$

а суммирование проводится по всем парамагнитным частицам. Мы будем пользоваться таким представлением, в котором S_{kz} и S_{lz} диагональны; соответствующие магнитные квантовые числа обозначим M_k и M_l . Для переходов $\Delta M_k = 1$, $\Delta M_l = 0$ при помощи (9,1), (9,3) находим квадрат соответствующего элемента матрицы U_{klx} :

$$\begin{aligned} & \langle M_k, M_l | U_{klx} | M_k + 1, M_l \rangle^2 = \\ & = \frac{9g^4 \beta^4}{4r_{kl}^4} z_{kl}^2 [2x_{kl}^2 (x_{kl}^2 + y_{kl}^2) - 10x_{kl}^2 r_{kl}^2 + r_{kl}^4] M_l^2 (S + M_k)(S - M_k + 1). \end{aligned} \quad (9,4)$$

Произведя усреднение по различным направлениям распространения звука по отношению к осям кристалла, а также по возможным значениям M_k и M_l , получим

$$|\langle M_k, M_l | U_{klx} | M_k + 1, M_l \rangle|^2 = \frac{253}{84} \frac{g^4 \beta^4}{r_{kl}^4} S(S+1)^2 (2S+1). \quad (9,5)$$

Подставляя это выражение в (9,2), а затем в (2,3) и учитывая только влияние ближайших соседей, получаем для коэффициента поглощения

$$\sigma = \gamma_\perp P Z \left(\frac{g^2 \beta^2}{R^4} \right)^2 S(S+1)^2 (2S+1) \omega^2, \quad (9,6)$$

где Z — число ближайших соседей иона в кристаллической решетке, а $\gamma_\perp = 253/42$.

Наши вычисления относятся к поглощению звуковых колебаний, распространяющихся перпендикулярно к приложенному магнитному полю. Если провести аналогичный расчет для волны, параллельной магнитному полю, то мы получим то же выражение (9,6), но только с другим коэффициентом $\gamma_\parallel = 8/21$.

Для коэффициента поглощения, обязанного двойным переходам ($\Delta M_k = +1$, $\Delta M_l = +1$), получаем

$$\sigma = \gamma P Z \left(\frac{g^2 \beta^2}{R^4} \right)^2 (S+1)^2 (2S+1)^2 \omega^2, \quad (9,7)$$

где $\gamma_\perp = 20/7$, $\gamma_\parallel = 20/21$. Таким образом, оказывается, что линия, отвечающая резонансному условию

$$\hbar \omega = 2g\beta H, \quad (9,8)$$

должна иметь примерно ту же интенсивность, что и обычная линия, положение которой определяется условием

$$\hbar\omega = g\beta H. \quad (9,9)$$

Оценка σ по формуле (9,6) для MnF_2 при температуре $T=300^\circ \text{K}$, $\omega_{1/2}/2\pi = 10^9 \text{ сек}^{-1}$ дает $\sigma \sim 10^{-21} \omega^2 \text{ см}^{-1}$.

В веществах с большой плотностью магнитных ионов, кроме диполь-дипольных взаимодействий, также велики будут и обменные силы. Роль этих сил в спин-фононном взаимодействии может быть очень заметна, так как они быстро убывают с расстоянием. Однако, если обменное взаимодействие имеет изотропную форму $\mathcal{H}_{\text{обм}} = \sum_l I(r_{kl}) (S_l S_k)$, то оно не может благодаря колебаниям решетки вызвать переходы между зеемановскими уровнями, ибо матрица $\mathcal{H}_{\text{обм}}$ диагонализуется одновременно с матрицей зеемановской энергии $g\beta H \sum_k S_{zk}$. Учет спин-орбитальной связи приводит к возникновению анизотропных обменных сил. Предполагая, что эти силы имеют дипольную форму¹⁹

$$\mathcal{H}_{\text{обм}} = \sum_l I(r_{kl}) [(S_k S_l) - 3r_{kl}^{-3} (S_k r_{kl})(S_l r_{kl})], \quad (9,10)$$

в работе¹⁸ показано, что они могут увеличить полученные выше значения σ , обязанные только диполь-дипольным взаимодействиям, на один-два порядка.

§ 10. АКУСТИЧЕСКИЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС И СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Акустический парамагнитный резонанс и парамагнитная спин-решеточная релаксация самым тесным образом связаны между собой, поскольку оба данных явления обязаны спин-фононным взаимодействиям. Эта связь становится особенно простой и непосредственной, если иметь в виду релаксацию при достаточно низких температурах, обеспечивающих преобладающую роль однофононных процессов. В этом параграфе, говоря о спин-решеточной релаксации, мы будем предполагать, что она обеспечивается однофононными процессами.

Установим соотношение между временем спин-решеточной релаксации τ при температуре кристалла T_0 и коэффициентом резонансного поглощения звука σ при температуре T . Сначала примем, что $S'=1/2$; тогда вероятность поглощения фонона за 1 секунду под влиянием тепловых колебаний решетки $A=1/2\tau$. Вместе с тем эта вероятность пропорциональна дебаевской плотности фононных состояний ϱ_l и среднему значению квантового числа \bar{n}_l при температуре T_0 , так что

$$A = A_0 \varrho_l \bar{n}_l, \quad (10,1)$$

$$\varrho_l = \frac{\omega^2 V}{\pi^2 v^3}, \quad \bar{n}_l = \frac{kT}{\hbar\omega}.$$

В выражении для ϱ_l мы учитываем только поперечные колебания, ибо $A \sim v^{-5}$, а скорость поперечных волн намного меньше, чем у продольных.

Под коэффициентом σ мы будем понимать коэффициент поглощения поперечных звуковых волн, усредненный по различным направлениям распространения и всевозможным поляризациям. Интенсивность звуковой волны равна $I = I_\omega \Delta \omega$, где $I_\omega = v \varrho_\omega \bar{n}_\omega \hbar \omega / V$, а ϱ_ω и \bar{n}_ω имеют тот же смысл, что и ϱ_l и n_l , но относятся к звуковым колебаниям. Воспользовавшись далее

формулами (2,1), (2,2), (2,3), мы легко получаем

$$\sigma = \frac{\pi^2}{2} \frac{\hbar^2 N v^2}{k^2 T T_0 \tau} g(\omega). \quad (10,2)$$

Если $S' > 1/2$ и, следовательно, число спиновых уровней больше двух, то каждой паре спиновых уровней α, β соответствуют некоторая вероятность спин-фононного перехода $A_{\alpha,\beta}$ и некоторый коэффициент поглощения звука $\sigma_{\alpha,\beta}$. Время релаксации, измеряемое методом параллельных полей или же релаксационные времена $\tau_{\alpha,\beta}$, получаемые путем насыщения различных линий парамагнитного резонанса, представляют собой сложные функции вероятностей перехода $A_{\alpha,\beta}$. Поэтому невозможно установить простую зависимость между релаксационными временами $\tau_{\alpha,\beta}$ и коэффициентами $\sigma_{\alpha,\beta}$. Все же и в случае $S' > 1/2$ формула (10,2) приближенно справедлива, в особенности если под σ и τ понимать средние значения коэффициентов поглощения $\sigma_{\alpha,\beta}$ и релаксационных времен $\tau_{\alpha,\beta}$.

В силу того что магнитные дипольные переходы возможны не для каждой пары спиновых уровней, данные о $\tau_{\alpha,\beta}$, получаемые методом насыщения, вообще говоря, недостаточны для однозначного определения величин $A_{\alpha,\beta}$. Между тем отношения вероятностей спин-фононных переходов даются теорией наиболее точно и поэтому очень важна возможность экспериментального определения этих отношений. От знания вероятностей перехода $A_{\alpha,\beta}$, для каждой пары спиновых уровней зависит также нахождение наилучших условий поляризации ядер при помощи некоторых динамических методов и, в особенности, повышение эффективности парамагнитных усилителей (мазеров).

При получении соотношения (10,2) мы молчаливо предполагали, что как резонансное поглощение звука, так и спин-решеточная релаксация обусловлены одним и тем же механизмом спин-фононного взаимодействия. Между тем хорошо известно, что теория спин-решеточной релаксации в ионных кристаллах при низких температурах встречается с большими трудностями. Результаты измерения зависимости релаксационных времен от концентрации парамагнитных ионов, напряженности внешнего магнитного поля и от температуры очень часто находятся в явном противоречии с теоретическими предсказаниями. По мнению Ван-Флека²⁰, всем этим фактам может быть найдено объяснение, если допустить, что обмен энергией между спинами ионов и фононами происходит не непосредственно, а через иррегулярности решетки («обменные карманы» и др.). Эта точка зрения нашла некоторые экспериментальные подтверждения. Экспериментальное изучение акустического парамагнитного резонанса, в частности, установление того, насколько хорошо оправдывается соотношение (10,2), должно иметь большое значение для выяснения природы спин-решеточной релаксации. В этой связи большой интерес будут иметь результаты измерений зависимости коэффициента поглощения звука от концентрации парамагнитных ионов, от частоты звука, от температуры кристалла.

Кочелаяев^{21,22} обратил внимание на следующие два обстоятельства, которые могут оказаться существенными как для акустического парамагнитного резонанса, так и для процессов спин-решеточной релаксации.

В некоторых кристаллах существуют выделенные парамагнитные комплексы, например шесть водных молекул с парамагнитным ионом в центре. Частицы внутри комплекса связаны друг с другом намного сильнее, чем с другими атомами кристалла. Благодаря этому смещение парамагнитного иона относительно какой-либо соседней с ним частицы становится намного меньше средней величины относительного смещения соседних атомов для всего кристалла. В результате спин-фононное

взаимодействие ослабляется и, как показывают расчеты ²¹, релаксационные и акустические эффекты могут уменьшиться на несколько порядков.

Серьезное влияние на характер спин-фононного взаимодействия могут оказать дефекты кристаллической решетки, вызывающие рассеяние упругих волн. Как показали расчеты ²², если амплитуда рассеянной волны не зависит от частоты, то упругие колебания решетки, обусловленные рассеянными волнами, связаны со спин-системой намного сильнее, чем колебания, вызываемые плоскими волнами. Вследствие этого в формулах для коэффициента поглощения появляется множитель $\eta N^{-4/3} \omega^{-2}$; через η обозначен некоторый параметр, характеризующий дефект решетки. Для ионов с $S' > 1/2$ исчезнет зависимость σ от частоты звука ω ; в случае же $S' > 1/2$ эта зависимость становится более слабой, $\sigma \propto \omega^2$. Отметим также, что если акустический парамагнитный резонанс в основном обусловлен поглощением рассеянных волн, то установленная в предыдущих параграфах зависимость σ от направления падающей звуковой волны должна исчезнуть в результате усреднения по всевозможным значениям косинусов λ_i .

§ 11. МЕТАЛЛЫ

Изучение акустического резонанса на электронных спинах в металлах представляет особый интерес. Это обусловлено тем, что исследование поглощения электромагнитных волн в металлах очень затруднено из-за скин-эффекта.

Возможность наблюдения акустического резонанса на спинах электронов проводимости в металлах была рассмотрена в работе ²³. За основную причину взаимодействия спинов со звуковым полем здесь принимается модуляция внутрискристаллического поля звуковыми колебаниями, сказывающаяся на спинах благодаря спин-орбитальной связи. Задача решается путем исследования намагниченности M электронного газа в присутствии звука

$$M = \frac{\beta}{(2\pi\hbar)^3} \int \text{Sp}(\sigma q) dp. \quad (11,1)$$

Здесь q — одночастичный оператор плотности электронного газа, σ — оператор Паули, интегрирование проводится по пространству импульсов электрона. Движение электронов описывается феноменологически путем введения времени свободного пробега электронов t_l и времени парамагнитной релаксации $\tau_{\text{сп}}$. После решения кинетического уравнения для q легко находится намагниченность M , которое имеет резонансный характер. Ширина резонансной линии оказалась равной

$$\omega_{1/2} = \frac{1}{\omega \tau_{\text{сп}}} + \omega \left(\frac{u}{v} \right)^2 t_l, \quad (11,2)$$

где u — скорость электрона. Поскольку резонанс заметен лишь при $\omega_{1/2} \ll \omega$, резонансные частоты должны удовлетворять условию

$$\tau_{\text{сп}}^{-1} \ll \omega \ll t_l^{-1} \left(\frac{v}{u} \right)^2. \quad (11,3)$$

В частности, для Li и Be, в которых время парамагнитной релаксации $\tau_{\text{сп}}$ определяется примесями ($\tau_{\text{сп}} \geq 10^{-7}$ сек), при высоких температурах (когда $t_l \sim 10^{-13} \div 10^{-14}$ сек) численная оценка дает $\omega \sim 10^8 \div 10^9$ сек⁻¹. Отсюда видно, что резонансное значение магнитного поля должно быть малым. Это оправдывает пренебрежение квантованием орбитального движения электронов при отыскании оператора плотности. Из условий возможности наблюдения резонанса следует также, что при акустическом резонансе на спинах свободных электронов не удастся поляризовать ядра, поскольку

для получения заметной поляризации нужны сильные магнитные поля и низкие температуры.

Для оценки порядка величины коэффициента поглощения звука вблизи резонанса получена следующая формула:

$$\sigma = 48 \ln 2 \frac{\Omega^2}{\omega^2} \frac{\chi \Delta g \epsilon u a q^2 k (\overline{q u})^2}{\beta \, dv [(\Omega - \omega)^2 + \omega_{1/2}^2]}, \quad (11,4)$$

где Ω — ларморова частота, χ — парамагнитная восприимчивость металлов, Δg — разность g -факторов свободного электрона и электрона в решетке, a — постоянная решетки ϵ и u — энергия и скорость электрона на граничной ферми-поверхности, а черта — усреднение по ней; q и k — волновые вектора звука и электрона соответственно. Численная оценка показывает, что $\sigma \leq 10^{-5} \text{ см}^{-1}$. Это значение коэффициента поглощения показывает, что эффект акустического резонанса на спинах электронов проводимости значительно превышает эффект на ядрах ($\sigma \sim 10^{-8} \div 10^{-9} \text{ см}^{-1}$), уже обнаруженный экспериментально.

Рассмотрим возможность наблюдения парамагнитного акустического резонанса в редкоземельных металлах¹⁸. Парамагнетизм этих металлов обусловлен глубоко лежащими внутри атомов $4f$ -электронами; влияние электронов проводимости незначительно. Поэтому имеется большое сходство между магнитными свойствами редкоземельных металлов и солей этих элементов. Путем сравнения теоретических расчетов с экспериментальными данными по парамагнитному резонансу в металлическом цери, празеодиме и неодиме было установлено²⁴, что атомы этих металлов трижды ионизованы и что расщепление их энергетических уровней определяется электрическим полем, имеющим ту же симметрию, что и кристаллическая решетка. В связи со всем этим разумно предположить, что спин-фононное взаимодействие в редкоземельных металлах определяется тем же механизмом, что и в солях этих элементов, а именно модуляцией электрического поля колебаниями решетки. Поэтому вычисления коэффициента поглощения энергии звука проводятся аналогично тому, как это сделано в § 7. Различие обусловлено только разной симметрией кристаллического поля. Остановимся вначале на металлах, обладающих кубической решеткой, к которым относятся β -церий, β -празеодим, европий и иттербий. Их общим свойством является то, что кристаллическое поле кубической симметрии не расщепляет полностью энергетические уровни ионов, остается некрамерово вырождение, которое может быть снято полем более низкой симметрии. Такое поле возникает, в частности, при возбуждении в кристалле звуковых колебаний; отсюда ясно, что спин-фононное взаимодействие будет отлично от нуля уже в первом приближении теории возмущений. Поэтому коэффициент поглощения звука в этом случае будет определяться также формулой (7,1).

Приведем для примера численную оценку коэффициента поглощения звука в β -церии. Если эффективный заряд $e' = e$ и если взять наибольшее возможное значение α (которое соответствует перпендикулярной ориентации магнитного поля относительно направления звуковой волны), то для $T = 300^\circ \text{ К}$ получим $\sigma \sim 10^{-18} \omega^2 \text{ см}^{-1}$.

Обсудим возможность наблюдения эффекта в редкоземельных металлах с гексагональной решеткой. В металлах, ионы которых содержат четное число электронов (α -Pr, Tb, Ho, Pm), коэффициент поглощения звука может иметь тот же порядок величины, что и в металлах с кубической решеткой, поскольку некоторые уровни энергии этих ионов в электрическом поле гексагональной симметрии сохраняют двукратное (некрамерово) вырождение. Иначе обстоит дело с металлами, ионы которых имеют нечетное число электронов. В этом случае электрическое поле

гексагональной симметрии вызывает полное расщепление уровней энергии, сохраняя лишь двукратное крамеровское вырождение. Так как это вырождение не может быть снято никаким электрическим полем, то спин-решеточная связь может появиться только во втором приближении. Поэтому резонансное поглощение звука в этих металлах будет примерно в $(g\beta H/\Delta)^2$ раз меньше, чем в металлах с кубической решеткой (Δ — расщепление энергетических уровней в электрическом поле). Это же относится также к самарию, решетка которого тетрагональна.

Особый случай представляет собой гадолиний, ион которого находится в S -состоянии. Спин-решеточное взаимодействие у Gd^{3+} , по-видимому, определяется магнитными и обменными взаимодействиями.

§ 12. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО АКУСТИЧЕСКОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Для получения четкого эффекта электронного акустического парамагнитного резонанса необходимо, чтобы резонансные частоты были намного больше ширины линий поглощения. В большинстве случаев выполнение этого условия требует применения гиперзвука. К тому же, видимо, и величина эффекта значительно возрастает на высоких частотах. Техника генерирования гиперзвука разработана еще недостаточно хорошо²⁵. Особые трудности представляет передача гиперзвука от генератора к исследуемому веществу. Поэтому естественным было стремление получить сначала эффект на пьезоэлектрических кристаллах, содержащих парамагнитные центры в виде примесей или дефектов решетки. Действительно, первые удачные опыты относятся к кристаллам кварца, в которых было обнаружено резонансное поглощение гиперзвука на примесных ионах Mn^{2+} и F -центрах²⁶.

Заметим, что трудности, связанные с необходимостью применения сверхвысоких частот, могут быть иногда обойдены, если использовать переходы между спиновыми уровнями, которые сближаются (почти пересекаются) в больших магнитных полях (например, у иона Ce^{3+} переход $-3/2 \rightarrow +1/2$). Возможности таких экспериментов обсуждены в работе⁷. До настоящего времени для экспериментального изучения акустического парамагнитного резонанса применялись два метода: 1) измерение коэффициента поглощения и 2) измерение фактора насыщения.

Измерения коэффициента σ дают непосредственные сведения о спин-фононном взаимодействии. Но применение этого метода требует абсолютных измерений потерь звуковой мощности, происходящих как из-за интересующего нас резонансного эффекта, так и по другим причинам. Для того чтобы избежать связанных с такими измерениями трудностей, Шерен²⁷ недавно предложил использовать двойные фонон-фотонные квантовые переходы. Вероятность такого двойного квантового перехода пропорциональна произведению плотности энергии фононов и фотонов. По поглощенной энергии фотонов, измерение которой несложно, можно будет судить об абсолютной величине поглощенной звуковой энергии.

В методе насыщения обычного парамагнитного резонанса, широко применяемом для измерения времен спин-решеточной релаксации, используется следующая формула для фактора насыщения q :

$$q_{\alpha, \beta} = \frac{N_{\alpha} - N_{\beta}}{N_{\alpha}^0 - N_{\beta}^0} = [1 + 2\tau_{\alpha, \beta} A_{\alpha, \beta}]^{-1}, \quad (12,1)$$

где $N_{\alpha}^0 - N_{\beta}^0$ — разность заселенностей уровней α и β , если парамагнетик находится в равновесном состоянии; $N_{\alpha} - N_{\beta}$ — та же величина в условиях насыщения; $A_{\alpha, \beta}$ — вероятность перехода $\alpha \rightarrow \beta$ под влиянием радиоча-

стотного магнитного поля и $\tau_{\alpha,\beta}$ — релаксационное время, характеризующее процесс установления равновесия, если оно было нарушено путем изменения заселенностей уровней α и β . Измеряя $q_{\alpha,\beta}$ и $A_{\alpha,\beta}$, находят $\tau_{\alpha,\beta}$. Формула (12,1) будет относиться также к фактору насыщения акустического парамагнитного резонанса, если под $A_{\alpha,\beta}$ понимать вероятность перехода $\alpha \rightarrow \beta$ под влиянием звуковых колебаний. В акустических экспериментах (предполагая, что известно время релаксации $\tau_{\alpha,\beta}$) измеряют $q_{\alpha,\beta}$ и, таким образом, находят $A_{\alpha,\beta}$. Недостатком метода насыщения является необходимость вспомогательных измерений для определения $\tau_{\alpha,\beta}$.

В большинстве выполненных до сих пор экспериментальных работ измерялись факторы насыщения или же просто отмечались факты воздействия звука резонансной частоты на обычный электронный парамагнитный резонанс. В первых экспериментах по резонансному поглощению звука Джэкобсен, Шерен и Таккер²⁶ наблюдали влияние генерируемого в кварце звука удвоенной резонансной частоты на сигналы обычного парамагнитного резонанса, обязанные примесным ионам Mn^{2+} и парамагнитным центрам, образующимся вследствие облучения кристалла кварца нейтронами, электронами или γ -лучами. Частичное насыщение линий происходило как под влиянием продольных, так и поперечных звуковых колебаний.

Мэттак и Стрэндберг^{28,6} наблюдали, как сигналы обычного парамагнитного резонанса на ионах Cr^{3+} в корунде и MgO и F -центров в кварце насыщались при наложении ультразвука частоты 13 $M\mu$. На ионах Cr^{3+} в корунде были проверены правила отбора, установленные в § 3. Для запрещенного под влиянием звука перехода между подуровнями крамеровского дублета $\pm 1/2$ с точностью до 1% наложение ультразвука не сказывалось на величине обычного резонансного сигнала. Для разрешенных переходов при помощи ультразвука достигалось практически полное насыщение.

Для ионов Cr^{3+} в кристалле MgO вследствие отсутствия заметных тонких расщеплений спиновых уровней насыщение обычного резонансного сигнала под воздействием ультразвука должно было бы наступать очень легко. Данные опыта оказались в полном противоречии с предсказаниями теории. Из измерений величины насыщения вытекает, что спин-фононные взаимодействия в 10⁷ раз меньше ожидаемых. По мнению Мэттака и Стрэндберга столь значительное расхождение теории и эксперимента связано с тем, что внедрение трехзарядного иона Cr^{3+} вместо двухзарядного иона Mg^{2+} вносит сильные локальные изменения решетки.

Работа Шерена²⁹ была специально посвящена проверке справедливости квадрупольных правил отбора для ионов Cr^{3+} в корунде и ионов Mn^{2+} и Fe^{3+} в MgO . В кристаллах генерировались продольные звуковые колебания частоты 9 $kM\mu$. Для всех трех ионов результаты измерений оказались в хорошем согласии с правилами отбора.

Таккер³⁰, возбуждая продольные колебания частоты 9,1 $kM\mu$ вдоль тригональной оси рубина, изучал зависимость коэффициента поглощения σ от ориентации статического магнитного поля. Экспериментальные данные оказались в хорошем согласии с теоретическими кривыми. Когда магнитное поле было направлено параллельно тригональной оси кристалла, то, как и ожидалось, поглощение звука отсутствовало. Теория предсказывает возможность поглощения в этом случае только поперечных фононов.

В этой же работе впервые были выполнены абсолютные измерения коэффициентов поглощения, показавшие, что $\sigma = 4 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ как для перехода $1 \rightarrow 2$ при $\theta = 20^\circ$, так и для перехода $3 \rightarrow 4$ при $\theta = 70^\circ$ (уровни пронумерованы сверху вниз, θ — угол магнитного поля с тригональной осью

кристалла), что по порядку величины согласуется с теоретическим значением σ , приведенным в табл. I.

Интересный результат был получен Джэкобсеном с сотрудниками²⁶. Величина спин-фоонного взаимодействия в их акустических экспериментах оказалась на три порядка меньше величины связи спинов с фононами, обнаруженной в низкотемпературных релаксационных измерениях. По-видимому, спин-решеточная релаксация при низких температурах осуществляется не через прямые процессы, а какими-то другими способами, возможно, через иррегулярности кристаллов²⁰.

§ 13. АКУСТИЧЕСКИЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС НА ЯДРАХ

Резонансное поглощение звука имеет место не только в электронных парамагнетиках, но и в веществах, обладающих ядерным парамагнетизмом. Предварительная оценка коэффициентов поглощения звука на ядрах была сделана Альтшулером¹⁸. Затем детальные вычисления σ были проведены Краусом и Тантилой³¹, Кесселем³², Болефом и Менесом³³.

В кристаллических ядерных парамагнетиках доминирующую роль в спин-фоонном взаимодействии играет один из следующих механизмов. Если ядерный спин $I = \frac{1}{2}$, то спин-фоонная связь обязана магнитному взаимодействию ядер с парамагнитными частицами³⁴. Величина коэффициента поглощения σ может быть оценена по формулам (9,6), (9,7), если в них заменить $(g\beta)^4$ на $(gg_{\text{яд}}\beta\beta_{\text{яд}})^2$, где $\beta_{\text{яд}}$ — ядерный магнетон, а $g, g_{\text{яд}}$ — g -факторы парамагнитного атома и ядра соответственно. Такая оценка, проведенная для протонов в $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ³⁵ привела к $\sigma \sim 10^{-23} \omega^2$ при $T = 1^\circ \text{K}$, что является вполне обнаружимым эффектом, так как Болеф и Менес³³ измеряли $\sigma \sim 10^{-9} \text{ см}^{-1}$. В случае ядер со спином $I > \frac{1}{2}$ связь спин-системы с фононами обязана электрическому квадрупольному взаимодействию ядер с кристаллическими полями, модулированными колебаниями решетки³⁶. Имеющееся теоретическое рассмотрение резонансного поглощения звука посредством квадрупольного взаимодействия относится только к кубическим кристаллам типа NaCl, на которых выполнено большинство экспериментальных работ. Наиболее общий вид гамильтониана квадрупольного взаимодействия ядра с внутрикристаллическим электрическим полем есть

$$\mathcal{H}_Q = \frac{1}{6} \sum_{jk} Q_{jk} \nabla_j \nabla_k \varphi, \quad (13,1)$$

$$\nabla_j \nabla_k \varphi = \nabla_j \nabla_k \varphi_0 + \sum_{il} S_{jkil} \varepsilon_{il}, \quad j, k, i, l = x, y, z, \quad (13,2)$$

$$Q_{jk} = -\frac{3eQ}{2I(2I-1)} \left\{ I_j I_k + I_k I_j - \frac{2}{3} \delta_{jk} I^2 \right\}. \quad (13,3)$$

Здесь eQ — величина квадрупольного момента, φ и φ_0 — потенциалы внутрикристаллического электрического поля колеблющейся и жесткой решеток, ε_{il} — компоненты тензора деформаций, S_{jkil} — тензор четвертого ранга, характеризующий связь деформаций кристалла с градиентом электрического поля.

В дальнейшем для вычисления компонент тензора градиента электрического поля мы используем точечную модель решетки. Для того чтобы учесть: 1) усиление взаимодействия за счет больших квадрупольных моментов, индуцируемых в электронных оболочках атома квадрупольным моментом ядра, 2) уменьшение взаимодействия из-за поляризации атома кристаллическим полем, 3) увеличение взаимодействия за счет ковалентной связи и другие эффекты, мы введем, как обычно, эффективный заряд $\gamma e'$ для

понов, окружающих рассматриваемое ядро (e' — заряд иона). Природа и свойства фактора γ подробно обсуждаются Козном и Рейфом³⁷. В идеальной жесткой кубической решетке $\nabla_j \nabla_k \varphi = 0$ в силу симметрии кристалла³⁸. Звуковые колебания искажают кубическую симметрию, и в (13,4) появляются члены, отличные от нуля.

Поскольку отклонения ионов от их положения равновесия значительно меньше расстояний между ними, $\nabla_j \nabla_k \varphi$ в присутствии звука можно вычислять разложением в ряд по этим отклонениям, ограничиваясь линейными членами, ибо только они ответственны за прямые процессы взаимодействия фононов со спин-системой.

Выражению для коэффициента поглощения звука можно придать такой же вид, как и для кристаллов с ионами элементов группы железа (3,9). Учитывая взаимодействие ядра только с ионами первой координационной сферы, получаем

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{H}_1 &= 0, & \mathcal{H}_4 &= 2\varepsilon (I_x I_y + I_y I_x), \\ \mathcal{H}_2 &= 3\varepsilon (I_y^2 - I_x^2), & \mathcal{H}_5 &= 2\varepsilon (I_z I_x + I_x I_z), \\ \mathcal{H}_3 &= \sqrt{3} \varepsilon [3I_z^2 - I(I+1)], & \mathcal{H}_6 &= 2\varepsilon (I_y I_z + I_z I_y). \end{aligned} \right\} \quad (13,4)$$

$$\varepsilon = 3 \left(\frac{e'}{R} \right)^2 \frac{1}{2I(2I-1)} \gamma \frac{Q}{R^2}, \quad (13,5)$$

R — равновесное расстояние от ядра до ближайшего иона.

Численные оценки величин σ для случая сильного магнитного поля, приложенного в направлении [100], приведены в табл. IV (см. ³²).

Таблица IV

Коэффициенты поглощения звука на ядрах
в кубических кристаллах

$$\sigma = A \left(\frac{\omega^2}{4\pi^2 T} \right) \gamma^2 \cdot 10^{-22} \text{ см}^{-1}$$

Ядро	Спин	Вещество	A_{1z}^{\perp}	A_{2x}^{\perp}	A_{2y}^{\perp}	A_{1x}^{\parallel}	A_{1y}^{\parallel}
Br ⁷⁹	$\frac{3}{2}$	LiBr	1,96	4,2	1,96	1,96	1,96
Br ⁷⁹	$\frac{3}{2}$	KBr	0,76	1,64	0,76	0,76	0,76
Br ⁷⁹	$\frac{3}{2}$	AgBr	1,5	3,4	1,5	1,5	1,5
J ¹²⁷	$\frac{5}{2}$	KJ	12,6	28,6	12,9	12,6	12,6

Здесь $A_{kl}^{(\parallel)}$ относится к звуку, который распространяется перпендикулярно (параллельно) к магнитному полю, поляризован по оси $l=x, y, z$, и поглощается в результате переходов $\Delta m = \pm k$. При помощи теоретически вычисленных³⁹ значений γ получаем: $\sigma_{\text{Br}^{79}(\text{KBr})} \sim 10^{20} \omega^2 \text{ см}^{-1}$. $\sigma_{\text{J}^{127}(\text{KJ})} \sim 10^{20} \omega^2 \text{ см}^{-1}$. Отметим, что акустическое исследование ядерных парамагнетиков может явиться хорошим средством экспериментального определения фактора γ .

Ядерное поглощение звука можно наблюдать не только на ядерных магнитных уровнях, но и на сверхтонких компонентах синглетных электронных уровней парамагнитных ионов. Коэффициенты поглощения звука на таких подуровнях были вычислены для нижнего простого уровня Pr^{3+} и для основного уровня Ho^{3+} в этилсульфатах¹⁶. Для Pr^{3+} получено $\sigma_l = \left(\frac{v_l}{v_t} \right)^3 \sigma_l \sim 10^{-21} \omega^2 \text{ см}^{-1}$, поглощение имеет место только для звука, распространяющегося перпендикулярно к оси кристалла. Для Ho^{3+}

$\sigma_l = \left(\frac{v_l}{v_t}\right)^3 \sigma_t \approx 10^{-17} \text{ см}^2$, причем в случае, когда направление распространения звука параллельно оси кристалла, имеет место поглощение поперечных волн; когда же звук распространяется перпендикулярно к оси кристалла, поглощение претерпевают лишь продольно поляризованные волны. Интересно отметить, что правила отбора для акустического эффекта оказываются такими же, как и для обычного парамагнитного резонанса.

§ 14. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АКУСТИЧЕСКОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА НА ЯДРАХ

В 1955 г. Проктор и Тантила ⁴⁰ сообщили, что при помощи длительного ультразвукового импульса резонансной частоты, соответствующей квадрупольному расщеплению ядер Cl^{35} в хлорате натрия (NaClO_3), ими достигнуто уменьшение разности населенностей вырожденных спиновых уровней ($m = \pm \frac{1}{2}$, $m = \pm \frac{3}{2}$, m — магнитное квантовое число ядерного спина), которое легко детектировалось методами обычного ядерного магнитного резонанса. Вскоре Проктор и Робинсон ⁴¹ выполнили аналогичные исследования на магнитных ядерных уровнях Na^{23} в монокристалле NaCl .

Экспериментальное изучение времен ядерной спин-решеточной релаксации, связанной однофононными процессам, видимо, не проводилось, так как оно требует получения сверхнизких температур. Эксперименты по акустическому парамагнитному резонансу позволяют при комнатной температуре изучать однофононные процессы. Ряд детальных исследований такого рода был выполнен на кристаллах, содержащих ядра с большими квадрупольными моментами. В этих экспериментах большие осложнения возникали из-за трудности определения плотности энергии ультразвука, действующего на спин-систему. Проктор и Тантила ⁴², продолжая свои опыты с ядрами Cl^{35} в хлорате натрия, попытались оценить фактор динамической квадрупольной связи γ Кранендонка ³⁶ (см. табл. IV), пользуясь для определения плотности звуковой энергии данными о времени фононной релаксации. Ненадежность этих данных не позволила, однако, сделать определенные заключения из сравнения с теорией. Для ядер Na^{23} в кристалле NaCl Проктор и Робинсон ⁴³ получили $\gamma = 1,4$, что почти оправдывает теорию Кранендонка без учета антиэкранирующих эффектов; оценка коэффициента поглощения дала $\sigma \approx 10^{-10} \text{ см}^{-1}$.

Дженнингс, Тантила и Краус ⁴⁴ обошли трудность нахождения плотности звуковой энергии, ограничившись определением отношения сил динамических квадрупольных связей ядер Na и J в монокристалле NaJ . Они нашли γ_J : $\gamma_{\text{Na}} = 10,9$. Тейлор и Бломберген ⁴⁵ определяли плотность энергии звуковой волны в кристалле NaCl путем измерения величины смещений, производимых звуковой волной. В результате они получили серьезное разногласие с простой точечной моделью, не учитывающей антиэкранирующих факторов: $\gamma = 5$ для Na и $\gamma = 9$ для Cl.

Все упомянутые выше эксперименты основывались на измерении степени насыщения, обусловленного ультразвуком. Менес и Болеф ⁴⁶ впервые произвели непосредственные измерения коэффициента поглощения энергии ультразвуковой волны резонансной частоты на ядрах In^{115} в монокристалле InSb . Поглощение звука в образце приводит к изменению его механической добротности, которое регистрируется по изменению электрического импеданса генератора звуковых колебаний. Наблюдаемая ими зависимость поглощения, связанного переходом $\Delta m = \pm 1$ и $\Delta m = \pm 2$, от направления распространения звука хорошо согласуется с теоретическими предсказаниями. Развивая свои исследования ³³, они измерили

коэффициенты поглощения σ на ядрах J^{127} в КJ и Vr^{79} в KBг: $\sigma_J = 1,4 \times 10^8 \text{ см}^{-1}$, $\sigma_{Vr} = 0,6 \cdot 10^9 \text{ см}^{-1}$. Это позволило определить факторы $\gamma = 38$ для J^{127} и $\gamma = 26$ для Vr^{79} . Полученные значения, как это сразу видно при сравнении с данными § 13, намного меньше теоретических.

Проведя серию измерений коэффициентов поглощения для одного и того же ядра J^{127} в различных кристаллах (CsJ, RbJ, KJ, NaJ), Менес и Болеф⁴⁷ пришли к заключению, что определенные ими величины факторов γ можно объяснить следующим образом: благодаря перекрыванию иона J с соседними атомами становится существенной примесь состояний, возникающих при переходе электрона внешней p -оболочки на возбужденные уровни. Это допущение хорошо объясняет также данные по химическому сдвигу.

Интересные работы с использованием резонансного поглощения звука были выполнены Абрагамом и Проктором^{18 49}. Эти авторы провели широкое обсуждение понятия температуры спин-системы. Для того чтобы экспериментально доказать применимость понятия спиновой температуры к ядрам с эквидистантными магнитными уровнями, необходимо было нарушить бальмановское распределение населенностей этих уровней. При помощи переменного магнитного поля сделать этого нельзя, ибо оно в равной степени воздействует на все соседние уровни. Применение ультразвука, позволяющего воздействовать на уровни с $\Delta m = \pm 2$, нарушает равновесное распределение. Как показали измерения, равновесие восстанавливается за время спин-спиновой релаксации T_2 , что говорит о применимости понятия спиновой температуры.

§ 15. ФОРМА ЛИНИИ АКУСТИЧЕСКОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

При исследовании акустического парамагнитного резонанса, как и всякого резонансного явления, источником информации являются положение линии поглощения, ее интенсивность и форма. Спектр и интенсивность линий акустического резонанса детально обсуждены выше. Перейдем к рассмотрению формы кривой поглощения.

Если падающая звуковая волна монохроматична и время жизни звуковых фононов в веществе не слишком мало, форма линии акустического парамагнитного резонанса определяется теми же причинами, что и в обычном магнитном резонансе. Различие заключается в том, что хотя система энергетических уровней в обоих случаях одна и та же, свойства акустического возмущения, вызывающего переходы между этими уровнями, иные. В связи с этим изучение формы линии поглощения акустического парамагнитного резонанса может дать дополнительные сведения о структуре спин-системы.

В идеальных кристаллах основной причиной, определяющей форму акустической резонансной линии, являются спин-спиновые взаимодействия. Этот вопрос был исследован в работах^{50, 51}. Рассмотрим систему одинаковых взаимодействующих спинов в присутствии постоянного магнитного поля, направленного вдоль оси z . Гамильтониан такой системы имеет следующий вид:

$$\mathcal{H} = g\beta H \sum_j S_z^j + \mathcal{H}_{c-c}, \quad \mathcal{H}_{c-c} = \sum_{\substack{j>k \\ \alpha \beta}} P_{\alpha\beta} S_{\alpha}^j S_{\beta}^k, \quad (15,1)$$

$$\alpha, \beta = x, y, z.$$

Второй член справа представляет собой гамильтониан спин-спиновых взаимодействий, включающий в себя магнитные диполь-дипольные и обменные взаимодействия. Пусть величина магнитного поля H настолько

велика, что $\mathcal{H}_{c.-c}$ можно рассматривать как возмущение к оператору зеемановской энергии \mathcal{H}_z . При отсутствии спин-спиновых взаимодействий все уровни спин-системы эквидистантны. С учетом $\mathcal{H}_{c.-c}$ каждый зеемановский уровень энергии превратится в полосу, ширина которой определяется величиной спин-спиновых взаимодействий. В принципе форма кривой поглощения может быть найдена путем вычисления ее моментов, причем для симметричных кривых все нечетные моменты равны нулю. Мы найдем второй момент кривой, который определяет, по крайней мере по порядку величины, ширину линии поглощения. Поскольку нас интересует форма определенной линии, лежащей на частоте $\omega_0 = ng\beta H/\hbar$ ($n=1, 2, \dots$), мы должны учесть в операторе спин-фононного взаимодействия $\mathcal{H}_{c.-ф}$ только ту часть, которая вызывает переходы между упомянутыми энергетическими полосами, отстоящими на расстояния $ng\beta H$ друг от друга. Эту часть оператора обозначим через $\mathcal{H}_{c.-ф}$.

Поскольку вероятность перехода между парой уровней спин-системы p и q под влиянием ультразвука пропорциональна $|\langle p | \mathcal{H}_{c.-ф} | q \rangle|^2$, получаем

$$\langle \omega^2 \rangle = \frac{\sum_{p,q} \{ \omega_{pq}^2 |\langle p | \mathcal{H}_{c.-ф} | q \rangle|^2 \}}{\sum_{p,q} |\langle p | \mathcal{H}_{c.-ф} | q \rangle|^2}. \quad (15,2)$$

Здесь p и q пробегает номера уровней энергии в полосах, между которыми осуществляются переходы. Формула (15,2) может быть записана в более компактном и удобном для вычислений виде

$$\langle \omega^2 \rangle = - \frac{\text{Sp} (\mathcal{H} \mathcal{H}_{c.-ф} - \mathcal{H}_{c.-ф} \mathcal{H})^2}{\hbar^2 \text{Sp} (\mathcal{H}_{c.-ф})^2}. \quad (15,3)$$

Волнистая черта сверху означает, что в гамильтониане \mathcal{H} учтена только часть, коммутирующая с \mathcal{H}_z . Подчеркиваем, что если гамильтониан \mathcal{H} не усечен указанным образом, то формула (15,2) не может быть представлена в виде (15,3), и будет представлять среднеквадратичную частоту кривой поглощения с учетом всех спутных пиков, отстоящих от интересующей нас линии на частотах, кратных ω/n . Среднеквадратичное отклонение частоты поглощения от центра линии (или, что то же самое, второй момент кривой, деленный на ее площадь — приведенный момент)

$$\langle (\Delta\omega)^2 \rangle = \left\langle \left(\omega - \frac{ng\beta H}{\hbar} \right)^2 \right\rangle \quad (15,4)$$

характеризует, как мы говорили, ширину линии. Однако ширина линии не может быть определена однозначно по $\langle (\Delta\omega)^2 \rangle$, для этого необходимо сделать допущения о форме кривой поглощения. Например, для гауссовой кривой ширина линии на полувысоте определяется так:

$$\omega_{1/2} = 2 \sqrt{2 \ln 2 \langle (\Delta\omega)^2 \rangle}. \quad (15,5)$$

Конкретный вид оператора спин-фононного взаимодействия зависит от типа парамагнетика.

В случае спина $S = 1/2$ гамильтониан спин-фононного взаимодействия в общем виде может быть представлен как линейная функция от операторов проекций спина S_x, S_y, S_z . Очевидно, что резонансная частота поглощения ультразвука будет та же, что и в обычном парамагнитном резонансе. Нетрудно убедиться, что и ширина линии резонансного поглощения ультразвука в этом случае совпадает с шириной линии магнитного резонанса.

В случае спина $S > 1/2$ для большинства парамагнетиков гамильтониан спин-фононного взаимодействия является квадратичной функцией проекций спина. Наиболее общий вид спин-фононного взаимодействия в этом

случае следующий:

$$\mathcal{H}_{\text{с.-ф}} = \sum_j [A(S_z^j S_z^j - S^{j2}) + B(S_z^j S_+^j + S_+^j S_z^j) + \\ + B^*(S_z^j S_-^j + S_-^j S_z^j) + C S_+^j S_+^j + C^* S_-^j S_-^j], \quad (15,6)$$

где $S_\pm^j = S_x^j \pm i S_y^j$ и A, B, C — линейные функции операторов рождения и уничтожения фононов. Линии поглощения лежат на частотах $g\beta H/\hbar$ и $2g\beta H/\hbar$. Расчет по формулам (15,3) и (15,4) для линии на частоте $g\beta H/\hbar$ (соответствующей переходу $\Delta M = \pm 1$) приводит к следующему результату для второго момента кривой поглощения:

$$\langle (\Delta\omega)^2 \rangle_{\Delta M=1} = \frac{1}{12} S(S+1) \sum_{j(\neq k)} [5(P_{xx}^{jk} + P_{yy}^{jk})^2 + 4(P_{zz}^{jk})^2]. \quad (15,7)$$

Если спин-спиновые взаимодействия определяются магнитными диполь-дипольными и изотропными обменными взаимодействиями, то

$$P_{xx}^{jk} + P_{yy}^{jk} = -g^2 \beta^2 r_{jk}^{-3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}) + 2J_{jk}, \\ P_{zz}^{jk} = g^2 \beta^2 r_{jk}^{-3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}) + J_{jk}, \quad (15,8)$$

где J_{jk} — обменный интеграл, θ_{jk} — угол между \mathbf{r}_{jk} и осью z .

Второй момент для линии на частоте $2g\beta H/\hbar$ равен

$$\langle (\Delta\omega)^2 \rangle_{\Delta M=2} = \frac{1}{6} S(S+1) \sum_{j(\neq k)} [(P_{xx}^{jk} + P_{yy}^{jk})^2 + 8(P_{zz}^{jk})^2]. \quad (15,9)$$

В работе ⁵¹ получены также формулы для четвертого момента кривой поглощения, но мы их здесь приводить не будем ввиду их громоздкости.

Из формул (15,7) и (15,9) с учетом (15,8) вытекают следующие важные следствия:

а) При наличии только магнитных диполь-дипольных взаимодействий второй момент линии резонансного парамагнитного поглощения для перехода $|\Delta M| = 2$ в два раза больше второго момента линии поглощения магнитного резонанса (ср. ⁵²). Для перехода $|\Delta M| = 1$ второй момент кривой поглощения в обоих случаях одинаков.

б) Второй момент кривой акустического парамагнитного резонанса зависит от обменных изотропных взаимодействий в противоположность магнитному резонансу.

Последнее обстоятельство позволяет надеяться, что изучение формы линии акустического резонанса даст дополнительные сведения о свойствах обменных взаимодействий. В частности, в акустическом резонансе будет, по-видимому, отсутствовать (или будет мал) хорошо известный в магнитном резонансе эффект обменного сужения линии поглощения.

Как уже говорилось, все приведенные выше формулы годятся лишь для случая, когда все спиновые уровни эквидистантны. Однако это не имеет места, за редкими исключениями, в электронных и в ядерных парамагнетиках с некубической решеткой. В связи с этим в работе ⁵³ недавно был вычислен второй момент для кривой поглощения, обусловленной переходами между зеемановскими уровнями, смещенными в результате действия кристаллического поля аксиальной симметрии (магнитное поле направлено вдоль оси симметрии). Приведенный второй момент кривой поглощения для перехода $M \rightleftharpoons M+2$ равен

$$\langle (\Delta\omega)^2 \rangle = \sum_{j(\neq k)} \frac{4}{3} (P_{zz}^{jk})^2 S(S+1)(2S+1) + \frac{1}{16} (P_{xx}^{jk} + P_{yy}^{jk})^2 \{4(M+1)^2 + \\ + [S(S+1) - M(M-1)]^2 + [S(S+1) - (M+2)(M+3)]^2\}. \quad (15,10)$$

В случае перехода $|\Delta M|=1$ $\langle(\Delta\omega)^2\rangle$ для неэквидистантных уровней всегда совпадает с формулой для магнитного резонанса. Отметим, что если резонансные линии, обусловленные тонкой и сверхтонкой структурой уровней, не разрешаются (из-за спин-спиновых взаимодействий), то ее можно считать дополнительной причиной уширения линии. Этот вопрос

еще не исследован в акустическом резонансе.

Таблица V

Парамагнитная частица	Переход	$\omega_{1/2}/2\pi$ (в кГц)	Литература
Na^{23} в NaJ	$\Delta M = 2$	4,65	44
J^{127} в NaJ	$\Delta M = 2$	4,49	44
Na^{23} в NaCl	$\Delta M = 2$	4	43
Mn^{2+} в кварце		3000	26
F-центр в кварце	$\Delta M = 1$	10^6	26

В неидеальных кристаллах возможен разброс констант кристаллического поля от атома к атому, что приведет к уширению резонансной линии. Этот эффект был исследован теоретически в работе ⁵⁴. Предполагалось, что причина разброса констант поля — наличие в кристалле дислокаций. Было показано,

в частности, что если ширина линии определяется дислокациями, то отношения вторых моментов ультразвукового (переход $\Delta M=2$) и магнитного резонансов для спинов $S=3/2$ и $S=5/2$ равны соответственно $\delta(3/2)=5/3$ и $\delta(5/2)=12/5$.

Пока имеется очень мало экспериментальных данных по ширине линии парамагнитного звукового резонанса (табл. V).

Из имеющихся данных можно заключить, что в большинстве случаев ширина линии определяется, по-видимому, дефектами решетки. В частности, экспериментальное отношение квадратов ширины акустического и магнитного резонансов не противоречит теории ($\delta(3/2)=1,7^{43}$ и $\delta(5/2)>\delta(3/2)^{33}$). Такое сравнение можно делать только в том случае, когда форма кривой акустического и магнитного резонансов совпадают, чего утверждать заранее, конечно, нельзя.

В связи с изложенным представляет большой интерес исследовать форму линии в кристаллах с минимальным числом дефектов.

§ 16. ИМПУЛЬСНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ АКУСТИЧЕСКОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Резонансное парамагнитное поглощение звука в стационарном режиме, как уже отмечалось, является аналогом обычного парамагнитного резонанса. В последние годы были открыты и широко исследуются эффекты магнитной индукции и спинового эхо, которые вызываются облучением парамагнетика импульсами и электромагнитного поля определенной длительности. Изучение этих эффектов дает важные сведения о кинетике намагничивания и структуре спин-системы. Несомненный интерес представляет рассмотрение возможности наблюдения подобных эффектов при импульсном воздействии ультразвука на парамагнетик и выяснение свойств этого метода. Этот вопрос рассмотрен теоретически в работах ⁵⁵⁻⁵⁸.

Мы здесь покажем, как в результате действия ультразвукового импульса меняется намагниченность парамагнитного кристалла. Пусть спин-система парамагнетика описывается гамильтонианом \mathcal{H}_0 . В момент включения ультразвукового генератора ($t=0$) матрица плотности системы задается обычным каноническим распределением

$$\varrho(0) = \frac{\exp(\mathcal{H}_0/kT)}{\text{Sp} \exp(-\mathcal{H}_0/kT)}, \quad (16,1)$$

и намагниченность кристалла равна

$$\langle \mathbf{M}(0) \rangle = \text{Sp} [\varrho(0) \mathbf{M}], \quad (16,2)$$

где \mathbf{M} — оператор магнитного момента образца. Дальнейшее изменение матрицы плотности во времени определяется уравнением

$$i\hbar \frac{\partial \varrho}{\partial t} = -\varrho (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{c-\Phi}) + (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{c-\Phi}) \varrho = -[\varrho, (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{c-\Phi})], \quad (16,3)$$

где $\mathcal{H}_{c-\Phi}$ — по-прежнему гамильтониан взаимодействия спин-системы со звуковым полем; намагниченность $\mathbf{M}(t)$ определяется формулой (16,2) с соответствующей матрицей плотности $\varrho(t)$. Для решения задачи целесообразно перейти к представлению взаимодействия. Введем матрицу плотности $\varrho'(t)$:

$$\varrho(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_0 t\right) \varrho'(t) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_0 t\right). \quad (16,4)$$

Нетрудно убедиться, что $\varrho'(t)$ удовлетворяет уравнению

$$i\hbar \frac{\partial \varrho'}{\partial t} = -[\varrho', \mathcal{H}'_{c-\Phi}], \quad (16,5)$$

где

$$\mathcal{H}'_{c-\Phi} = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_0 t\right) \mathcal{H}_{c-\Phi} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_0 t\right). \quad (16,6)$$

Формальным решением уравнения (12,5) является

$$\varrho'(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}'_{c-\Phi} t\right) \varrho'(0) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}'_{c-\Phi} t\right). \quad (16,7)$$

Тогда, используя (16,4), (16,7) и свойство $\text{Sp}(AB) = \text{Sp}(BA)$, получаем следующую формулу для намагниченности парамагнетика через t секунд после включения звукового генератора:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{M}(t) \rangle &= \text{Sp} \{ \varrho(t) \mathbf{M} \} = \\ &= \frac{\text{Sp} \left\{ \exp(-\mathcal{H}_0/kT) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}'_{c-\Phi} t\right) \mathbf{M}' \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}'_{c-\Phi} t\right) \right\}}{\text{Sp} \exp(-\mathcal{H}_0/kT)}, \end{aligned} \quad (16,8)$$

где $\mathbf{M}' = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_0 t\right) \mathbf{M} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_0 t\right)$.

Применим эту общую формулу для случая ядерных парамагнетиков. Мы будем рассматривать случай, когда зеemanовские уровни индивидуального спина эквидистантны (это означает, что в отсутствие звукового поля градиент электрического поля на ядре равен нулю, т. е. ограничиваемся кубическими кристаллами). Пусть продольная звуковая волна распространяется вдоль направления $[110]$ — выберем его за ось x' (в этом случае не возникает одновременно волн с поперечной поляризацией). Тогда оператор взаимодействия со звуковым полем спин-системы слоя вещества толщиной, много меньшей длины волны и расположенного перпендикулярно к направлению распространения звука для кубических кристаллов записывается на основе (13,1) в следующем виде:

$$\mathcal{H}_{c-\Phi}(t) = \hbar \cos(\omega t) \sum_j \{ \omega_1 (I_{y'}^j I_{z'}^j + I_{z'}^j I_{y'}^j) + \omega_2 (I_{x'}^j - I_{y'}^j) \}; \quad (16,9)$$

$$\omega_1 = \gamma \frac{eQS_{11}\varepsilon_0}{4I(2I-1)} \left[\left(\frac{3}{4} - \frac{S_{44}}{S_{11}} \right) \sin \theta \cos \theta \right],$$

$$\omega_2 = -\gamma \frac{eQS_{11}\varepsilon_0}{4I(2I-1)} \left[\left(\frac{3}{4} + \frac{S_{44}}{S_{11}} \right) - \left(\frac{3}{4} - \frac{S_{44}}{S_{11}} \right) \sin^2 \theta \right],$$

$$\varepsilon_{x'x'} = \varepsilon_0 \cos(\omega t).$$

Здесь введены обычные обозначения для компонент тензора S_{ijkl} : $S_{11} = S_{xxxx}$, $S_{44} = S_{yyyy}$ — нештрихованные оси координат направлены вдоль кубических осей кристалла. Вектор магнитного поля ($\parallel z'$) составляет угол θ с направлением $[1\bar{1}0]$. Суммирование проводится по всем ядрам упомянутого выше слоя вещества. Предположим, что спин-спиновые взаимодействия малы по сравнению с зеемановской энергией, тогда

$$\mathcal{H}_0 = -\gamma_0 \hbar H \sum_j I_z' = -\omega_0 \hbar \sum_j I_z', \quad (16,10)$$

где γ_0 — гиромагнитное отношение, H — напряженность магнитного поля. Нетрудно видеть, что если частота звука равна ларморовой частоте ω_0 , то только первый член гамильтониана (16,9) (с множителем ω_1) может вызывать резонансные переходы; если же $\omega = 2\omega_0$, то — второй член (обозначим их через \mathcal{H}_1 и \mathcal{H}_2 соответственно). Поэтому в каждом из этих случаев в формуле (16,8) вместо $\mathcal{H}_{с.ф} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$ можно подставлять лишь резонансную часть (либо \mathcal{H}_1 , либо \mathcal{H}_2). Следует отметить, что при переходе от \mathcal{H}_1 и \mathcal{H}_2 к операторам в представлении взаимодействия \mathcal{H}_1' и \mathcal{H}_2' получаются операторы, не зависящие от времени с дополнительными членами, осциллирующими во времени с частотой, кратной ларморовой; последние будут неэффективны при длительности импульса $t_0 \gg \frac{2\pi}{\omega_0}$ и могут быть отброшены.

Конкретный расчет для случаев $I=1$ и $I=3/2$ приводит к следующему результату для макроскопической намагниченности рассматриваемого слоя вещества после действия ультразвукового импульса длительностью t_0 (в первом исчезающем приближении относительно величины $\xi = \frac{\hbar \gamma_0 H}{kT}$ для компонент \mathbf{M}):

Спин $I=1$:

$$\left. \begin{aligned} \langle \mathbf{M} \rangle_{\omega=\omega_0} &= \frac{N\gamma\hbar\xi}{6} \left\{ \xi \sin(\omega_1 t_0) [\mathbf{x}'_0 \cos(\omega_0 t) - \mathbf{y}'_0 \sin(\omega_0 t)] + \right. \\ &\quad \left. + \mathbf{z}'_0 4 \cos \frac{(\omega_1 t_0)}{2} \right\}, \\ \langle \mathbf{M} \rangle_{\omega=2\omega_0} &= \frac{2N\gamma\hbar\xi}{3} \mathbf{z}'_0 \cos(\omega_2 t_0). \end{aligned} \right\} \quad (16,11)$$

Спин $I=3/2$:

$$\left. \begin{aligned} \langle \mathbf{M} \rangle_{\omega=\omega_0} &= \frac{V\bar{3}N\gamma\hbar\xi}{4} \left\{ \xi \sin(V\bar{3}\omega_1 t_0) [\mathbf{x}'_0 \cos(\omega_0 t) - \mathbf{y}'_0 \sin(\omega_0 t)] + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\mathbf{z}'_0}{V\bar{3}} [\cos(V\bar{3}\omega_2 t_0) + 4] \right\}, \\ \langle \mathbf{M} \rangle_{\omega=2\omega_0} &= N\gamma\hbar\xi \mathbf{z}'_0 [\cos(V\bar{3}\omega_2 t_0) + 1]. \end{aligned} \right\} \quad (16,12)$$

Здесь N — число ядер в рассматриваемом объеме образца, \mathbf{x}'_0 , \mathbf{y}'_0 , \mathbf{z}'_0 — орты вдоль осей x' , y' , z' . Из формул (16,11) и (16,12) видно:

а) В результате действия ультразвукового импульса с частотой $\omega = \omega_0$ в плоскости $x'y'$ возникают осциллирующие компоненты макроскопического магнитного момента, т. е. эффект свободной магнитной индукции, который может исследоваться обычными методами.

Максимальное значение амплитуды сигнала индукции достигается, если длительность импульса t_0 удовлетворяет соотношению $\omega_1 t_0 = \frac{\pi}{2}$ для $I=1$ и $V\bar{3}\omega_1 t_0 = \frac{\pi}{2}$ для $I=3/2$ (о порядке величины эффекта см. ниже). Ультразвуковой импульс на частоте $\omega = 2\omega_0$ осциллирующих компонент вектора намагничивания не возбуждает.

б) Ультразвуковой импульс обеих частот (ω_0 и $2\omega_0$) вызывает изменение z' -компоненты макроскопического магнитного момента. Любопытно, что для целого спина $I=1$ экстремальные значения компонент $\langle M_{z'} \rangle$ и $\langle M_{x'} \rangle$, $\langle M_{y'} \rangle$ достигаются одновременно. В случае полужелого спина $I=3/2$ это явление не наблюдается.

в) Если время спин-спиновой релаксации T_2 достаточно длинно, то возможен эффект спинового эхо, создаваемый, как обычно, двумя импульсами определенной длительности (см. в связи с этим работы ^{57,58}). Сразу же нужно сделать следующее замечание. Сигнал ядерной индукции не может длиться бесконечно, его длительность ограничивается главным образом временем спин-спиновой релаксации T_2 . Поэтому, чтобы успеть заметить сигнал, на продолжительность звукового импульса нужно наложить еще одно требование: $t_0 \ll T_2$. Форма спада затухающего сигнала индукции была исследована теоретически в работе ⁵⁶.

Существенный вопрос возникает о порядке величины эффекта. Из формул (16,12) и (16,13) видно, что амплитуда сигнала ядерной индукции A_{yz} , возбужденной ультразвуком, меньше амплитуды обычного эффекта A_M по двум причинам: во-первых, A_{yz} пропорциональна ξ^2 , в то время как $A_M \propto \xi$; во-вторых, в силу того, что $\varepsilon_0 \approx \omega B \cos(qx)/v$, где B — амплитуда звуковых колебаний, q — волновой вектор, при суммировании эффекта всех слоев образца оказывается, что компоненты макроскопического вектора в соседних пучностях стоячей звуковой волны вращаются в противоположные стороны, и суммарный сигнал равен нулю. По последней причине эффективным может быть только слой вещества, толщина которого $l < 1/q$. Грубая оценка показывает, что если A_M относится к индукции на ядрах Br^{79} в KBr , наблюдаемой при комнатной температуре и в поле $H=3000$ э, то для того, чтобы было $A_{yz} \sim A_M$, необходимо $T=1,4^\circ \text{K}$ и $H=10\,000$ э (для одного и того же количества ядер).

Можно, однако, эти трудности обойти. В работе ⁵⁸ показано, что если использовать два импульса, один на частоте ω_0 , а другой $2\omega_0$, то $A_{yz} \propto \xi$, т. е. первая причина малости сигнала отпадает.

Можно избавиться от обеих трудностей при исследовании действия импульса ультразвука на парамагнетик путем наблюдения за изменением $\langle M_{z'} \rangle$ ⁵⁶. Это изменение может быть обнаружено, если «повернуть» $\langle M_{z'} \rangle$ импульсом переменного магнитного поля на угол $\pi/2$, что приводит к прецессии $\langle M_{z'} \rangle$ в плоскости $x'y'$ и, следовательно, наводит сигнал в приемной катушке.

Наконец, нам остается обсудить, какие сведения можно получить с помощью подобных экспериментов. Наиболее интересными результатами, которые сейчас получаются в экспериментах по наблюдению звукового резонанса на парамагнетиках в непрерывном режиме, являются измерения величины спин-фононного взаимодействия. Однако эти измерения можно сделать только с точностью до формы кривой поглощения, а при насыщении звуком магнитного резонанса и с точностью до времени спин-решеточной релаксации. При наблюдении сигнала свободной индукции, вызванной ультразвуковым импульсом, величина спин-фононного взаимодействия измеряется независимо ни от каких параметров путем определения длительности импульса t_0 , при которой сигнал индукции имеет экстремальные значения. Кроме того, дополнительные сведения о структуре спин-системы можно получить, исследуя форму кривой спада сигнала индукции.

Заранее, конечно, трудно предугадать все возможности этого метода, поскольку рассмотренный здесь эффект экспериментально еще не обнаружен. Однако можно надеяться, что это будет сделано в недалеком будущем.

§ 17. ДВОЙНОЙ РЕЗОНАНС. ВОЗМОЖНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ АКУСТИЧЕСКОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Хорошо известно, насколько широкое применение нашел двойной парамагнитный резонанс, позволивший, во-первых, значительно повысить чувствительность радиоспектроскопических измерений; во-вторых, предложить новые динамические методы поляризации ядер и, в-третьих, создать малошумящие парамагнитные усилители (мазеры). Применение метода двойного резонанса возможно, если парамагнитные частицы имеют больше двух спиновых уровней. Простой случай трех спиновых уровней изображен на рис. 5. О двойном резонансе говорят, если парамагнетик подвергается воздействию осциллирующих полей двух резонансных частот, например, ω_{31} и ω_{32} . Существование резонансного парамагнитного поглощения звука открывает возможность применения как комбинарованного магнитно-акустического двойного резонанса (одно из осциллирующих полей — магнитное, другое — звуковое), так и двойного акустического резонанса (оба осциллирующих поля — звуковые).

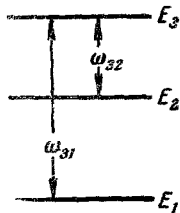


Рис. 5. Схема двойного резонанса.

Комбинированный двойной резонанс практически был использован в некоторых экспериментах, описанных в § 12 и 14. Идея этих опытов проста: изменение заселенности уровня E_3 , происходящее из-за резонансного поглощения звука частоты ω_{31} , отмечается путем наблюдения обычного парамагнитного резонанса на частоте ω_{32} . Удобство этого метода состоит еще в том, что если магнитные дипольные переходы нередко разрешены лишь между соседними спиновыми уровнями, то под воздействием ультразвука разрешенными являются «двойные» переходы. Последнее обстоятельство делает очень удобным использование ультразвука для получения «мазер-эффекта»⁵⁹. Необходимым условием этого эффекта является отрицательное резонансное поглощение, возникающее, когда заселенность некоторого спинового уровня удастся сделать больше заселенности какого-либо нижележащего уровня. Например, если насытить переход $E_3 \rightarrow E_1$, то получим либо $N_3 > N_2$, либо $N_3 > N_1$. Звуковое поле может оказаться очень удобной «подсветкой», позволяющей легко добиться насыщения перехода $E_3 \rightarrow E_1$.

Кастлер⁶⁰ предлагал использовать двойной магнитно-акустический резонанс для поляризации ядер в металлах. К сожалению, как показало детальное исследование (см. § 11), эта идея неосуществима. Однако в неметаллических парамагнетиках ориентация ядерных спинов при помощи резонансного поглощения звука вполне возможна. Преимущества такого метода ориентации ядер пока никем не изучались.

Благодаря возможности отрицательного резонансного поглощения звука наряду с обычным (фотонным) мазер-эффектом принципиально возможно осуществление фононного мазер-эффекта. Получение фононного мазер-эффекта открыло бы возможность создания генераторов (и усилителей) когерентных звуковых колебаний в области макроволновых и более высоких частот. Согласно Таунсу⁵⁹ условие возникновения фононного мазер-эффекта может быть получено следующим путем.

Пусть система спинов находится в состоянии с отрицательной температурой, причем избыток спинов на верхнем уровне равен n . Спины релаксируют путем однофононных процессов с временем $\tau = \tau_0 / (\bar{n}_\Phi + 1)$, где \bar{n}_Φ — среднее квантовое число решеточного осциллятора, τ_0 — время релаксации спинов при температуре решетки, равной нулю. Тогда скорость увеличения числа фононов N_Φ с частотами ω , $\omega + \Delta\omega$ определяется

уравнением

$$\frac{dN_{\Phi}}{dt} = -\frac{\varrho_{\omega}\Delta\omega\bar{n}_{\Phi}}{\tau_{\Phi}} + \frac{n}{\tau}, \quad (17,1)$$

где ϱ_{ω} — плотность числа решеточных осцилляторов, τ_{Φ} — время жизни фонона частоты $\sim \omega$. Очевидно, для того чтобы $\frac{dN_{\Phi}}{dt}$ было положительным, необходимо, чтобы выполнялось условие

$$\frac{(\bar{n}_{\Phi} + 1)}{\tau_0} n > \frac{\varrho_{\omega}\Delta\omega\bar{n}_{\Phi}}{\tau_{\Phi}}. \quad (17,2)$$

При $kT \gg \hbar\omega$ это соотношение, представляющее собой условие возникновения мазер-эффекта, принимает вид *)

$$\frac{n\tau_{\Phi}}{\varrho_{\omega}\Delta\omega\tau_0} > 1. \quad (17,3)$$

Если (17,3) имеет место, число фононов с частотой ω будет увеличиваться до тех пор, пока не станут важными нелинейные эффекты**). Вопрос о возможности создания звукового мазера рассмотрен подробно в работах ⁶¹⁻⁶³.

§ 18. НЕРЕЗОНАНСНОЕ ПАРАМАГНИТНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ЗВУКА

Выше был рассмотрен наиболее интересный вид парамагнитного поглощения ультразвука — акустический парамагнитный резонанс. Существует и другая важная сторона этого явления — нерезонансное парамагнитное поглощение звука. Причинами этого поглощения являются, с термодинамической точки зрения, релаксационные процессы как в самой спин-системе, так и между нею и тепловыми колебаниями решетки. Если продолжить аналогию между парамагнитным поглощением звука и электромагнитного поля, то релаксационное поглощение звука в парамагнетике есть аналог хорошо известного явления поглощения электромагнитной энергии при параллельной ориентации постоянного и переменного магнитных полей ⁶⁴.

Прежде всего мы рассмотрим поглощение звука в парамагнетике, обусловленное взаимодействием спин-системы с тепловыми колебаниями решетки. Теория этого вопроса была предложена Кочелаевым ⁶⁵. Расчет проведем полуфеноменологически, следуя этой работе.

Будем рассматривать малый объем V кристалла, линейные размеры которого много меньше длины волны звука. Тогда можно считать, что деформация кристалла постоянна в его пределах; этот объем должен содержать, однако, достаточно большое число атомов, чтобы возможно было макроскопическое описание. Предположим, что рассматриваемый объем парамагнетика можно разделить на две подсистемы, слабо взаимодействующие между собой, — спин-систему и тепловые колебания решетки. Считаем, что равновесие в спин-системе устанавливается мгновенно. Иначе говоря, время внутриспиновой релаксации τ_s много меньше времени спин-решеточной релаксации τ и $\omega\tau_s \ll 1$. Кроме того, как показано в работе ⁶⁵, можно пренебречь отклонением решетки от термодинамического равнове-

*) *Примечание при корректуре.* Соотношение (17,3) является условием возникновения генерации звука. Аналогичным путем можно получить условие усиления звука, которое имеет вид $\sigma_{\alpha,\beta}/\sigma_0 > (-q_{\alpha,\beta})^{-1}$; здесь $\sigma_0 = 1/\nu\tau_{\Phi}$ — коэффициент поглощения звука, связанного с немагнитными потерями.

**) *Примечание при корректуре.* Недавно появилось сообщение Таккера ⁶⁸ о фононном лазере, при помощи которого ему удалось получить усиление гиперзвука частоты $\sim 10^{10}$ гц при использовании в качестве рабочего вещества синтетического рубина.

сия в присутствии звукового поля, а также теплопроводностью спин-системы.

В присутствии звукового поля состояние спин-системы, учитывая сказанное, вполне можно охарактеризовать температурой T , величиной магнитного поля H и компонентами тензора деформаций кристалла. Если колебания продольны, то число компонент тензора деформаций можно свести к одной:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cos(qz) \exp(i\omega t) = \varepsilon' \exp(-i\omega t). \quad (18,1)$$

Работа, произведенная спин-системой при изменении внешнего параметра ε , есть

$$\delta W = F d\varepsilon, \quad F = F(T, H, \varepsilon) = - \left(\frac{\partial \psi}{\partial \varepsilon} \right)_{T, H}. \quad (18,2)$$

Здесь ψ — свободная энергия спин-системы в присутствии внешнего магнитного поля, F — обобщенная сила, соответствующая координате ε . Если ε мало, можно считать, что отклонение состояния спин-системы от равновесного незначительно. Поэтому все уравнения можно писать в линейном приближении относительно малых величин ε , $\xi = F - F_0$, $\theta = T - T_0$ (F_0 и T_0 — равновесные значения F и T). Диссипативные свойства спин-системы удобно описать, введя «звуковую восприимчивость спин-системы», следующим уравнением:

$$\zeta = \xi/\varepsilon = \zeta' - i\zeta'', \quad (18,3)$$

где ζ' и ζ'' вещественны. Легко видеть, что затухание звуковой волны в парамагнетике, обусловленное диссипативными свойствами спин-системы, определяется мнимой частью ζ . Нетрудно убедиться, что энергия, поглощенная в единицу времени, равна

$$\dot{E} = \frac{\omega}{2} \zeta'' (\varepsilon')^2. \quad (18,4)$$

Разлагая F в ряд по θ и ε и воспользовавшись уравнением теплового баланса, находим

$$\zeta'' = \frac{T(\Psi_{T\varepsilon})_0^2}{C_H} \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}, \quad \Psi_{T\varepsilon} = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial T \partial \varepsilon}. \quad (18,5)$$

Здесь C_H — теплоемкость спин-системы единицы объема парамагнетика, $\Psi = \psi/V$.

Для того чтобы выразить ζ'' через известные величины, нужно найти явный вид $(\Psi_{T\varepsilon})_0$. Согласно определению,

$$\psi = -kT \ln [\text{Sp} \exp(-\mathcal{H}/kT)]. \quad (18,6)$$

Гамильтониан спин-системы, благодаря малости параметра ε , можно представить в виде ряда по степеням ε :

$$\mathcal{H} = \sum_{n=0}^{\infty} \mathcal{H}_n \varepsilon^n. \quad (18,7)$$

Разлагая далее (18,6) в ряд по степеням $1/kT$ и используя (18,4), (18,5), получаем коэффициент поглощения звука в первом не равном нулю приближении по ε и $1/kT$ после усреднения по всему объему кристалла:

$$\sigma = \frac{1}{d^3 k^2 T^3 C_H \eta} \left[\text{Sp} \mathcal{H}_0 \mathcal{H}_1 - \frac{1}{\eta} \text{Sp} \mathcal{H}_0 \text{Sp} \mathcal{H}_1 \right]^2 \frac{\omega^2 \tau}{1+\omega^2 \tau^2}, \quad (18,8)$$

где η — число возможных состояний спин-системы. Эта формула решает поставленную задачу. Конкретизируем ее для типичных парамагнетиков.

Рассмотрим вначале парамагнетики, магнитные частицы которых обладают спином $S > \frac{1}{2}$. Расчет проведем для солей элементов группы железа, ионы которых находятся в октаэдрическом окружении, причем кристаллическое поле имеет слабую тригональную компоненту. Гамильтониан такой спин-системы в отсутствие звука имеет вид

$$\mathcal{H}_0 = \sum_j \left[\beta g_{\parallel} S_z H_z + \beta g_{\perp} (S_x H_x + S_y H_y) + \right. \\ \left. + \frac{1}{6} D (S_x^j + S_y^j + S_z^j)^2 \right] + \mathcal{H}_{\text{с.-с.}} \quad (18,9)$$

Здесь D — расщепление спиновых уровней в электрическом поле кристалла тригональной симметрии, $\mathcal{H}_{\text{с.-с.}}$ — гамильтониан спин-спиновых взаимодействий. Оператор \mathcal{H}_1 есть гамильтониан спин-фононного взаимодействия (см. формулы (3,6), (4,1), (4,5)). Подставив эти операторы в (18,8), получаем

$$\sigma = \frac{AN^2}{T^3 C_H} \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (18,10)$$

$$A = 2 \cdot 10^{-3} \frac{\varepsilon_4^2 D^2 R^2}{d v^3 k^2} [4S^2 (S+1)^2 - 3S(S+1)]^2 (\lambda_x \lambda_y + \lambda_x \lambda_z + \lambda_y \lambda_z)^2,$$

где ε_4 определены в (4,4)–(4,7) для соответствующих ионов, а $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$ — косинусы углов между направлением распространения звука и осями координат. Из этой формулы следует:

а) Должна наблюдаться сильная анизотропия коэффициента поглощения звука (в частности, σ принимает максимальное значение, если звук распространяется вдоль тригональной оси симметрии кристаллического поля, и обращается в нуль, если он направлен вдоль кубической оси).

б) Коэффициент поглощения пропорционален квадрату константы тонкой структуры спиновых уровней. Этот результат является, по-видимому, общим для всех парамагнетиков.

в) С увеличением магнитного поля поглощение звука исчезает. Это обстоятельство также является общим, если константы тонкой структуры не малы.

Сделаем численную оценку коэффициента поглощения для хромокалиевых квасцов. Если звук направлен вдоль тригональной оси симметрии кристаллического поля одного из неэквивалентных ионов Cr^{3+} (в элементарной ячейке квасцов содержится четыре неэквивалентных иона, тригональные оси симметрии электрического поля направлены по пространственным диагоналям куба) и использовать $\omega = 2\pi \cdot 10^7$ гц, $T = 300^\circ \text{ К}$ и (4,5), то $\sigma \sim 10^{-5} \text{ см}^{-1}$.

В случае $S = \frac{1}{2}$ гамильтониан \mathcal{H}_0 состоит лишь из оператора зеемановской энергии и $\mathcal{H}_{\text{с.-с.}}$. Используя явный вид оператора спин-фононного взаимодействия (3,6), (6,1), получаем для кристалла с парамагнитными ионами в октаэдрическом окружении со слабой компонентой кристаллического поля тетрагональной симметрии:

$$\sigma = \frac{A' N^2}{T^3 C_H} \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (18,11)$$

$$A' = \frac{\varepsilon_2^2 \beta^4}{d v^3 k^2} \left[(\alpha_x^2 - \alpha_y^2)^2 H^4 + \frac{4}{3} (\alpha_x^2 + \alpha_y^2) H^2 K^2 + \frac{4}{9} K^4 \right] (\lambda_x^2 - \lambda_y^2).$$

Здесь ε_2 , например, в случае Cu^{2+} , определено в (6,4), а $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$ — направляющие косинусы внешнего магнитного поля. Спин-спиновые взаимодействия учтены здесь введением локального магнитного поля, распределенного по гауссовому закону с постоянной эффективного поля, равной K .

Мы видим, что в случае $S = \frac{1}{2}$ поглощение звука растет с увеличением напряженности магнитного поля (при $H \rightarrow \infty$, $\sigma \sim H^2$).

Оценим σ для солей меди. Пусть $H = 10^4$ э, $\omega = 2\pi \cdot 10^7$ гц, $T = 300^\circ$ К, $(\lambda_x^2 - \lambda_y^2) = 1$, $(\alpha_x^2 - \alpha_y^2) = 1$. Тогда $\sigma \sim 10^{-4}$ см⁻¹.

Приведенные оценки показывают, что рассмотренный эффект может быть легко обнаружен. Зависимость σ от величины магнитного поля позволит отделить парамагнитное поглощение звука от других эффектов.

Перейдем к рассмотрению нерезонансного парамагнитного поглощения звука, обусловленного внутриспиновой релаксацией⁶⁶. Расчет с самого начала будем вести квантовомеханическим путем. Для простоты возьмем случай, когда спектр спин-системы определяется только спин-спиновыми взаимодействиями (магнитными диполь-дипольными и изотропными обменными). Вновь рассматриваем малый объем парамагнетика. Энергия звукового поля, поглощенная спин-системой этого объема при переходе между уровнями p и q , пропорциональна кванту энергии $\hbar\omega = E_p - E_q$, разности заселенностей этих уровней $\hbar\omega/kT$ (полагаем $kT \gg \hbar\omega$) и соответствующей вероятности перехода. Учитывая все это, запишем коэффициент поглощения ультразвука, усредняя по всему объему кристалла:

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega^2 f(\omega)}{4kT v^3}, \quad (18,12)$$

$$f(\omega) \Delta\omega = \sum_{\omega - \frac{\Delta\omega}{2}}^{\omega + \frac{\Delta\omega}{2}} |\langle p | \mathcal{H}_{с.-ф} | q \rangle|^2.$$

Суммирование распространяется по малому интервалу спектра спин-системы, но содержащему большое число дискретных уровней. Нетрудно видеть, что моменты функции $f(\omega)$ могут быть выражены через $\text{Sp} \mathcal{H}_{с.-ф}^2$, $\text{Sp} \mathcal{H}_{с.-ф}$ и т. д. Поскольку нас интересует лишь порядок величины эффекта, мы ограничимся вычислением нулевого и второго моментов $f(\omega)$. Полагая, что $f(\omega)$ имеет гауссову форму, получаем следующую формулу для коэффициента поглощения звука (поляризация колебаний продольная) для спина $S > \frac{1}{2}$ (см. (3,6), (4,4), (4,5)):

$$\sigma(\omega) = \frac{\sqrt{2}\pi}{15} \frac{N \varepsilon_0^2 R^2}{d v^3 k T \omega_0} S(S+1) [4S(S+1) - 3] \omega^2 \exp\left(-\frac{\omega^2}{2\omega_0^2}\right), \quad (18,13)$$

$$\omega_0^2 = \langle \omega^2 \rangle = \frac{2g^4 \beta^4}{\hbar^2} S(S+1) \sum_j \{ (5r_{ij}^{-6} - 3z_{ij}^2 r_{ij}^{-8}) + 2J_{ij}^2 \} \quad (18,14)$$

Максимум поглощения лежит в области частоты $\omega_{\text{макс}} = \sqrt{2} \omega_0$. Важное следствие из этой формулы состоит в том, что $\omega_{\text{макс}}$ зависит от изотропных обменных взаимодействий, в то время как $\omega_{\text{макс}}$ для поглощения электромагнитного поля не зависит от последних. Численная оценка σ для MgO с примесью Ni²⁺ дает (концентрация 1%): $\omega_{\text{макс}} \sim 10^9$ гц, $\sigma \sim 10^{-5}$ см⁻¹.

Отметим, что с увеличением магнитного поля H поглощение, обусловленное спин-спиновыми взаимодействиями, исчезает. В связи с этим эффект будет мал в солях, магнитные частицы которых имеют спин $S = \frac{1}{2}$, так как в этом случае само спин-фононное взаимодействие пропорционально H .

Экспериментально нерезонансное парамагнитное поглощение звука еще не исследовано. Эти эксперименты могли бы дать ценные сведения о величине спин-фононного взаимодействия и о структуре спин-системы. К тому же постановка таких опытов значительно проще, чем наблюдение резонанса, в частности, не требуется, столь высокая частота звука.

§ 19. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы рассмотрели парамагнитное поглощение звука в основных типах парамагнетиков и обсудили имеющиеся экспериментальные данные. Всюду указывалось на аналогию между рассматриваемыми эффектами и действием на парамагнетики радиочастотного электромагнитного поля. Из изложенного видно, что все основные эффекты, вызываемые в парамагнетиках электромагнитным полем (резонанс, спиновая индукция и эхо, релаксационное поглощение) и ставшие уже мощными и широко распространенными методами исследования вещества, можно получить с помощью звукового поля. Можно утверждать, что парамагнитное поглощение звука возможно почти во всех веществах, в которых наблюдается парамагнитное поглощение радиочастотного электромагнитного поля. Мы не касались здесь лишь полупроводников, кристаллов с центрами окраски, твердых свободных радикалов, а также газов и жидкостей. Что касается первых двух веществ, эффект на них возможен (на F -центрах он обнаружен²⁶⁾, в пользу чего говорит существующая теория спин-решеточной релаксации⁶⁷⁾. Никаких сведений не имеется о спин-фононном взаимодействии в твердых свободных радикалах, поскольку в опытах по насыщению парамагнитного резонанса проявляется не спин-фононная связь, а связь спинов с резервуаром энергии обменных взаимодействий. Исследование парамагнитного поглощения звука в этом веществе даст принципиальный ответ о типе спин-фононной связи в нем. Особое место занимают жидкие и газообразные парамагнетики, так как эффект парамагнитного поглощения звука в них будет, по-видимому, мал³⁵⁾. Это обусловлено тем, что изменение взаимодействия данной частицы с окружением обусловлено в основном не звуковыми колебаниями, а диффузионным смещением. Например, в воде при силе звука $I = 1 \text{ вт/см}^2$ и частоте $\omega = 6\pi \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}$ амплитуда колебательного движения $A_{\text{вз}} \sim 2 \cdot 10^{-7} \text{ см}$, а диффузионное смещение $A_{\text{д}} \sim 3 \cdot 10^{-6} \text{ см}$.

Конечно, акустический парамагнитный резонанс не получит, по-видимому, столь широкого распространения, как обычный парамагнитный резонанс, поскольку экспериментальное его осуществление является более сложным. Тем не менее, исследование парамагнитного поглощения звука может дать дополнительные сведения о свойствах вещества, которые трудно или невозможно получить из опытов по поглощению электромагнитного поля. Это прежде всего относится к вопросу о свойствах спин-фононного взаимодействия. Дело в том, что это взаимодействие исследуется обычно путем измерения времени спин-решеточной релаксации. Однако такой метод дает мало сведений о спин-фононном взаимодействии в связи с большой трудностью теоретической интерпретации измерений, тем более, что измеряемое время является на самом деле временем установления равновесного распределения заселенностей уровней спин-системы, которое, вообще говоря, не обязательно должно определяться взаимодействием спинов с колебаниями решетки. Очевидно, что при изучении взаимодействия спинов со звуковым полем спин-фононное взаимодействие исследуется непосредственно. Весьма перспективным является исследование акустического резонанса на спинах электронов в металлах, поскольку подобные опыты с электромагнитным полем крайне затруднительны из-за скин-эффекта. Дополнительные возможности акустического парамагнитного резонанса определяются еще тем, что переходы, вызываемые звуковым полем, подчиняются другим правилам отбора, чем для переходов, стимулированных электромагнитным полем. Наконец, сравнивая коэффициенты поглощения в парамагнетике звука и электромагнитного поля, можно заключить, что, как правило, эффекты, обусловленные звуком, на несколько порядков больше.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Альтшулер, ДАН СССР 85, 1235 (1952).
2. A. Kastler, Experimentia 8, 1 (1952).
3. С. А. Альтшулер, ЖЭТФ 28, 38 (1955).
4. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, Электронный парамагнитный резонанс, М., Физматгиз, 1961.
5. J. H. Van Vleck, J. Chem. Phys. 7, 72 (1939).
6. R. D. Mattuck, M. W. P. Strandberg, Phys. Rev. 119, 1204 (1960).
7. С. А. Альтшулер, Ш. Ш. Башкиров, Доклады на совещании по парамагнитному резонансу, Казань, июнь 1959, стр. 78.
8. С. А. Альтшулер, Ш. Ш. Башкиров, А. М. Леушин, ФТТ 3, 1501 (1961).
9. H. Bethe, Ann. d. Phys. 3, 133 (1929).
10. H. A. Jahn, E. Teller, Proc. Roy. Soc. 161, 220 (1937).
11. W. Low, Phys. Rev. 109, 247 (1958).
12. R. E. Watson, Phys. Rev. 119, 1934 (1960).
13. Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, М.—Л., Гостехиздат, 1950, стр. 451.
14. С. А. Альтшулер, ЖЭТФ 24, 681 (1953).
15. Л. Я. Шекун, Диссертация (Казанский госуниверситет, 1956).
16. С. А. Альтшулер, М. М. Зарипов, Л. Я. Шекун, Изв. АН СССР, сер. физ. 21, 844 (1957).
17. С. А. Альтшулер, Изв. АН СССР, сер. физ. 20, 1207 (1956).
18. С. А. Альтшулер, ЖЭТФ 28, 49 (1955).
19. J. F. Ollom, J. H. Van Vleck, Physica 17, 205 (1951).
20. J. H. Van Vleck, Материалы 1-й Международной конференции по квантовой электронике, Нью-Йорк, сентябрь 1959, стр. 392.
21. Б. И. Кочелаяев, ФТТ 2, 1423 (1960).
22. Б. И. Кочелаяев, ДАН СССР 131, 1053 (1960).
23. В. И. Герасименко, ЖЭТФ 40, 585 (1961).
24. С. А. Альтшулер, ЖЭТФ 26, 439 (1954).
25. E. H. Jacobsen, Материалы 1-й Международной конференции по квантовой электронике, Нью-Йорк, сентябрь 1959, стр. 468.
26. E. H. Jacobsen, N. S. Shiren, E. B. Tucker, Phys. Rev. Lett. 3, 81 (1959); N. S. Shiren, E. B. Tucker, Материалы 1-й Международной конференции по квантовой электронике, Нью-Йорк, сентябрь 1959, стр. 485.
27. N. S. Shiren, Phys. Rev. Lett. 6, 168 (1961); Тезисы докладов на 2-й Международной конференции по квантовой электронике, Беркли, Калифорния, март 1961, стр. 39.
28. R. D. Mattuck, M. W. P. Strandberg, Phys. Rev. Lett. 3, 550 (1959).
29. N. S. Shiren, Phys. Rev. Lett. 6, 105 (1961).
30. E. B. Tucker, Phys. Rev. Lett. 6, 183 (1961).
31. O. Kraus, W. H. Tantttila, Phys. Rev. 109, 1052 (1958).
32. А. Р. Кессель, ЖЭТФ 36, 1451 (1959).
33. D. I. Bolef, M. Menes, Phys. Rev. 114, 1441 (1959).
34. N. Bloembergen, Physica 15, 386 (1949).
35. А. Р. Кессель, Материалы 13-й Всесоюзной конференции по спектроскопии, Ленинград, июль 1960. Тезисы докладов, Москва, 1960, стр. 70.
36. J. van Kranendonk, Physica 20, 781 (1954).
37. M. H. Cohen, F. Reif, Solid State Physics, vol. 5, New York, Acad. Press, 1957, стр. 322.
38. R. V. Pound, Phys. Rev. 79, 685 (1950).
39. T. P. Das Roy, G. Roy, Phys. Rev. 104, 1568 (1956).
40. W. G. Proctor, W. H. Tantttila, Phys. Rev. 98, 1854 (1955).
41. W. G. Proctor, W. A. Robinson, Phys. Rev. 102, 1183 (1956).
42. W. G. Proctor, W. H. Tantttila, Phys. Rev. 101, 1757 (1956).
43. W. G. Proctor, W. A. Robinson, Phys. Rev. 104, 1344 (1956).
44. D. A. Jennings, W. H. Tantttila, O. Kraus, Phys. Rev. 109, 1059 (1958).
45. E. F. Taylor, N. Bloembergen, Phys. Rev. 113, 431 (1959).
46. M. Menes, D. I. Bolef, Phys. Rev. 109, 218 (1958).
47. M. Menes, D. I. Bolef, J. Phys. Chem. Solids 19, 79 (1961).
48. A. Abragam, W. G. Proctor, Phys. Rev. 106, 160 (1957).
49. A. Abragam, W. G. Proctor, Phys. Rev. 109, 1441 (1958); см. перевод: Абрагам и Проктор, Спиновая температура, Проблемы совр. физ., № 1, 111 (1959).
50. Н. Г. Колоскова, У. Х. Копвиллем, ЖЭТФ 38, 1351 (1960).
51. R. Loudon, Phys. Rev. 119, 919 (1960).
52. J. H. Van Vleck, Phys. Rev. 73, 1249 (1948).
53. Н. Г. Колоскова, ФТТ (в печати).

54. Н. Г. Колоскова, У. Х. Копвиллем, Материалы 13-й Всесоюзной конференции по спектроскопии, Ленинград, июль 1960. Тезисы докладов, Москва, 1960, стр. 77.
 55. Н. Г. Колоскова, У. Х. Копвиллем, Радиофизика 3, 904 (1960).
 56. Н. Г. Колоскова, У. Х. Копвиллем, ФММ 10, 816 (1960).
 57. А. Р. Кессель, ФТТ 2, 1943 (1960).
 58. А. Р. Кессель, ЖЭТФ 39, 872 (1960).
 59. С. Н. Townes, Материалы 1-й Международной конференции по квантовой электронике, Нью-Йорк, сентябрь 1959, стр. 405.
 60. A. Kastler, J. phys. et radium 15, 300 (1954).
 61. У. Х. Копвиллем, В. Д. Корепанов, ЖЭТФ 41, 211 (1961).
 62. У. Х. Копвиллем, В. Д. Корепанов, ФТТ 3, 2014 (1961).
 63. C. Kittel, Phys. Rev. Lett. 6, 449 (1961).
 64. К. Гортер, Парамагнитная релаксация, М., ИЛ, 1949.
 65. Б. И. Кочелаяев, ЖЭТФ 41, 423 (1961).
 66. Н. Г. Колоскова, У. Х. Копвиллем, Б. И. Кочелаяев, Материалы 13-й Всесоюзной конференции по спектроскопии, Ленинград, июль 1960. Тезисы докладов, Москва, 1960, стр. 85.
 67. W. E. Lumberg, Phys. Rev. 119, 1842 (1960).
 68. E. B. Tuckey, Phys. Rev. Lett. 6, 547 (1961).
-

