

ЭФФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА И РОДСТВЕННЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Г. Р. Хуцишвили

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	9
§ 2. Контактное взаимодействие спинов электрона и ядра	10
§ 3. Насыщение парамагнитного резонанса	14
§ 4. Сверхтонкая структура парамагнитного резонанса	18
§ 5. Эффект Оверхаузера при полном насыщении всех компонент	20
§ 6. Эффект Оверхаузера в металлах	23
§ 7. Эффект Оверхаузера в жидких и твердых диамагнетиках с парамагнитными примесями	32
§ 8. Эффект Оверхаузера в парамагнитных солях и полупроводниках	44
§ 9. Эффект Оверхаузера в щелочно-галогидных кристаллах и щелочно-аммиачных растворах	50
§ 10. Эффект Оверхаузера с точки зрения общих принципов статистической физики и термодинамики	52
§ 11. Нестационарные методы	54
§ 12. Заключение	67

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Получение ориентированных ядер представляет значительный интерес. Достаточно отметить, что важнейшее явление, открытое в течение последних лет, а именно, несохранение четности в β -распаде, было обнаружено измерением угловой асимметрии β -излучения ядер Co^{60} , поляризованных методом Гортера—Розе. Хотя в течение последних трех лет получена почти полная информация относительно гамильтониана β -взаимодействия, получение ориентированных ядер не потеряло своего значения. Действительно, проводя, например, опыты Ву—Амблера с другими ядрами, можно сравнением теоретических результатов с экспериментальными данными определить численные значения ядерных матричных элементов, что важно с точки зрения проверки ядерных моделей. Далее, представляет интерес проведение ядерных реакций с поляризованными падающими нуклонами и поляризованными мишенями. Измерение углового распределения α -излучения ориентированных ядер дает возможность исследовать несферичность ядер. Представляет значительный интерес проведение экспериментов по образованию, рассеянию и поглощению странных частиц на поляризованных протонах. Наконец, опыты с поляризованными ядрами интересны также с точки зрения исследования свойств твердых тел.

Предложенные в первое время методы получения ориентированных ядер (поляризация внешним полем, методы Гортера—Розе, Паунда, Блини; см., например, обзоры ^{1,2,3}) основаны на создании таких условий, при которых разным направлениям спина ядра соответствуют энергии,

отличающиеся на величину, большую или порядка kT . Однако, ввиду малости ядерных магнитных и квадрупольных моментов, для получения значительной степени ориентации эти методы требуют применения сверхнизких температур (порядка сотых долей градуса).

В 1953 г. Оверхаузер предложил⁴ весьма оригинальный и остроумный метод получения поляризованных ядер, требующий применения не сверхнизких, а лишь гелиевых температур. В своей работе Оверхаузер утверждал, что предложенный им метод применим лишь в случае металлов. Однако в дальнейшем выяснилось, что метод Оверхаузера применим для поляризации ядер и во многих неметаллических телах.

В дальнейшем мы будем предполагать, что читатель знаком с явлением парамагнитного резонанса (см. обзоры⁵⁻⁹). Однако мы все-таки разберем кратко вопрос о насыщении резонанса и о его сверхтонкой структуре, так как эффект Оверхаузера основан на этих явлениях. Мы коснемся также вопроса о так называемом контактном взаимодействии спинов электрона и ядра.

§ 2. КОНТАКТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СПИНОВ ЭЛЕКТРОНА И ЯДРА

Через S и \hat{I} обозначим операторы спинов электрона и, соответственно, ядра, а через β и β_n — операторы их магнитных моментов. Имеем

$$\beta = -2\beta S, \quad \beta_n = \frac{\beta_n}{I} \hat{I} \quad (2,1)$$

(β — магнетон Бора, β_n и I — максимальные проекции магнитного момента и спина ядра).

Для матричного элемента энергии взаимодействия магнитных моментов электрона и ядра (по электронному переходу $i \rightarrow f$) можем написать

$$V_{fi} = -\frac{1}{c} \int \mathbf{A} \mathbf{j}_{fi} d\tau, \quad (2,2)$$

где \mathbf{j} — плотность тока, обусловленная магнитным моментом электрона, \mathbf{A} — вектор-потенциал поля, создаваемого ядерным магнитным моментом.

Далее,

$$\mathbf{A} = \frac{[\beta_n, \mathbf{r}]}{r^3} = - \left[\beta_n, \nabla \frac{1}{r} \right] = \text{rot } \frac{\beta_n}{r} \quad (2,3)$$

(\mathbf{r} — радиус-вектор электрона относительно ядра) и, таким образом,

$$V_{fi} = \frac{1}{c} \beta_n \int \left[\nabla \frac{1}{r}, \mathbf{j}_{fi} \right] d\tau. \quad (2,4)$$

Через ψ_i и ψ_f обозначим начальную и конечную волновые функции электрона. Для \mathbf{j}_{fi} имеем¹⁰

$$\mathbf{j}_{fi} = -2\beta c \text{rot} (\psi_f^* S \psi_i). \quad (2,5)$$

Итак,

$$V_{fi} = -2\beta\beta_n \int \left[\nabla \frac{1}{r}, \text{rot} (\psi_f^* S \psi_i) \right] d\tau.$$

Это выражение можно преобразовать к следующему виду (см.¹⁰, стр. 548):

$$V_{fi} = -\frac{8\pi}{3} \psi_f^*(0) (\beta\beta_n) \psi_i(0) - \int \psi_f^*(\mathbf{r}) \frac{3(\beta\mathbf{r})(\beta_n\mathbf{r}) - r^2(\beta\beta_n)}{r^5} \psi_i(\mathbf{r}) d\tau, \quad (2,6)$$

что позволяет восстановить выражение оператора V :

$$V = -\frac{8\pi}{3} (\beta\beta_n) \delta(r) - \frac{3(\beta r)(\beta_n r) - r^2(\beta\beta_n)}{r^5}. \quad (2,7)$$

Принято называть первое слагаемое последнего выражения контактным или сверхтонким членом, а второе диполь-дипольным членом.

В дальнейшем нас будут интересовать случаи, когда начальная и конечная волновые функции электрона ψ_i и ψ_f почти совпадают в смысле пространственного состояния. В таком случае контактный член пропорционален $|\psi(0)|^2$. Известно, что $\psi(0)$ отлично от нуля в случае s -состояния и обращается в нуль в случае p, d, \dots -состояний. С другой стороны, диполь-дипольный член обращается в нуль в случае s -состояния ввиду шаровой симметрии волновой функции.

Таким образом, оператор энергии взаимодействия магнитных моментов электрона и ядра сводится к контактному члену в случае s -состояния и к диполь-дипольному члену в случае p, d, \dots -состояний. При этом очень важно то обстоятельство, что $|\psi(0)|^2$ в случае s -состояния обычно бывает достаточно велико, и поэтому в s -состоянии энергия взаимодействия магнитных моментов электрона и ядра обычно значительно больше, чем в p, d, \dots -состояниях.

Часто имеет место случай, когда волновая функция электрона не обладает определенным азимутальным квантовым числом. В таком случае разлагаем ψ по волновым функциям с определенными азимутальными квантовыми числами:

$$\psi = \alpha_s \psi_s + \alpha_p \psi_p + \alpha_d \psi_d + \dots$$

Из вышесказанного следует, что если α_s не аномально мало, или, другими словами, $|\psi(0)|^2$ достаточно велико, то контактный член гораздо больше диполь-дипольного и последним можно пренебречь. В этом случае

$$V = -\frac{8\pi}{3} \beta\beta_n \delta(r) = \frac{16\pi}{3} \frac{\beta\beta_n}{j} \mathbf{S} \cdot \mathbf{i} \delta(r). \quad (2,8)$$

Разберем несколько примеров, важных для дальнейшего.

а) Атом водорода или щелочного металла

В основном состоянии атома водорода или щелочного металла валентный электрон находится в s -состоянии. Поэтому диполь-дипольный член будет в точности равняться нулю и останется лишь контактный.

б) Металлы первой группы

Представляет интерес магнитное взаимодействие с ядром электрона, находящегося в зоне проводимости с энергией, близкой к границе Ферми. Из теории металлов известно, что в случае металлов первой группы зона проводимости является гибридной $s+p$ -зоной. Поэтому доля s -состояния в волновой функции электрона не будет мала, $|\psi(0)|^2$ будет велико (что подтверждается экспериментами по так называемому найтовскому смещению¹¹⁾, и диполь-дипольный член будет пренебрежимо мал.

в) К р е м н и й и л и г е р м а н и й
с п я т и в а л е н т н о й д о н о р н о й и л и т р е х в а л е н т н о й
а к ц е п т о р н о й п р и м е с ь ю

Модель, объясняющая свойства германия или кремния с пяти- или трехвалентной примесью, хорошо известна. Ради конкретности будем говорить о кремнии с примесью мышьяка или алюминия.

Атом мышьяка замещает атом кремния; при этом четыре валентных электрона мышьяка достаточны для насыщения ковалентных связей с четырьмя ближайшими атомами кремния. Пятый же электрон локализован при достаточно низких температурах вблизи иона мышьяка; при высоких же температурах он не локализован и приводит к электронной проводимости. Итак, при низких температурах мы имеем систему $As^+ + \text{электрон}$ и речь идет о магнитном взаимодействии электрона с ядром мышьяка. Рассматриваемая система аналогична атому водорода с той разницей, что надо, во-первых, учесть диэлектрическую постоянную среды и, во-вторых, вместо истинной массы электрона воспользоваться его эффективной массой. Оба эти обстоятельства приводят к увеличению размеров орбит, т. е. к уменьшению $|\psi(0)|^2$, но $|\psi(0)|^2$ остается все-таки настолько большим, что можно пренебречь диполь-дипольным членом в магнитном взаимодействии спинов электрона и ядра.

При высоких температурах речь идет о магнитном взаимодействии спинов ядра и нелокализованного электрона, что сходно с металлом. Надо ожидать, что и в этом случае преобладает контактный член.

Для кремния с примесью алюминия ситуация аналогична, с той разницей, что вместо положительного иона мышьяка и «лишнего» электрона имеем отрицательный ион алюминия и «лишнюю» дырку.

Согласно эксперименту энергия ионизации трех- или пятивалентной примеси порядка 0,05 эв в случае кремния и порядка 0,01 эв в случае германия. Поэтому при гелиевых температурах в кремнии почти все «лишние» электроны или дырки локализованы вблизи ионов примеси, в то время как в случае германия значительная часть примесных атомов ионизована. При водородных же температурах значительная часть примесных атомов ионизована и в случае кремния.

г) F-ц е н т р в щ е л о ч н о - г а л о и д н ы х к р и с т а л л а х

Ради конкретности будем говорить о кристалле KCl.

Хорошо установлено, что F-центр представляет собой вакансию иона хлора, захватившую электрон. По модели LCAO (линейная комбинация атомных орбит) ψ -функция электрона F-центра приближенно имеет следующий вид ¹²:

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{i=1}^6 \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (2,9)$$

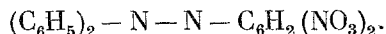
где \mathbf{r} — радиус-вектор электрона относительно центра вакансии, \mathbf{r}_i — радиус-вектор i -го иона калия, окружающего вакансию; суммирование ведется по шести ионам калия, расположенным на первой координационной сфере. Другими словами, принимается, что электрон локализован с равными вероятностями на шести ионах калия, ближайших к вакансии. Функция φ , входящая в (2,9), представляет собой волновую функцию электрона в поле иона калия (оболочка которого деформирована полем вакансии).

Если $|\psi(\mathbf{r}_i)|^2$ достаточно велико (другими словами, если достаточно велико $|\varphi(0)|^2$), можно в магнитном взаимодействии спинов электрона и

l -го ядра калия пренебречь диполь-дипольным членом по сравнению с контактным. Законность этого пренебрежения подтверждается опытом¹²; согласно опыту получается, что доля s -состояния в волновой функции ϕ примерно равна 0,5—0,6.

д) С в о б о д н ы й р а д и к а л

В качестве примера рассмотрим свободный радикал дифенилпикрил-гидразил¹³ (сокращенное обозначение DPPH). Структурная формула этого радикала имеет вид



Точка означает, что одна из ковалентных связей азота не насыщена, т. е. осуществляется лишь одним электроном. Надо ожидать, что магнитное взаимодействие этого некомпенсированного электрона с двумя ближайшими ядрами азота будет, в основном, контактным, а с ядрами водорода диполь-дипольным (так как $|\psi(0)|$ велико в первом и мало во втором случае).

е) П а р а м а г н и т н ы й и о н , с о д е р ж а щ и й о б л а д а ю щ е е с п и н о м я д р о

Рассматриваем случай гидратированной парамагнитной соли. В таком случае магнитное взаимодействие ближайших парамагнитных ионов сравнительно мало, притом это взаимодействие можно еще уменьшить, проводя разбавление соли.

Поставим вопрос о магнитном взаимодействии ядра с электронами частично застроенных оболочек. На первый взгляд кажется, что в рассматриваемом случае контактный член должен отсутствовать. Действительно, парамагнитный ион обладает частично застроенной оболочкой $3d$ (ионы группы железа) или $4f$ (ионы группы редких земель), а для d - и f -электронов $\psi(0) = 0$. По этой причине надо ожидать, что магнитное взаимодействие будет слабым.

Магнитное взаимодействие ядра с электронами проявляется в сверхтонкой структуре спектра парамагнитного резонанса (см. § 4). Опыт дает, что во многих случаях сверхтонкая структура заметнее, чем ожидается для $3d$ - или $4f$ -электронов. Единственным объяснением этого факта была выдвинутая Абрагамом¹⁴ гипотеза о том, что заметную роль играют состояния оболочки с неспаренными электронами. По этой гипотезе, например, в случае элементов группы железа основное состояние парамагнитного иона, кроме состояния $3s^2 3d^n$, содержит еще, с малым весом, состояние $3s 3d^n 4s$. Несмотря на малость веса, второй член будет играть преобладающую роль в магнитном взаимодействии. Это перемешивание называют конфигурационным перемешиванием.

Надо отметить, что пока неизвестно, имеет ли место заметное конфигурационное перемешивание во всех случаях, и поэтому неясно, можно ли всегда в парамагнитных солях ограничиваться контактным членом в магнитном взаимодействии ядра с электронной оболочкой парамагнитного иона.

В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением парамагнитных солей, для которых эффективный спин оболочки парамагнитного иона равен половине. Это значит, что в отсутствие внешнего магнитного поля мы имеем один двухкратно вырожденный уровень (не учитывая вырождения, связанного с ядерным спином); остальные уровни имеют энергии, значительно превышающие kT , и поэтому не заселены. Случай эффективного спина,

равного половине, является весьма частым. Например, этот случай имеет место для солей кобальта, меди, титана, празеодима, неодима и т. д.

Мы видели выше, что контактный член в энергии магнитного взаимодействия электрона с ядром пропорционален выражению $S\dot{I}$. Легко, с другой стороны, видеть, что $S\dot{I}$ коммутирует с выражением $S + \dot{I}^*$). С другой стороны, операторы $3(Sr)(\dot{I}r) - r^2 S\dot{I}$ и $S + \dot{I}$ не коммутируют. Итак, контактный член коммутирует с полным спином, а диполь-дипольный нет.

Обозначая через M и m собственные значения операторов S_z и \dot{I}_z , имеем следующие правила отбора для переходов, обусловленных контактным взаимодействием:

$$\Delta M = -\Delta m = \pm 1.$$

Переходы с такими правилами отбора называют flip — flop-переходами. Диполь-дипольный же член, кроме flip — flop-переходов, вызывает также следующие переходы:

$$\begin{aligned} \Delta M = \Delta m = \pm 1 & \quad \text{flip — flop-переходы,} \\ \Delta M = \pm 1, \Delta m = 0 & \quad \text{вертикальные переходы,} \\ \Delta M = 0, \Delta m = \pm 1 & \quad \text{горизонтальные переходы} \end{aligned}$$

(причина введения терминов «вертикальный» и «горизонтальный» выяснится ниже).

Наконец, в случае ядерного спина, большего половины, заметную роль могут также играть квадрупольные переходы

$$\Delta M = 0, \quad \Delta m = \pm 2,$$

обусловленные взаимодействием ядерного квадрупольного момента с электрическим полем окружающих зарядов (отметим, что еще будут квадрупольные переходы с теми же правилами отбора, что у горизонтальных переходов).

§ 3. НАСЫЩЕНИЕ ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Рассматриваем случай $S = 1/2$ (S — либо спин электрона, либо эффективный спин оболочки парамагнитного иона) и отсутствия сверхтонкой структуры. При наложении внешнего магнитного поля H получаем два зеемановских уровня, соответствующих проекциям S на поле, равным $+1/2$ и $-1/2$ (рис. 4). Разность энергий этих уровней равна $g\beta H$, где g , вообще говоря, зависит от ориентации внешнего поля относительно кристаллографических осей.

Заселенности уровней обозначим через $N(a)$ и $N(a')$, общее число спинов в образце — через N , а избыток спинов в нижнем состоянии — через D . Имеем

$$N(a) + N(a') = N, \quad (3,1)$$

$$N(a) - N(a') = D. \quad (3,2)$$

Вероятности релаксационных переходов (т. е. переходов, обусловленных взаимодействием спинов с решеткой) $a \rightarrow a'$ и $a' \rightarrow a$ за единицу

*) Легко видеть, что $S_z + \dot{I}_z$ коммутирует также с выражением

$$AS_z\dot{I}_z + B(S_x\dot{I}_x + S_y\dot{I}_y).$$

времени обозначим через $W(aa')$ и $W(a'a)$. В случае статистики Больцмана можно принять, что *)

$$\frac{W(a'a)}{W(aa')} = e^{2\delta}, \quad (3,3)$$

где

$$\delta = \frac{g\beta H}{2kT}. \quad (3,4)$$

Введем величину

$$W = [W(aa')W(a'a)]^{1/2}. \quad (3,5)$$

W будет, вообще говоря, функцией температуры и внешнего поля. Имеем

$$W(aa') = We^{-\delta}, \quad W(a'a) = We^{\delta}. \quad (3,6)$$

Легко получить для равновесного избытка

$$D_0 = N \operatorname{th} \delta, \quad (3,7)$$

Далее имеем

$$\dot{D} = -2N(a)W(aa') + 2N(a')W(a'a) = -2W \operatorname{ch} \delta [D - N \operatorname{th} \delta],$$

или

$$\dot{D} = \frac{1}{T_1} (D_0 - D), \quad (3,8)$$

где

$$T_1 = \frac{1}{2W \operatorname{ch} \delta} = \frac{1}{W(aa') + W(a'a)}. \quad (3,9)$$

Решение уравнения (3,8) имеет вид

$$D(t) = D_0 + [D(0) - D_0] e^{-t/T_1}.$$

Поэтому T_1 называют временем спин-решеточной релаксации.

Пусть на образец, кроме постоянного поля, наложено еще переменное поле, частота ω которого близка к $\frac{g\beta H}{\hbar}$, а амплитуда которого гораздо меньше величины постоянного поля. Через $W(a)$ обозначим отнесенную к единице времени вероятность перехода $a \longleftrightarrow a'$, обусловленного переменным полем (переменное поле вызывает с одинаковой вероятностью переходы $a \rightarrow a'$ и $a' \rightarrow a$ **). В стационарном случае будем иметь

$$N(a)[W(a) + We^{-\delta}] = N(a')[W(a) + We^{\delta}],$$

что дает

$$D = \frac{NW(e^{\delta} - e^{-\delta})}{2W(a) + W(e^{\delta} + e^{-\delta})} = \frac{D_0}{1 + 2W(a)T_1}. \quad (3,10)$$

Введем параметр насыщения магнитного резонанса s следующей формулой:

$$s = 1 - \frac{D}{D_0} = 1 - \frac{N(a) - N(a')}{N^0(a) - N^0(a')}. \quad (3,11)$$

*) Действительно, при равновесии $N^0(a)W(aa') = N^0(a')W(a'a)$ (индекс нуль означает равновесное значение). С другой стороны, $N^0(a):N^0(a') = e^{2\delta}$. Поэтому $W(a'a):W(aa') = e^{2\delta}$. Но, так как вероятности переходов не зависят от того, имеет ли место равновесие, последнее равенство справедливо и в отсутствие равновесия.

**) В радио- и микроволновой областях можно пренебречь спонтанными переходами.

Легко получить

$$s = \frac{2W(a)}{2W(a) + W(e^{\delta} + e^{-\delta})} = \frac{2W(a)T_1}{1 + 2W(a)T_1}. \quad (3,12)$$

Для поглощаемой образцом мощности (от источника, создающего переменное поле) можем написать выражение

$$P = W(a) Dg\beta H,$$

которое легко привести к виду

$$P(s) = D_0 \frac{g\beta H}{2T_1} s. \quad (3,13)$$

Разберем физический смысл полученных результатов. Формула (3,12) показывает, что при $W(a)T_1 \ll 1$ $s \ll 1$, а при $W(a)T_1 \gg 1$ $s = 1$. Это легко понять, учитывая, что $W(a)T_1$ есть вероятность переориентации спина под влиянием переменного поля за время T_1 . Действительно, на спин-систему действуют два фактора. С одной стороны, взаимодействие спинов с решеткой стремится установить больцмановское распределение спинов по их зеемановским уровням; с другой стороны, взаимодействие спинов с переменным полем стремится установить равенство $N(a)$ и $N(a')$, т. е. сделать s равным единице. Преобладание одного из этих факторов определяется величиной $W(a)T_1$.

Говорят, что при $s \ll 1$ насыщения нет, при $s = 1$ насыщение резонанса полное, а при $s \lesssim 1$ насыщение частичное.

Легко также понять физический смысл формулы (3,13) для поглощаемой мощности. Действительно, при $s = 1$, т. е. при полном насыщении, переменное поле должно перебрасывать за время $T_1 \frac{1}{2} D_0$ спинов с нижнего уровня на верхний, что соответствует поглощаемой мощности, равной $\frac{1}{2} \frac{D_0}{T_1} g\beta H$.

Можно получить выражение $W(a)$ ¹⁵:

$$W(a) = W(\omega) = \frac{\pi}{2} (\gamma H_1)^2 \varphi(\omega), \quad (3,14)$$

где γ — гиромагнитное отношение спина, $2H_1$ — амплитуда переменного поля (предполагается, что оно приложено перпендикулярно к основному полю), $\varphi(\omega)$ — функция, дающая форму линии поглощения и нормированная условием

$$\int_0^\infty \varphi(\omega) d\omega = 1. \quad (3,15)$$

Подстановка (3,14) в (3,12) дает

$$s(\omega) = \frac{\pi (\gamma H_1)^2 T_1 \varphi(\omega)}{1 + \pi (\gamma H_1)^2 T_1 \varphi(\omega)} = \frac{1}{1 + \left[\frac{H_1^c(\omega)}{H_1} \right]^2}, \quad (3,16)$$

где

$$H_1^c(\omega) = \frac{1}{\gamma \sqrt{\pi T_1 \varphi(\omega)}}. \quad (3,17)$$

Пусть, в частности, имеет место точный резонанс

$$\omega = \omega_0 = \gamma H.$$

Учтем, что¹⁵

$$\pi \varphi(\omega_0) = T_2, \quad (3,18)$$

где $\frac{1}{T_2}$ представляет собой ширину линии поглощения по истинной частоте (понимая под шириной ширину прямоугольника, высота которого равна половине высоты максимума, а площадь которого равна единице). Получаем

$$W(\omega_0) = \frac{1}{2} (\gamma H_1)^2 T_2, \quad (3,19)$$

$$s = s(\omega_0) = \frac{1}{1 + \left(\frac{H_1^c}{H_1}\right)^2}, \quad (3,20)$$

где

$$H_1^c = H_1^c(\omega_0) = \frac{1}{\gamma \sqrt{T_1 T_2}}. \quad (3,21)$$

При $H_1 \ll H_1^c$ $s \cong 0$, в то время как при $H_1 \gg H_1^c$ $s \cong 1$. По этой причине H_1 называют критическим полем, точнее, критической полуамплитудой переменного поля.

Легко понять физический смысл формулы (3,21), указывающей, что H_1 растет с убыванием T_1 и T_2 . Действительно, линию поглощения тем труднее насытить, чем сильнее релаксация и чем шире эта линия.

Разберем кратко нестационарный случай. Легко составить уравнение для D :

$$\frac{dD}{dt} = \frac{1}{T_1} (D_0 - D) - 2W(a) D, \quad (3,22)$$

решение которого дает

$$D(t) = \frac{D_0}{1 + 2W(a)T_1} + \left[D(0) - \frac{D_0}{1 + 2W(a)T_1} \right] e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (3,23)$$

где τ определяется формулой

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{T_1} + 2W(a). \quad (3,24)$$

τ представляет собой время приближения к стационарному состоянию. Оно меньше, чем T_1 . В предельных случаях имеем

$$\begin{aligned} \tau &= T_1 && \text{при } H_1 \ll H_1^c, \\ \tau &= \frac{1}{2W(a)} \sim H_1^{-2} && \text{при } H_1 \gg H_1^c. \end{aligned}$$

Итак, при достаточно большом H_1 стационарное состояние достигается весьма быстро.

Вышеприведенная теория насыщения магнитного резонанса не является вполне точной. Эта теория нуждается в обобщении при слишком больших значениях H_1 (см. работу¹⁶), а также в случае так называемого неоднородного уширения (см. работу¹⁷). Мы не будем, однако, разбирать этих вопросов.

Коснемся кратко весьма важного для нас в дальнейшем вопроса о так называемом «адиабатически быстром» прохождении через резонанс. Пусть изменением внешнего основного магнитного поля мы пройдем через резонанс между двумя уровнями (частота переменного поля фиксирована). Если прохождение через резонанс достаточно быстрое, то за время прохождения релаксационные эффекты будут несущественными. Теоретически вопрос о быстром прохождении через резонанс рассмотрен в работе Блоха¹⁸. В этой работе показано, что при быстром прохождении имеет место обмен заселенностей двух уровней, или, как говорят, происходит инвертирование двух уровней. Для того, чтобы прохождение

было быстрым, должно быть выполнено условие

$$\frac{H_1}{T_2} \ll \left| \frac{dH}{dt} \right| \ll |\gamma| H_1^2. \quad (3,25)$$

Отсюда, в частности, получаем, что H_1 должно быть значительно больше $\frac{1}{\gamma T_2}$, т. е. ширины линии поглощения. Далее, если под временем прохождения через резонанс понимать выражение $H_1 \left| \frac{dH}{dt} \right|^{-1}$, то из (3,25) следует, что это время должно быть значительно меньше T_2 .

Полученное в результате быстрого прохождения распределение не будет, конечно, равновесным, и будет иметь место релаксация к равновесному состоянию с временем релаксации T_1 .

§ 4. СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Рассмотрим сперва случай парамагнитной соли. Если ядро парамагнитного иона обладает спином, парамагнитный резонанс будет обладать сверхтонкой структурой.

Разберем случай, когда внешнее поле достаточно велико, а именно, оно значительно больше поля, с которым ядро действует на спин оболочки (случай Бака — Гаудсмита). Для этого обычно бывает достаточным, чтобы внешнее поле было больше двух-трех килоэрстед.

В сильном поле проекции M и m спинов электрона и ядра на поле являются хорошими квантовыми числами. Правила отбора парамагнитного резонанса имеют вид: $\Delta M = \pm 1$, $\Delta m = 0$. Но проекция ядерного спина m имеет $2I + 1$ возможных значений. Поэтому суммарное поле, действующее на спин оболочки, будет иметь $2I + 1$ возможных значений, и по этой причине парамагнитный резонанс будет обладать $2I + 1$ сверхтонкими компонентами. В случае сильного поля эти компоненты будут равноотстоящими и равноинтенсивными.

За подробностями относительно сверхтонкой структуры парамагнитного резонанса в парамагнитных солях отсылаем к обзору Блيني и Стивенса⁵. Отметим только, что для разрешения сверхтонкой структуры опыты надо проводить с разбавленными солями.

Совершенно аналогично обстоит дело при низких температурах в случае кремния или германия с пентавалентной донорной или трехвалентной акцепторной примесью, если ядро примеси обладает спином. Рассмотрим, например, кремний с примесью мышьяка. Среди изотопов мышьяка стабилен лишь изотоп As^{75} , обладающий спином $3/2$. Поэтому суммарное поле, действующее на «пятый лишний» электрон мышьяка, будет иметь четыре возможных значения, благодаря чему сверхтонкая структура будет обладать четырьмя компонентами.

Аналогично в случае кремния с примесью фосфора получим сверхтонкую структуру с двумя компонентами (спин ядра P^{31} равен половине).

Как в случае парамагнитной соли, так и в случае кремния или германия с пяти- или трехвалентной примесью (при низкой температуре), задача сводится к рассмотрению системы, состоящей из электронной оболочки парамагнитного иона с эффективным спином S (мы ограничиваемся случаем $S = 1/2$), или электрона, или дырки и ядра со спином I , помещенной во внешнем магнитном поле H . Абрагам и Прайс¹⁹ показали, что такую систему можно описать так называемым спин-гамильтонианом, который в случае аксиальной симметрии внутрикристаллического поля

имеет вид

$$\mathcal{H} = \beta [g_{\parallel} H_z S_z + g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y)] + [A S_z I_z + B (S_x I_x + S_y I_y)] + \\ + P \left[I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] - g_I \beta \mathbf{H} \mathbf{I}, \quad (4,1)$$

где z — ось симметрии внутрикристаллического электрического поля, g_{\parallel} , g_{\perp} , A , B , P — константы, определяемые сравнением с экспериментальными данными, а $g_I \beta = \frac{\beta_n}{I} (\beta_n$ — магнитный момент ядра).

В случае кремния или германия с пяти- или трехвалентной примесью симметрия является сферической (точнее, кубической) и поэтому $A = B$, $g_{\parallel} = g_{\perp}$. В случае же парамагнитных солей, вообще говоря, $A \neq B$, $g_{\parallel} \neq g_{\perp}$.

В случае сильного поля ($g\beta H \gg A, B$) энергетические уровни спин-гамильтониана имеют вид ²⁰

$$E_{Mm} = Mg\beta H + Km + O\left(\frac{A^2, AB, B^2}{g\beta H}, P, g_I \beta H\right), \quad (4,2)$$

где

$$g = \sqrt{g_{\parallel}^2 \cos^2 \vartheta + g_{\perp}^2 \sin^2 \vartheta}, \quad (4,3)$$

$$Kg = \sqrt{A^2 g_{\parallel}^2 \cos^2 \vartheta + B^2 g_{\perp}^2 \sin^2 \vartheta} \quad (4,4)$$

(ϑ — угол между направлениями H и z *).

Для энергий переходов парамагнитного резонанса получаем

$$g\beta H + Km,$$

т. е., как было указано выше, имеем $2I+1$ равноотстоящих компонент.

Все вышесказанное относится к обычному (или разрешенному) парамагнитному резонансу. Кроме обычного парамагнитного резонанса, возможен также так называемый запрещенный парамагнитный резонанс, при котором проекция спина ядра m тоже меняется на ± 1 . Эти переходы возникают от перемешивания состояний с разными m , происходящего благодаря пропорциональному B члену, в спин-гамильтониане (4,1). Теоретически, вопрос о запрещенном парамагнитном резонансе рассмотрен в работах ^{21,22}.

Если спин-гамильтониан обладает аксиальной симметрией, а внешнее поле направлено вдоль оси симметрии внутрикристаллического электрического поля, для переходов запрещенного парамагнитного резонанса получаются правила отбора (уровни обозначаем их квантовыми числами в сильном поле)

$$\Delta M = -\Delta m = \pm 1.$$

Легко видеть, что для того, чтобы такие переходы имели место, переменное поле должно иметь отличную от нуля составляющую вдоль основного поля. Далее, легко видеть, что запрещенный парамагнитный резонанс будет обладать сверхтонкой структурой из $2I$ компонент с энергиями переходов, приближенно равными

$$g_{\parallel} \beta H + \left(I - \frac{1}{2}\right) A, \quad g_{\parallel} \beta H + \left(I - \frac{3}{2}\right) A, \dots, g_{\parallel} \beta H - \left(I - \frac{1}{2}\right) A.$$

*) Детальное исследование показывает ²⁰, что если внешнее магнитное поле не направлено по одному из главных направлений тензора g_{ik} , то оси квантования спинов I и S не совпадают с направлением внешнего поля.

Простая оценка показывает, что вероятность запрещенного перехода по порядку величины в $\left(\frac{g_{\parallel}\beta H}{A}\right)^2$ раз меньше вероятности разрешенного перехода.

Отметим, наконец, что если внешнее поле не направлено вдоль оси симметрии внутрикристаллического поля, либо спин-гамильтониан не обладает аксиальной симметрией, то будут также возможны запрещенные переходы с правилами отбора $\Delta M = \Delta m = \pm 1$.

Обратимся теперь к рассмотрению вопроса о сверхтонкой структуре в случае других систем, причем ограничимся случаем обычного (разрешенного) парамагнитного резонанса.

Рассмотрим сверхтонкую структуру в случае резонанса на F -центрах¹². Ради конкретности будем опять говорить о кристалле KCl. Электрон F -центра испытывает магнитные взаимодействия с ядрами шести ионов калия, окружающих вакансию, а также и с более отдаленными ядрами. В первом приближении можно ограничиться учетом взаимодействия с шестью ближайшими ядрами калия. Благодаря большому числу возможностей распределения направлений спинов этих ядер, мы обычно получаем неразрешенную сверхтонкую структуру. Другими словами, отдельные компоненты сверхтонкой структуры перекрываются, и имеет место заметное уширение линии поглощения. Например, в случае KCl ширина линии поглощения около ста эрстед. В отдельных случаях, в частности, в случае LiF, получается разрешенная сверхтонкая структура.

Сверхтонкая структура наблюдается также в случае парамагнитного резонанса на свободном радикале, если вблизи некомпенсированной связи расположено ядро, обладающее спином. Например, благодаря двум ядрам азота парамагнитный резонанс на дифенилпикрилгидразиле при большом разведении обладает сверхтонкой структурой из пяти компонент¹³.

В случае парамагнитного резонанса на металле, т. е. на электронах проводимости, сверхтонкая структура не наблюдается. Причина отсутствия в этом случае сверхтонкой структуры заключается в том, что электроны проводимости не локализованы, а блуждают по всему кристаллу, и поэтому имеет место усреднение поля, действующего со стороны ядра на электрон проводимости.

Сверхтонкая структура отсутствует также при резонансе на кремнии или германии с примесями при высоких температурах. Дело в том, что при высоких температурах «лишние» электроны и дырки, как мы видели выше, не локализованы около примесных атомов.

Сверхтонкая структура отсутствует также и в случае резонанса на жидкости, содержащей парамагнитные ионы, если только ядра парамагнитных атомов не обладают спинами. Причина отсутствия сверхтонкой структуры та же, что и в случае металлов.

§ 5. ЭФФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА ПРИ ПОЛНОМ НАСЫЩЕНИИ ВСЕХ КОМПОНЕНТ

Рассмотрим систему, состоящую из электрона или электронной оболочки с эффективным спином $S = 1/2$ и ядра со спином I , помещенную во внешнем магнитном поле H . Внешнее поле считаем достаточно сильным. Энергетические уровни системы выражаются формулой (4,2). При расчете Больцмановских заселенностей пренебрегаем энергией спин-спин-взаимодействия. Тогда картина уровней принимает вид, показанный на рис. 2, т. е. получаем $2I + 1$ пар уровней, причем разность энергий ком-

понент каждой пары равна $g\beta H$. Ради краткости состояние $M = -1/2, m$ обозначим через m , а состояние $M = 1/2, m$ через m' .

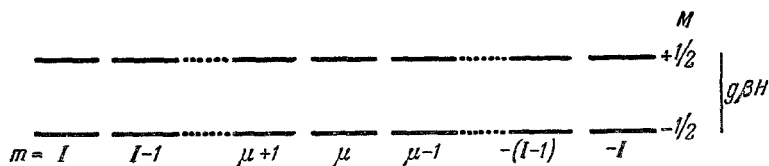


Рис. 2.

При статистическом равновесии заселенности каждого нижнего и, соответственно, верхнего уровней равны

$$N^0(m) = \frac{N}{2I+1} \frac{e^\delta}{e^\delta + e^{-\delta}}, \quad N^0(m') = \frac{N}{2I+1} \frac{e^{-\delta}}{e^\delta + e^{-\delta}}, \quad (5,1)$$

в этом приближении ядерная поляризация будет равна нулю.

Если насытить полностью все компоненты сверхтонкой структуры, будем иметь

$$N(m) = N(m') \quad \text{для всех } m.$$

Если предположить, что ядерный спин взаимодействует лишь с электронным спином, причем это взаимодействие является контактным, то в стационарном случае будет иметь место равновесие по всем flip—flop-переходам и получим

$$N(I) : N(I-1') = N(I-1) : N(I-2') = \dots = N(-I+1) : N(-I') = e^{2\delta},$$

где δ дается формулой (3,4).

Пользуясь этими условиями, легко получить

$$N(m) + N(m') = \text{const} \cdot e^{2m\delta}, \quad (5,2)$$

где const не зависит от m .

Таким образом, получаем, что состояния с разными проекциями спина ядра распределены по Больцману, но с больцмановским множителем, равным $\exp\left(\frac{g\beta H}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\hbar \gamma_e H}{kT}\right)$ вместо $\exp\left(\frac{\hbar \gamma_n H}{kT}\right)$, который имеем при статистическом равновесии в отсутствие насыщения (через γ_n мы обозначаем гиромагнитное отношение ядра; через γ_e обозначаем абсолютное значение гиромагнитного отношения электрона или, в случае парамагнитной соли, гиромагнитного отношения спина оболочки). Это показывает, что при полном насыщении всех компонент сверхтонкой структуры парамагнитного резонанса эффективное гиромагнитное отношение ядра равно гиромагнитному отношению электрона (или соответственно оболочки парамагнитного иона):

$$\gamma_{\text{эфф}} = \gamma_e. \quad (5,3)$$

В этом и заключается эффект Оверхаузера. Более обще эффект Оверхаузера заключается в увеличении поляризации ядер при насыщении электронного парамагнитного резонанса.

При аксиальной симметрии квантования ядерного спина степень ориентации ядер можно количественно характеризовать $2I$ величинами

f_k ($k = 1, 2, \dots, 2I$)²³. Среди них наиболее важны

$$f_1 = \frac{1}{I} \langle m \rangle, \quad (5,4)$$

$$f_2 = \frac{3}{I(2I-1)} \left[\langle m^2 \rangle - \frac{1}{3} I(I+1) \right] \quad (5,5)$$

(знак $\langle \rangle$ означает усреднение по ядрам данного типа в образце).

Значения величин f_k при полном насыщении всех компонент сверхтонкой структуры парамагнитного резонанса легко написать. Для этого надо в выражениях величин f_k в случае поляризации внешним полем²³ заменить γ_n на γ_e . В частности, получаем

$$f_1 = B_i(2I\delta), \quad (5,6)$$

$$f_2 = \frac{2(I+1)}{2I-1} - \frac{3}{2I-1} \operatorname{cth} \delta B_i(2I\delta), \quad (5,7)$$

где $B_i^{\pi}(y)$ —так называемая функция Бриллюэна.

На первый взгляд кажется, что вышеприведенный вывод справедлив лишь в том случае, когда образец содержит отдельные системы, каждая из которых состоит из ядра со спином I и электрона (или дырки, или электронной оболочки с $S = 1/2$). Так обстоит дело, например, при достаточно низких температурах в случае кремния или германия с пентавалентной донорной или трехвалентной акцепторной примесью. Такую же картину имеем и в случае парамагнитной соли, ядра парамагнитных атомов которой обладают спинами. Отметим, что в этих случаях парамагнитный резонанс обладает сверхтонкой структурой.

Однако имеют место и другие случаи. Например, в случае металла, ввиду нелокализованности электронов проводимости, вблизи данного ядра электроны будут меняться. Такой же будет картина и в случае кремния или германия с донорной или акцепторной примесью при высоких температурах, когда лишние электроны или лишние дырки не локализованы. Ситуация аналогична и в случае раствора, содержащего парамагнитные атомы, если речь идет о поляризации ядер растворителя. Отметим, что во всех этих случаях парамагнитный резонанс не обладает сверхтонкой структурой.

Легко, однако, видеть, что при полном насыщении парамагнитного резонанса и в этих случаях вышеприведенный результат останется в силе, так как, коль скоро резонанс всех электронов насыщен, их обмен около данного ядра не будет играть роли. При этом результат остается верным и в случае металла, ибо вышеприведенное доказательство остается справедливым и в случае статистики Ферми *).

Таким образом, если имеет место полное насыщение парамагнитного резонанса (при наличии сверхтонкой структуры полное насыщение всех компонент) и если можно пренебречь неконтактными членами во взаимодействиях ядерного спина, во всех случаях $\gamma_{\text{эфф}} = \gamma_e$. Этот результат имеет место независимо от знака γ_n , и, таким образом, в этом случае получается положительная поляризация ядер ($f_1 > 0$), т. е. средний спин направлен вдоль внешнего поля.

*) Это связано с тем, что $g_F(1-g_F) = g_B$, где g_F и g_B —фермиевская и соответственно бoльцмановская функции распределения.

В следующих параграфах мы разберем в отдельности системы разного типа. Мы увидим, что если насыщение неполное или если нельзя пренебречь неконтактными членами в релаксации ядерного спина, то результаты будут разными для разных веществ. В дальнейших расчетах мы также учтем зеемановскую энергию ядра.

Прежде чем перейти к детальному разбору эффекта Оверхаузера в случае конкретных веществ, полезно будет уяснить себе физическую сущность этого эффекта. Обратимся снова к рис. 2. При насыщении всех компонент парамагнитного резонанса мы искусственно увеличиваем заселенности верхних уровней. Если ядерный спин испытывает лишь flip—flor-релаксацию, то после насыщения будут иметь место переходы $\mu' \rightarrow \mu + 1$ ($\mu = \dot{I} - 1, \dot{I} - 2, \dots, -\dot{I}$), в результате чего состояния с большими m окажутся сильнее заселенными, т. е. получим поляризацию ядер; вышеприведенный расчет показывает, что при полном насыщении $\gamma_{эфф} = \gamma_e^*$.

Если, с другой стороны, ядерный спин испытывает лишь flip—flip-релаксацию, то после насыщения будут иметь место переходы $\mu' \rightarrow \mu - 1$ ($\mu = \dot{I}, \dot{I} - 1, \dots, -\dot{I} + 1$) и получим $\gamma_{эфф} = -\gamma_e$.

Если же релаксация ядерных спинов не связана с взаимодействием с электронами (например, если релаксация является квадрупольной) либо, более обще, если сильно преобладают процессы релаксации ядерного спина, при которых проекция электронного спина не меняется, то поляризация ядер будет соответствовать истинному гиромагнитному отношению ядра, т. е. в таком случае не будет иметь места эффект Оверхаузера. Эффект Оверхаузера будет отсутствовать и в том случае, когда вероятности flip—flor- и flip—flip-переходов равны друг другу.

Таким образом, для того чтобы имел место эффект Оверхаузера, необходимо, чтобы flip—flor- или flip—flip-переходы играли заметную роль в ядерной магнитной релаксации, притом их вероятности не должны равняться друг другу.

Для того чтобы имел место эффект Оверхаузера, должно быть выполнено еще одно условие. Должна быть возможность передачи решетке энергии, связанной с flip—flor- или flip—flip-переходом ядра и электрона.

Важность эффекта Оверхаузера заключается в том, что при насыщении парамагнитного резонанса эффективное гиромагнитное отношение ядра растет на три порядка. Поэтому, в то время как для получения значительной поляризации ядер внешним полем требуется применение чрезвычайно низких температур, в методе Оверхаузера достаточно применить гелиевые температуры.

Например, в случае протона ($\dot{I} = 1/2$, $\beta_n = 2,79$ ядерного магнетона) при $H = 10^4$ эрстед, $T = 2^\circ \text{ К}$ и при полном насыщении электронного резонанса $f_1 = \text{th} \delta = 0,33$, в то время как при тех же H и T , но в отсутствие насыщения $f_1 = \text{th} \frac{\hbar \gamma_n H}{kT} = 5 \cdot 10^{-4}$.

§ 6. ЭФФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА В МЕТАЛЛАХ

а) Р е л а к с а ц и я э л е к т р о н о в п р о в о д и м о с т и

При рассмотрении эффекта Оверхаузера в металлах будем следовать работам Оверхаузера^{4,24}. Этот метод дает возможность получить не только величину эффекта, но также и значение времени релаксации.

*) Эффект Оверхаузера будет иметь место и при насыщении одной или нескольких компонент сверхтонкой структуры, однако его величина будет меньше (см. § 8).

Будем пользоваться простейшей моделью металла—моделью электронного газа. Согласно этой модели, состояние электрона проводимости определяется волновым вектором \mathbf{k} и направлением спина. Кинетическая энергия электрона выражается следующим образом:

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (6,1)$$

При наложении внешнего магнитного поля полная энергия электрона E будет равна сумме кинетической и магнитной энергий:

$$E = \varepsilon \pm \beta H, \quad (6,2)$$

причем верхний знак имеет место для электрона со спином, параллельным полю, а нижний для электрона со спином, противоположным полю.

Совокупность электронов проводимости металла можем представить себе как совокупность двух газов, а именно газов электронов со спинами, параллельными и соответственно антипараллельными полю. Каждая из этих групп электронов будет иметь свое распределение Ферми. Химические потенциалы этих двух газов обозначим через μ_+ и μ_- , а химический потенциал в отсутствие внешнего магнитного поля—через μ_0 .

Введение двух отдельных распределений Ферми целесообразно по той причине, что равновесие внутри каждого отдельного газа достигается значительно быстрее, чем равновесие между ними. Это связано с тем, что достижение равновесия в отдельном газе не требует поворотов электронных спинов. Поэтому время релаксации τ_R относительно достижения равновесия в отдельном газе совпадает с временем релаксации, которое встречается в теории сопротивления металлов. При комнатной температуре это время порядка 10^{-14} — 10^{-13} секунд в случае щелочных металлов. С другой стороны, установление равновесия между двумя электронными газами связано с поворотами электронных спинов и поэтому происходит значительно медленнее.

Обозначим через N_+ и N_- полные числа электронов со спинами, направленными по полю и против него (все величины будем относить к единице объема металла), через N —общее число электронов, а через D —избыток электронов со спинами, направленными против поля. Через $g(\varepsilon, \mu)$ обозначим фермиевскую функцию распределения. Тогда для двух групп электронов

$$g_{\pm} = g(\varepsilon \pm \beta H, \mu_{\pm}) = g(\varepsilon, \mu_{\pm} \mp \beta H). \quad (6,3)$$

Далее имеем

$$N_{\pm} = \int g(\varepsilon, \mu_{\pm} \mp \beta H) G(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (6,4)$$

где $G(\varepsilon) d\varepsilon$ представляет собой число квантовых состояний электрона в интервале кинетической энергии $(\varepsilon, d\varepsilon)$. Известно, что

$$G(\varepsilon) = \frac{3N}{4\mu_0^{3/2}} \varepsilon^{1/2}. \quad (6,5)$$

Расчет интеграла не представляет затруднений (учитываем, что $\beta H \ll \mu_0$, $kT \ll \mu_0$). Получаем

$$N_{\pm} = \frac{N}{2} + \frac{3N}{4\mu_0} (\mu_{\pm} - \mu_0 \mp \beta H). \quad (6,6)$$

Учитывая, что

$$N_+ + N_- = N, \quad (6,7)$$

из (6,6) находим

$$\mu_+ + \mu_- = 2\mu_0. \quad (6,8)$$

Далее, для избытка D имеем

$$D = \frac{3N}{4\mu_0} (\mu_- - \mu_+ + 2\beta H). \quad (6,9)$$

В случае полного равновесия химические потенциалы двух электронных газов совпадают:

$$\mu_+ = \mu_- = \mu_0$$

и для равновесного избытка получаем

$$D_0 = \frac{3}{2} N \frac{\beta H}{\mu_0}. \quad (6,10)$$

Если равновесия нет, т. е. если $\mu_+ \neq \mu_-$, благодаря взаимодействию электронных спинов с решеткой имеют место процессы, восстанавливающие равновесие. Встает вопрос о расчете соответствующего времени релаксации.

Оверхаузер рассчитал²⁴ времена релаксации спинов электронов проводимости для шести процессов. Из этих шести механизмов наиболее эффективным оказывается взаимодействие спина электрона проводимости с токами, вызванными поступательным движением других электронов. Расчет дает, что, например, для лития при комнатной температуре этот механизм приводит к времени релаксации около $8 \cdot 10^{-7}$ сек., что, однако, на два порядка превышает экспериментальное значение (см. ниже).

Эллиотт провел расчет²⁵ еще одного механизма, который оказался более эффективным. Известно, что орбитальный момент электрона сильно связан с решеткой. С другой стороны, спин электрона связан с его орбитальным моментом, благодаря чему в конечном итоге спин электрона будет взаимодействовать с решеткой. Эллиотт получил выражение времени релаксации электронных спинов T_1 , которое содержит τ_R и Δg , где Δg — отклонение g -фактора электрона проводимости от значения g -фактора свободного электрона (2,023). Тот факт, что T_1 содержит Δg , легко понять, так как значение Δg связано с величиной спин-орбитального взаимодействия.

Согласно теории Эллиотта получается, что при высоких температурах T_1 обратно пропорционально температуре, в то время как при низких температурах T_1 обратно пропорционально кубу температуры.

Вопрос о магнитной релаксации электронов проводимости по механизму Эллиотта был теоретически рассмотрен Андреевым и Герасименко с помощью решения квантового кинетического уравнения²⁶. Было доказано, во-первых, что $T_1 = T_2$. Далее, было показано, что при всех температурах T_1 должно приблизительно быть обратно пропорциональным температуре.

Эксперименты по парамагнитному резонансу на электронах проводимости металла затруднены скин-эффектом. Хорошо известно, что толщина скин-слоя δ дается формулой

$$\delta = \frac{c}{\sqrt{2\pi\sigma\omega}}, \quad (6,11)$$

где σ — удельная электропроводность металла.

Для частот, применяемых в парамагнитном резонансе, δ порядка нескольких микрон при комнатной температуре (для щелочных металлов) и убывает при понижении температуры. Поэтому опыты проводят с мелкими частицами металла, диспергированными в парафине или трансформаторном масле (мелкие частицы с размерами 5—10 микрон получают применением ультразвука и центрифугированием), или с тонкими пленками металла.

Фехер и Кип²⁷ провели исследование парамагнитного резонанса в литии, натрии, калии и бериллии в температурном интервале от 4 до 300° К (в других металлах, в частности в алюминии, магнии, палладии и вольфраме, резонанс не был обнаружен). Опыт дал, во-первых, что линия поглощения обладает лоренцевой формой, причем $T_1 = T_2$. Согласно опыту, при комнатной температуре время релаксации в случае натрия равно $9 \cdot 10^{-9}$ сек., что по порядку величины согласуется с теоретическими результатами Андреева и Герасименко. В случае натрия, согласно опыту, T_1 приблизительно обратно пропорционально температуре, что также согласуется с теорией. В случае же лития и бериллия измеренные на опыте времена релаксации T_1 почти не зависят от температуры, что авторы связывают с эффектами, вызываемыми примесями.

б) Поляризация ядер в металлах

Одним из механизмов, рассмотренных Оверхаузером²⁴, является релаксация, обусловленная сверхтонким взаимодействием электронного спина со спином ядра. У электронного спина имеются значительно более быстрые процессы релаксации, и поэтому сверхтонкая релаксация для электронов несущественна. Для ядерных спинов, однако, эта релаксация является основной.

Пусть степень насыщения парамагнитного резонанса электронов проводимости равна s . Тогда для избытка электронов в нижнем состоянии имеем

$$D = D_0(1 - s). \quad (6,12)$$

Пользуясь (6,9), (6,10) и (6,12), легко получить

$$\mu_+ - \mu_- = 2\beta H s. \quad (6,13)$$

Итак, насыщение резонанса вызывает увеличение μ_+ и уменьшение μ_- . В частности, при полном насыщении резонанса $\mu_+ - \mu_- = 2\beta H$, и мы получим два фермиевских распределения, смещенных на $2\beta H$ относительно друг друга.

Чтобы не усложнять напрасно теоретического рассмотрения, проведем расчеты для случая ядерного спина, равного половине. Через n_+ и n_- обозначим числа ядер со спинами, параллельными и соответственно антипараллельными внешнему полю, через n — общее число ядер, а через Δ — избыток:

$$\Delta = n_+ - n_-. \quad (6,14)$$

Обозначим далее через $W(+ \rightarrow -)$ и $W(- \rightarrow +)$ вероятности релаксационных переходов ядерного спина $+ \rightarrow -$ и соответственно $- \rightarrow +$ за единицу времени. Тогда получаем

$$\begin{aligned} \dot{\Delta} &= 2[W(- \rightarrow +)n_- - W(+ \rightarrow -)n_+] = \\ &= [W(- \rightarrow +) + W(+ \rightarrow -)] \left[n \frac{W(- \rightarrow +) - W(+ \rightarrow -)}{W(- \rightarrow +) + W(+ \rightarrow -)} - \Delta \right]. \end{aligned}$$

Вводя величины

$$\Delta_s = n \frac{W(- \rightarrow +) - W(+ \rightarrow -)}{W(- \rightarrow +) + W(+ \rightarrow -)}, \quad (6,15)$$

$$T_n = \frac{1}{W(- \rightarrow +) + W(+ \rightarrow -)}, \quad (6,16)$$

получим

$$\dot{\Delta} = \frac{\Delta_s - \Delta}{T_n}. \quad (6,17)$$

Отсюда ясно, что Δ_s представляет собой стационарное значение Δ , а T_n — время релаксации процесса приближения Δ к Δ_s .

Разумно принять, что в металле релаксация ядер происходит полностью через их взаимодействие с электронами проводимости. С другой стороны, как мы видели выше, в случае металла магнитное взаимодействие ядра с электроном проводимости сводится практически к одному контактному члену. Поэтому ядерный спин будет испытывать лишь flip—flop-релаксационные переходы и получим

$$\Delta_s = n \frac{W(\pm \rightarrow \mp) - W(\mp \rightarrow \pm)}{W(\pm \rightarrow \mp) + W(\mp \rightarrow \pm)}, \quad (6,18)$$

$$T_n = \frac{1}{W(\pm \rightarrow \mp) + W(\mp \rightarrow \pm)}, \quad (6,19)$$

где $W(\pm \rightarrow \mp)$ — вероятность одновременного перехода электрона $+\rightarrow -$ и ядра $-\rightarrow +$, усредненная по энергии электрона. Аналогично определяется $W(\mp \rightarrow \pm)$.

Остается вычислить эти вероятности. Энергией возмущения, вызывающей переходы, является энергия сверхтонкого взаимодействия электронного и ядерного спинов

$$V = \frac{32\pi}{3} \beta \beta_n S I \delta(r). \quad (6,20)$$

Для матричного элемента от V получаем

$$V_{fi} = \frac{16\pi}{3} \beta \beta_n \psi_f^\dagger(0) \psi_i(0),$$

где ψ_i и ψ_f — пространственные части начального и конечного состояний электрона проводимости. Однако, ввиду малости зеемановской энергии электрона начальные и конечные состояния электрона почти совпадают (кроме направления спина). Поэтому

$$V_{fi} = \frac{16\pi}{3} \beta \beta_n |\psi(0)|^2. \quad (6,21)$$

Обозначим через $W(\mathbf{k} \pm, \mathbf{k}' \mp)$ вероятность перехода (за единицу времени) $\pm \rightarrow \mp$, при котором волновой вектор электрона проводимости испытывает изменение $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'$. Имеем

$$W(\mathbf{k} \pm, \mathbf{k}' \mp) = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}|^2 \varrho_f,$$

где ϱ_f — плотность конечных состояний на единичный интервал энергии:

$$\varrho_f = \frac{k'^2 dk' d\Omega'}{(2\pi)^3 d\varepsilon'} = \frac{mk' d\Omega'}{(2\pi)^3 \hbar^2}.$$

При этом ввиду того, что $k' \cong k$, можно заменить k' на k . Далее получаем

$$W(\pm \rightarrow \mp) = \int W(\mathbf{k} \pm, \mathbf{k}' \mp) \frac{k^2 dk d\Omega}{(2\pi)^3} g(\varepsilon + \beta H, \mu_+) [1 - g(\varepsilon' - \beta H, \mu_-)]$$

или, проводя интегрирование по углам и используя соотношение между ε и k ,

$$W(\pm \rightarrow \mp) = \frac{m^3}{\pi^3 \hbar^2} |V_{fi}|^2 \int_0^\infty g(\varepsilon + \beta H, \mu_+) [1 - g(\varepsilon' - \beta H, \mu_-)] \varepsilon d\varepsilon, \quad (6,22)$$

причем ε и ε' связаны законом сохранения энергии

$$\varepsilon + (\beta + \beta_n) H = \varepsilon' - (\beta + \beta_n) H. \quad (6,23)$$

Аналогично получаем

$$W(\mp \rightarrow \pm) = \frac{m^3}{\pi^3 \hbar^7} |V_{fi}|^2 \int_0^\infty g(\varepsilon' - \beta H, \mu_-) [1 - g(\varepsilon + \beta H, \mu_+)] \varepsilon d\varepsilon, \quad (6,24)$$

где ε и ε' связаны тем же соотношением.

Расчет интегралов дает

$$W(\pm \rightarrow \mp) = \frac{m^3}{\pi^3 \hbar^7} |V_{fi}|^2 2\mu_0 \frac{\beta' H}{1 - \exp\left(-\frac{2\beta' H}{kT}\right)}, \quad (6,25)$$

$$W(\mp \rightarrow \pm) = \frac{m^3}{\pi^3 \hbar^7} |V_{fi}|^2 2\mu_0 \frac{\beta' H}{\exp\left(\frac{2\beta' H}{kT}\right) - 1}, \quad (6,26)$$

где

$$\beta' = \beta_{\text{эфф}} = \beta_n + s\beta. \quad (6,27)$$

Применяя (6,18), (6,19), (6,25) и (6,26), получим

$$\Delta_s = n \operatorname{th} \frac{\beta' H}{kT}, \quad (6,28)$$

$$T_n = \frac{9\pi}{2^9} \frac{\hbar^7 \operatorname{th} \frac{\beta' H}{kT}}{m^3 (\beta\beta_n)^2 \mu_0 \beta' H |\Psi(0)|^4}. \quad (6,29)$$

(6,28) показывает, что $\beta_{\text{эфф}}$ является эффективным магнитным моментом ядра. Отсюда получаем, что эффективное гиромагнитное отношение равно

$$\gamma_{\text{эфф}} = \gamma_n + s\gamma_e. \quad (6,30)$$

В работе Оверхаузера⁴ показано, что при произвольном ядерном спине \dot{I} выражение (6,30) для эффективного гиромагнитного отношения остается справедливым, в то время как формула для T_n принимает вид

$$T_n = \frac{9\pi}{2^7} \frac{\hbar^7 \dot{I}^2 \operatorname{th} \frac{\beta' H}{kT}}{m^3 (\beta\beta_n)^2 \mu_0 \beta' H |\Psi(0)|^4}, \quad (6,31)$$

где

$$\beta' = \beta_{\text{эфф}} = \hbar \dot{I} \gamma_{\text{эфф}} = \beta_n + 2\dot{I} s\beta. \quad (6,32)$$

В предельных случаях T_n принимает вид (см. также работу²⁸)

$$T_n = \frac{9\pi}{2^7} \frac{\hbar^7 \dot{I}^2}{m^3 (\beta\beta_n)^2 \mu_0 kT |\Psi(0)|^4}, \quad \text{если } \beta' H \ll kT, \quad (6,33)$$

$$T_n = \frac{9\pi}{2^7} \frac{\hbar^7 \dot{I}^2}{m^3 (\beta\beta_n)^2 \mu_0 \beta' H |\Psi(0)|^4}, \quad \text{если } \beta' H \gg kT. \quad (6,34)$$

Подставляя в (6,31) численные значения постоянных, получаем

$$T_n = 4,9 \cdot 10^{-22} \frac{\dot{I}^2}{\beta_n^2 \mu_0 |\Psi(0)|^4} \frac{\operatorname{th} \frac{\beta' H}{kT}}{\beta' H}, \quad (6,35)$$

где β_n выражено в ядерных магнетонах.

Посмотрим, какого порядка T_n в случае лития и натрия. Для лития подставляем $I = \frac{3}{2}$ (изотоп Li^7), $\beta_n = 3,25$ ядерного магнетона, $\mu_0 = 4,70 \text{ эв} = 0,75 \cdot 10^{-11} \text{ эрг}$, $|\psi(0)|^2 = 28^*$. В частности, при комнатной температуре получается $T_n = 0,17$ сек. При температуре 2°K , поле 10 000 эрстед и при полном насыщении $T_n = 20$ сек. Для натрия $I = \frac{3}{2}$, $\beta_n = 2,21$ ядерного магнетона, $\mu_0 = 3,1 \text{ эв} = 5 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}$, $|\psi(0)|^2 = 160$. При комнатной температуре получается $T_n = 0,02$ сек. При температуре 2°K , поле 10 000 эрстед и полном насыщении $T_n = 2$ сек.

Формула (6,31) показывает, что T_n с убыванием T сперва растет, но затем, при $\beta' H > kT$, стремится к постоянному пределу. Так как все другие механизмы релаксации ядерного спина приводят к росту T_n с убыванием T во всем температурном интервале, то, если даже другие механизмы и преобладают при высоких температурах, сверхтонкая релаксация будет превалировать (если $s \neq 0$) при низких температурах.

В работе Оверхаузера показано, что, если ядерная релаксация, не связанная со взаимодействием с электронами проводимости, существенна, формула для эффективного гиромагнитного отношения принимает вид

$$\gamma_{\text{эфф}} = \gamma_n + s \frac{T_n}{T'_n} \gamma_e, \quad (6,36)$$

где T_n — суммарное время ядерной релаксации, а T'_n — время релаксации, обусловленное сверхтонким взаимодействием с электронами проводимости, т. е. время, даваемое формулой (6,31). Если другие механизмы существенны, то $T_n < T'_n$ и эффективное гиромагнитное отношение убывает.

Отметим, что эффект Оверхаузера в металле возможен благодаря тому, что изменение энергии, обусловленное переориентациями спинов электрона и ядра, может быть скомпенсировано изменением кинетической энергии электрона. При этом существенно то обстоятельство, что электроны проводимости обладают непрерывным спектром.

В случае $\gamma_n < 0$ имеет место весьма своеобразное положение. В отсутствие насыщения электронного резонанса ядра будут иметь весьма малую отрицательную поляризацию. Если насытить резонанс, то ядерная поляризация сперва уменьшится по абсолютной величине, пройдет через нуль, затем будет расти и достигнет большой положительной величины.

в) Смещение резонанса

Легко видеть, что при насыщении электронного резонанса частота его должна смещаться. Действительно, магнитная энергия электрона проводимости имеет вид

$$- \beta_e \left[H + \frac{8\pi}{3} |\psi(0)|^2 \sum_n \beta_n \right].$$

Выражение, стоящее в квадратных скобках, может рассматриваться как суммарное магнитное поле, действующее на электрон проводимости. Таким образом, для суммарного магнитного поля, с которым ядра действуют на электрон, получаем **)

$$\Delta H = \frac{8\pi}{3} |\psi(0)|^2 \sum_n \beta_n.$$

*) Параметр ξ из работы ²⁹ берем равным 0,8.

**) ψ -функция электрона проводимости нормирована на единицу объема. Поэтому суммирование производится по ядрам единицы объема металла.

Это выражение можно переписать следующим образом:

$$\Delta H = f_1 (\Delta H)_0, \quad (6,37)$$

где f_1 — степень поляризации ядер, а $(\Delta H)_0$ выражается формулой

$$(\Delta H)_0 = \frac{8\pi}{3} |\psi(0)|^2 n\beta_n. \quad (6,38)$$

Отметим, что в случае лития $(\Delta H)_0 = 180$ эрстед.

Если $\gamma_n > 0$, ΔH параллельно H , и поэтому при фиксированном значении внешнего поля резонансная частота электрона смещается в сторону больших частот. Если, однако, фиксировать частоту, то резонансное значение внешнего поля сместится в сторону меньших полей. При $\gamma_n < 0$ направление смещения будет противоположным.

Известно, что при ядерном магнитном резонансе в металлах наблюдается так называемое найтовское смещение частоты ядерного резонанса¹¹. Это смещение вызвано магнитным полем, с которым электрон проводимости действует на ядро. Найтовское смещение, аналогично оверхаузеровскому, также пропорционально $|\psi(0)|^2$.

Отметим следующее интересное обстоятельство. В отсутствие насыщения электронного парамагнитного резонанса найтовское смещение максимально, в то время как оверхаузеровское смещение равно нулю. С ростом степени насыщения найтовское смещение убывает (так как насыщение вызывает деполяризацию спинов электронов проводимости), а оверхаузеровское растет (так как растет ядерная поляризация).

г) Сравнение с опытом

Экспериментальное исследование эффекта Оверхаузера в металлах проводилось Карвером и Слехтером³⁰. Опишем кратко эти эксперименты. Авторы не ставили себе цели получения значительной поляризации ядер. Цель была более скромной, а именно: авторы пытались наблюдать эффект усиления ядерного резонанса при насыщении электронного. По этой причине эксперименты проводились при комнатной температуре и применялись сравнительно низкие частоты.

Эксперименты проводились на литии. Образцами служили мелкие частицы металла (размером около $5-10 \mu$), диспергированные в трансформаторном масле. Переменное поле, с помощью которого исследовался ядерный резонанс, имело частоту 50 кгц . Эта частота определяет величину основного поля, последнее же определяет частоту переменного поля, с помощью которого проводится насыщение электронного резонанса. Поглощаемая мощность была около 60 вт , что вызывало повышение температуры образца до 70°C .

Специальные эксперименты показали, что ширина линии ядерного резонанса не меняется при насыщении электронного. Поэтому усиление ядерного сигнала непосредственно дает величину увеличения ядерной поляризации.

Введем величину $A(s)$, равную отношению сигналов ядерного резонанса при параметре насыщения электронного резонанса, равном s , и в отсутствие насыщения. Очевидно, что $A(s)$ должно равняться отношению степени поляризации ядер при параметре насыщения, равном s , к степени поляризации в отсутствие насыщения. В случае $\beta_{\text{эфф}} H \ll kT$ ядерная поляризация пропорциональна гиромагнитному отношению. Если в

формуле (6,30) пренебречь величиной γ_n , то получим

$$A(s) = \frac{\gamma_{\text{эфф}}}{\gamma_n} = s \frac{\gamma_e}{\gamma_n}. \quad (6,39)$$

С другой стороны, мы имели при точном выполнении условия резонанса (см. формулы (3,20) и (3,21))

$$s = \frac{(\gamma_e H_1)^2 T_1 T_2}{1 + (\gamma_e H_1)^2 T_1 T_2} \quad (6,40)$$

и, таким образом,

$$A(H_1) = \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \frac{(\gamma_e H_1)^2 T_1 T_2}{1 + (\gamma_e H_1)^2 T_1 T_2}. \quad (6,41)$$

В частности, получаем

$$\frac{1}{A} \sim 1 + \frac{1}{(\gamma_e H_1)^2 T_1 T_2}. \quad (6,42)$$

Другими словами, график зависимости $\frac{1}{A}$ от $\frac{1}{H_1^2}$ должен представлять собой прямую линию, причем, как было указано выше, в случае металлов $T_1 = T_2$. Поэтому, измерив на опыте ширину линии электронного резонанса, мы по формуле (6,40) находим зависимость s от H_1 .

В экспериментах с литием внешнее поле H равнялось 30,3 эрстед, частота, насыщающая электронный резонанс, равнялась 84 Мгц (резонансная частота электрона, соответствующая полю 30,3 эрстеда). В отсутствие насыщения электронного резонанса не удалось измерить ядерный сигнал, так как он был настолько мал, что терялся в фоне. Однако все-таки удалось измерить зависимость A от H_1 , проводя сравнение с резонансом протонов в глицерине. Максимальное значение H_1 в этих опытах равнялось 3,3 эрстеда, что по формуле (6,40) дает $s = 0,7$. Учитывая, что $\frac{\gamma_e}{\gamma(\text{Li}^7)} = 1690$, надо было ожидать, что $A_{\text{макс}} = 1200$, в то время как опыт дал $A_{\text{макс}} \cong 110$. Авторы пытаются объяснить расхождение теории с экспериментальными данными не очень убедительными соображениями о других возможностях релаксации.

В опытах с натрием внешнее поле H равнялось 44,2 эрстеда, соответствующая резонансная частота электрона 124 Мгц. Ядерный резонанс наблюдался и в отсутствие насыщения электронного, и, таким образом, функция $A(H_1)$ измерялась непосредственно. Линия электронного резонанса в случае натрия значительно шире, чем в случае лития, а именно ширина равнялась 12 эрстед. Максимальное значение H_1 в опытах с натрием равнялось двум эрстедам. Соответствующее $s = 0,01$. Так как $\frac{\gamma_e}{\gamma(\text{Na}^{23})} = 2400$, надо было ожидать, что $A_{\text{макс}} = 24$, в то время как опыт дал $A_{\text{макс}} \cong 10$.

Таким образом, мы видим, что имеется заметное расхождение между теорией и опытом. Это расхождение порядка множителя, равного десяти в случае лития и равного двум в случае натрия. Расхождение можно было бы приписать тому, что у ядра имеются механизмы релаксации, не связанные с электронами. Однако, учитывая, что в металле много электронов проводимости и что в случае щелочных металлов $|\psi(0)|^2$ велико, такое объяснение неправдоподобно (тем более, что квадрупольный момент ядра Li^7 невелик).

Из других экспериментальных работ отметим работу Бекешко и Кондорского³¹, в которой проведено измерение температурной зависимости эффекта Оверхаузера в литии в температурном интервале 0—100° С.

Отметим также теоретическую работу Азбеля, Герасименко и Лифшица³², в которой показано, что если выполнено условие

$$H_1 > \frac{8\pi\delta_{\text{эфф}}}{c^2|Z|T_2} H$$

($\delta_{\text{эфф}}$ —расстояние, на которое проникает, благодаря диффузии, электрон за время T_2 , Z —поверхностный импеданс), то ядра должны поляризоваться не в слое толщиной порядка скин-слоя, а в значительно более толстом слое, с толщиной порядка $\delta_{\text{эфф}}$, другими словами, эффект Оверхаузера должен значительно усилиться. Показано также, что при насыщении резонанса должна иметь место селективная прозрачность металлической пленки.

В последующей работе этих же авторов³³ дана общая теория парамагнитного резонанса и эффекта Оверхаузера в металлах.

Отметим, наконец, работу Кастлера³⁴, в которой предлагается провести насыщение пары электронных уровней с помощью ультразвука. Выгодность этого метода связана с тем, что скин-эффект не будет играть роли и можно будет поляризовать ядра в значительном объеме металла.

§ 7. ЭФФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА В ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ДИАМАГНЕТИКАХ С ПАРАМАГНИТНЫМИ ПРИМЕСЯМИ

а) Общие соображения

Пусть имеется диамагнитная среда, содержащая парамагнитные примеси. В настоящем параграфе рассматриваем эффект Оверхаузера на ядрах диамагнитных атомов. Это рассмотрение было проведено Абрагамом³⁵.

Чтобы не усложнять вопроса, ограничимся случаем ядерного спина $\frac{1}{2}$, равного половине, тем более, что все эксперименты проводились над протонами^{*)}.

Ядро диамагнитного атома и электрон с некомпенсированным спином принадлежат разным атомам, причем в среднем эти атомы достаточно далеки друг от друга. Поэтому, если внешнее поле не слишком слабо, энергия магнитного взаимодействия электрона с ядром будет значительно меньше зеемановской энергии ядра. Для этого необходимо, чтобы внешнее поле значительно превышало среднее поле, с которым электрон действует на ядро (случай Пашена—Бака). При выполнении вышеуказанного условия будем иметь индивидуальные зеемановские уровни ядра и электрона, причем в энергетических уровнях можно пренебречь энергией спин-спин-взаимодействия.

Зеемановские уровни ядра и электрона вместе с их заселенностями приведены на рис. 3. Рисунок относится к случаю $\gamma_n > 0$. Как и прежде, заселенности электронных уровней обозначаем через N_+ , N_- , ядерных—через n_+ , n_- , а их избытки в нижних состояниях—через D и Δ . Введем

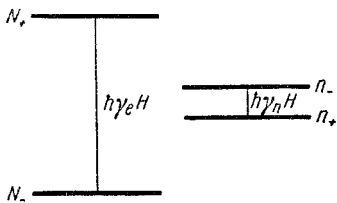


Рис 3

*) Кроме того, будем считать, что эффективный спин иона парамагнитной примеси равен половине, и ради краткости вместо иона парамагнитной примеси будем говорить об электроне.

обозначения

$$\delta = \frac{g\beta H}{2kT} = \frac{\hbar\gamma_e H}{kT}, \quad (7,1)$$

$$\delta_n = \frac{\beta_n H}{kT} = \frac{\hbar\gamma_n H}{kT}. \quad (7,2)$$

Для того, чтобы имел место эффект Оверхаузера, надо, чтобы заметная доля ядерной релаксации происходила от процессов, связанных с взаимодействием ядер с электронами парамагнитных примесей. В дальнейшем при проведении расчетов будем вначале предполагать, что ядра взаимодействуют не непосредственно с решеткой, а через электроны парамагнитных примесей.

Для того, чтобы имел место эффект Оверхаузера, надо, кроме того, чтобы была возможность компенсации изменения энергии, связанной с изменением ориентаций спинов электрона и ядра. Пусть $\mathbf{H}_e(t)$ представляет собой магнитное поле, с которым электрон действует на ядро. Это поле будет флуктуирующей функцией времени. Введем функцию корреляции

$$\varphi(\tau) = \langle H_e(t) H_e(t - \tau) \rangle \quad (7,3)$$

(усреднение по t). Согласно работе ¹⁵, вышеприведенное второе условие требует, чтобы спектральная интенсивность $j(\omega)$, соответствующая $\varphi(\tau)$, была отлична от нуля при частоте ω , равной ядерной ларморовой частоте ω_n .

Отметим, что могут иметь место два случая.

I. Изменение \mathbf{H}_e связано с движением, т. е. с изменением расстояния между электроном и ядром при их движении.

II. Изменение \mathbf{H}_e связано с переориентациями электронного спина. Каждая такая переориентация происходит, в среднем, через время T_e , где T_e представляет собой время релаксации электронного спина.

Релаксации ядерного спина, вызываемые этими причинами, названы Абрагамом соответственно релаксациями первого и второго типов. Отметим, что в маловязких жидкостях, благодаря быстрому броуновскому движению, преобладает релаксация I типа, в то время как в твердых телах обычно преобладает релаксация II типа *).

Отметим также, что в настоящем параграфе, в отличие от предыдущего, для электронов применяем больцмановскую статистику.

б) Общее рассмотрение

Примем, что магнитное взаимодействие спинов электрона и ядра является диполь-дипольным. Оператор диполь-дипольного взаимодействия ядра с электроном можно записать в следующем виде ³⁶:

$$V = -4\beta\beta_n r^{-3} (A + B + C + D + E + F), \quad (7,4)$$

где \mathbf{r} — радиус-вектор электрона относительно ядра, а операторы $A, B,$

*) При ядерном спине, большем половины, в диамагнитных твердых телах обычно преобладает квадрупольная релаксация ядерного спина, которая не связана с взаимодействием с электронами. В таком случае эффект Оверхаузера не будет иметь места.

C, D, E, F имеют вид

$$\left. \begin{aligned} A &= S_z \dot{I}_z (1 - 3 \cos^2 \vartheta), & \Delta M = \Delta m &= 0, \\ B &= -\frac{1}{4} (S_+ \dot{I}_- + S_- \dot{I}_+) (1 - 3 \cos^2 \vartheta), & \Delta M &= -\Delta m = \pm 1, \\ C &= -\frac{3}{2} (S_z \dot{I}_+ + S_+ \dot{I}_z) \sin \vartheta \cos \vartheta e^{-i\varphi}, & \Delta(M+m) &= +1, \\ D &= -\frac{3}{2} (S_z \dot{I}_- + S_- \dot{I}_z) \sin \vartheta \cos \vartheta e^{i\varphi}, & \Delta(M+m) &= -1, \\ E &= -\frac{3}{4} S_+ \dot{I}_+ \sin^2 \vartheta e^{-2i\varphi}, & \Delta M = \Delta m &= +1, \\ F &= -\frac{3}{4} S_- \dot{I}_- \sin^2 \vartheta e^{2i\varphi}, & \Delta M = \Delta m &= -1. \end{aligned} \right\} \quad (7,5)$$

В этих формулах ϑ, φ представляют собой полярный угол и азимут вектора \mathbf{r} относительно внешнего поля. Далее, в этих формулах введены операторы

$$I_{\pm} = \dot{I}_x \pm i \dot{I}_y, \quad S_{\pm} = S_x \pm i S_y, \quad (7,6)$$

отличные от нуля матричные элементы которых имеют вид

$$(m \pm 1 | \dot{I}_{\pm} | m) = \sqrt{(\dot{I} \mp m)(\dot{I} + 1 \pm m)} \quad (7,7)$$

и аналогично для S_{\pm} .

В (7,5) справа указаны правила отбора для отличных от нуля матричных элементов операторов A, B, C, D, E, F .

Будем обозначать через $(+, -)$ состояние системы электрон — ядро $M = +1/2, m = -1/2$. Аналогично обозначаем остальные состояния. Составим кинетическое уравнение для n_+ :

$$\begin{aligned} \frac{dn_+}{dt} &= pN_+n_-e^{\delta+\delta n} - pN_-n_+e^{-\delta-\delta n} + q(N_+ + N_-)n_-e^{\delta n} - q(N_+ + N_-)n_+e^{-\delta n} + \\ &+ rN_-n_-e^{-\delta+\delta n} - rN_+n_+e^{\delta-\delta n}. \end{aligned} \quad (7,8)$$

p, q, r — функции температуры и внешнего поля; $pe^{\delta+\delta n}$ дает вероятность релаксационного перехода $(+, -) \rightarrow (-, +)$ за единицу времени, а $pe^{-\delta-\delta n}$ — вероятность обратного процесса. При этом мы учли, что вероятности прямого и обратного релаксационных переходов связаны больцмановским соотношением. Далее, ясно, что p связано с оператором B , q — с операторами C и D , а r — с операторами E и F .

В стационарном случае получаем

$$\frac{n_+}{n_-} = e^{2\delta n} \frac{pN_+e^{\delta} + q(N_+ + N_-) + rN_-e^{-\delta}}{pN_-e^{-\delta} + q(N_+ + N_-) + rN_+e^{\delta}}. \quad (7,9)$$

Если степень насыщения электронного резонанса равна s , будем иметь

$$\left. \begin{aligned} N_+ &= \frac{N}{2} [1 - (1-s) \operatorname{th} \delta], \\ N_- &= \frac{N}{2} [1 + (1-s) \operatorname{th} \delta] \end{aligned} \right\} \quad (7,10)$$

и получаем

$$\frac{n_+}{n_-} = e^{2\delta n} \frac{pe^{\delta} + 2q + re^{-\delta} - (1-s)(pe^{\delta} - re^{-\delta}) \operatorname{th} \delta}{pe^{-\delta} + 2q + re^{\delta} + (1-s)(pe^{-\delta} - re^{\delta}) \operatorname{th} \delta}. \quad (7,11)$$

Степень поляризации ядер по определению равна

$$f_1 = \frac{n_+ - n_-}{n_+ + n_-}, \quad (7,12)$$

что дает

$$f_1 = \frac{p \operatorname{sh}(\delta + \delta_n) + 2q \operatorname{sh} \delta_n - r \operatorname{sh}(\delta - \delta_n) - (1-s) \operatorname{th} \delta [p \operatorname{ch}(\delta + \delta_n) - r \operatorname{ch}(\delta - \delta_n)]}{p \operatorname{ch}(\delta + \delta_n) + 2q \operatorname{ch} \delta_n + r \operatorname{ch}(\delta - \delta_n) - (1-s) \operatorname{th} \delta [p \operatorname{sh}(\delta + \delta_n) + r \operatorname{sh}(\delta - \delta_n)]}. \quad (7,13)$$

Если выполнено условие

$$s \gg \frac{\delta_n}{\delta} \sim 10^{-3},$$

можно в формуле (7,13) пренебречь малой величиной δ_n . Тогда получим

$$f_1 = s \frac{p-r}{p+r} \operatorname{th} \delta \left[1 + \frac{2q}{(p+r) \operatorname{ch} \delta} - (1-s) \operatorname{th}^2 \delta \right]^{-1}. \quad (7,14)$$

Если, в частности, $s=1$, $q=0$, будем иметь

$$f_1 = \frac{p-r}{p+r} \operatorname{th} \delta. \quad (7,15)$$

Согласно (7,14) поляризация положительна, если $p > r$, другими словами, если flip—flop-переходы более вероятны, чем flip—flip-переходы, и отрицательна в противном случае. Легко понять физическую причину этого факта. При насыщении электронного резонанса мы увеличиваем N_+ и уменьшаем N_- . Поэтому, если преобладают flip—flop-переходы, процессы $(+, -) \rightarrow (-, +)$ будут превалировать над обратными процессами, что вызовет увеличение n_+ и уменьшение n_- .

Разберем подробнее наиболее интересный, с точки зрения проведенных до сих пор экспериментов, случай $\delta \ll 1$. При этом (7,14) и (7,13) дают

$$\frac{n_+}{n_-} = 1 + 2\delta_n - 2sq\delta, \quad (7,16)$$

$$f_1 = \delta_n - sq\delta, \quad (7,17)$$

где введено обозначение

$$q = -\frac{p-r}{p+2q+r}. \quad (7,18)$$

q зависит от относительных долей flip—flop-, flip—flip-переходов и горизонтальной релаксации ядерного спина.

Формулу (7,17) легко преобразовать к следующему виду:

$$\langle \dot{I}_z \rangle - \dot{I}_0 = -q(\langle S_z \rangle - S_0), \quad (7,19)$$

где \dot{I}_0 и S_0 —равновесные значения $\langle \dot{I}_z \rangle$ и $\langle S_z \rangle$ в отсутствие насыщения (отметим, что S_0 и $\langle S_z \rangle$ отрицательны, знак же \dot{I}_0 совпадает со знаком γ_n).

в) Случай сверхтонкого взаимодействия

Полученные в предыдущем разделе результаты справедливы и в том случае, когда магнитное взаимодействие ядра и электрона сводится к контактному члену; при этом $q=r=0$ и, например, (7,13) дает

$$f_1 = \frac{(2-s) \operatorname{sh} \delta_n + s \operatorname{sh}(2\delta + \delta_n)}{(2-s) \operatorname{ch} \delta_n + s \operatorname{ch}(2\delta + \delta_n)}. \quad (7,20)$$

В случае сверхтонкого взаимодействия имеем $q = -1$.

Легко, далее, видеть, что полученная в случае металла формула (6,30) для эффективного гиромагнитного отношения ядра справедлива и в рассматриваемом случае, если либо $s=1$, либо $\delta \ll 1$. В общем же случае результат эффекта Оверхаузера не может быть описан эффективным гиромагнитным отношением.

Отметим, однако, что обычно в жидком или твердом диамагнетике с парамагнитными примесями превалирует не сверхтонкий, а диполь-дипольный член. Это связано с тем, что расстояние между ядром и электроном, в среднем, достаточно велико, вследствие чего $\psi(0)$ мало.

г) Диамагнитная жидкость с парамагнитными примесями

Рассмотрим маловязкую диамагнитную жидкость, содержащую парамагнитные примеси. Разумно принять, что магнитное взаимодействие ядра с электроном является диполь-дипольным и что релаксация ядерных спинов является релаксацией первого типа.

Можно, следуя работе ¹⁵, составить спектральные интенсивности, соответствующие выражениям A, B, C, D, E, F . Ввиду быстрого броуновского движения молекул жидкости можно считать, что эти интенсивности не зависят от частоты. Если, кроме того, принять, что благодаря изотропии жидкости можно провести в интенсивностях усреднение по углам, получим ³⁵

$$p : q : r = 2 : 3 : 12.$$

Подстановка в (7,18) дает, что $q = 1/2$. Итак, получаем, что, если пренебречь малой величиной δ_n , эффект Оверхаузера имеет обратный знак и по абсолютной величине в два раза меньше, чем в случае сверхтонкого взаимодействия.

д) Твердый диамагнетик с парамагнитными примесями

В работе Абрагама ³⁵ показано, что в случае твердого диамагнетика результат существенно отличается от результата, который мы имели выше в случае жидкого диамагнетика. Магнитное взаимодействие ядра с электроном можем опять считать диполь-дипольным. Разница, однако, заключается в том, что в случае твердого диамагнетика релаксация ядерного спина будет, по крайней мере в основном, релаксацией второго типа ³⁶.

У системы электрон—ядро имеются четыре спиновых состояния: $(+, +)$, $(-, -)$, $(+, -)$ и $(-, +)$. Однако, так как диполь-дипольное взаимодействие имеет отличные от нуля матричные элементы по этим состояниям, оно вызовет их перемешивание. При этом, согласно теории возмущений, в основном будут перемешиваться состояния с близкими энергиями, т. е. состояния с одинаковыми M и разными m . Перемешивание будет, однако, слабым, так как энергия диполь-дипольного взаимодействия мала по сравнению с ядерной зеемановской энергией. Оператор, вызывающий перемешивание, имеет вид (см. (7,4) и (7,5)):

$$V = -4\beta\beta_n r^{-3} (C' + D'), \quad (7,21)$$

где

$$\left. \begin{aligned} C' &= -\frac{3}{2} S_z \dot{I}_+ \sin \vartheta \cos \vartheta e^{-i\varphi}, & \Delta M = 0, & \Delta m = +1, \\ D' &= -\frac{3}{2} S_z \dot{I}_- \sin \vartheta \cos \vartheta e^{i\varphi}, & \Delta M = 0, & \Delta m = -1. \end{aligned} \right\} \quad (7,22)$$

Согласно теории возмущений, волновая функция состояния, получающегося из состояния нулевого приближения $(-, +)$, имеет вид

$$a = (-, +) - \frac{(-, -|V|-, +)}{E(-, -) - E(-, +)}(-, -).$$

Аналогично образуем другие возмущенные состояния и получаем

$$\left. \begin{aligned} a &= (-, +) + \alpha(-, -), & a' &= (+, +) - \alpha(+, -), \\ b &= (-, -) - \alpha^*(-, +), & b' &= (+, -) + \alpha^*(+, +). \end{aligned} \right\} \quad (7,23)$$

где

$$\alpha = \frac{3}{2} \frac{\beta \sin \vartheta \cos \vartheta e^{i\varphi}}{H r^3} = \frac{3}{4} \frac{\gamma_e \gamma_n \hbar \sin \vartheta \cos \vartheta e^{i\varphi}}{\omega_n r^3}. \quad (7,24)$$

Эти четыре состояния изображены на рис. 4. Слева указаны приближенные квантовые числа этих состояний.

Отметим, что

$$\alpha \sim \frac{H_{\text{лок}}}{H}, \quad (7,25)$$

где $H_{\text{лок}}$ представляет собой магнитное поле, вызываемое электроном на ядре. Как было указано выше, мы рассматриваем случай $H \gg H_{\text{лок}}$, т. е. $|\alpha| \ll 1$.

В разделе а) настоящего параграфа было указано, что при релаксации II типа флуктуирующее магнитное поле, вызывающее релаксацию ядерного спина, само вызвано периодическими переориентациями спина электрона. Переориентация же электронного спина обусловлена его взаимодействием с решеткой. Оператор, вызывающий эти переориентации, можно представить в виде $2\beta \mathbf{H}' \cdot \mathbf{S}$, где \mathbf{H}' есть как бы флуктуирующее эффективное магнитное поле, вызванное колебаниями решетки. \mathbf{H}' имеет составляющие как вдоль, так и перпендикулярно оси z . Легко видеть, что параллельная составляющая переходов не вызывает, в то время как перпендикулярная составляющая вызывает переходы с правилами отбора

$$\Delta M = \pm 1, \quad \Delta m = 0.$$

Таким образом, мы видим, что \mathbf{H}' вызывает, во-первых, переходы (сильные)

$$a \leftrightarrow a', \quad b \leftrightarrow b',$$

обуславливающие релаксацию электронного спина. Далее, оно также вызывает переходы (слабые)

$$a \leftrightarrow b', \quad a' \leftrightarrow b,$$

обуславливающие релаксацию ядерного спина.

Пользуясь (7,22), легко получить, что отношение вероятности перехода $a \rightarrow b'$ или $b \rightarrow a'$ к вероятности перехода $a \rightarrow a'$ или $b \rightarrow b'$ равно $4|\alpha|^2$. По этой причине получаем (ср. с результатом, полученным в работе ³⁶)

$$\frac{1}{T_n} = \frac{4|\alpha|^2}{T_e}, \quad (7,26)$$

где T_e и T_n — времена релаксации спинов электрона и ядра.

Вероятности переходов $a \rightarrow b'$ и $b \rightarrow a'$ равны друг другу, так как для этих переходов матричные элементы оператора $2\beta \mathbf{H}' \cdot \mathbf{S}$ одинаковы

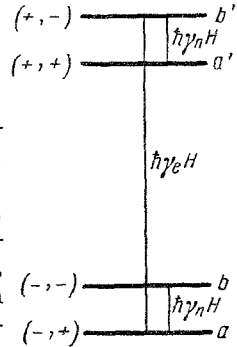


Рис. 4

(по модулю). Другими словами, в рассматриваемом случае вероятности flip — flop- и flip — flip-переходов одинаковы и поэтому эффект Оверхаузера не будет иметь места. Коэффициент q в формуле (7,19) будет в рассматриваемом случае равняться нулю.

Отметим, однако, что если релаксация I типа вносит некоторый вклад в релаксацию ядерного спина, будет иметь место эффект Оверхаузера, уменьшенный по абсолютной величине.

Отметим также работу Томита ³⁷, в которой проведено общее рассмотрение системы, состоящей из двух типов спинов. Пусть проводится насыщение одной из спин-систем, вторая же исследуется магнитным резонансом, но без насыщения. Показано, что, если флуктуирующая часть магнитного взаимодействия двух разнотипных спинов преобладает над статической частью, будет иметь место эффект Оверхаузера. В обратном же предельном случае эффект Оверхаузера места не имеет, зато должно иметь место сужение резонанса второй системы (так называемое сужение насыщением).

е) Обобщение полученных результатов

Формула (7,19) справедлива, если релаксация ядерного спина целиком обусловлена его взаимодействием со спином электрона. Если же у ядра имеются также другие возможности релаксации, величина эффекта Оверхаузера будет уменьшена. Если, в частности, другие механизмы релаксации (например, квадрупольная релаксация) сильно преобладают, эффект Оверхаузера не будет иметь места.

Все это можно описать, вводя в формулу (7,19) добавочный множитель f , названный Абрагамом коэффициентом утечки:

$$f = \frac{T_n}{T'_n} = 1 - \frac{T_n}{T''_n}, \quad (7,27)$$

где T_n — суммарное время релаксации ядерного спина, T'_n — время его релаксации, обусловленное его взаимодействием с электронами, а T''_n — время релаксации, обусловленное другими причинами*). f равно единице, если другие механизмы ядерной релаксации пренебрежимо малы ($T_n \cong T'_n$), и равно нулю, если они сильно преобладают.

Итак, получаем

$$\langle \dot{I}_z \rangle - \dot{I}_0 = -f q (\langle S_z \rangle - S_0), \quad (7,28)$$

причем формула справедлива, лишь если $\delta \ll 1$.

В работе ³⁸ приведено обобщение этой формулы на случай произвольных \dot{I} и S , которое имеет вид

$$\langle \dot{I}_z \rangle - \dot{I}_0 = -f q \frac{i(i+1)}{S(S+1)} (\langle S_z \rangle - S_0). \quad (7,29)$$

ж) Сравнение с опытом

Абрагам, Комбриссон и Соломон провели эксперименты ³⁹ (см. также ^{40, 41}) при 77° К с образцом кремния, содержащим примесь фосфора. При такой температуре «лишние» электроны не локализованы около примесей, а блуждают по кристаллу. Другими словами, по аналогии

*) Отметим, что $\frac{1}{T_n} = \frac{1}{T'_n} + \frac{1}{T''_n}$.

с металлом будем иметь газ свободных электронов. Отличие заключается в том, что ввиду их малой концентрации они будут подчиняться статистике Больцмана. Кроме того, скин-эффект будет играть малую роль.

В естественном кремнии изотоп Si^{29} со спином $I = 1/2$ и с магнитным моментом $\beta_n = -0,55$ ядерного магнетона составляет около 4,7%. Надо ожидать, что магнитное взаимодействие электрона с ядром Si^{29} будет в основном сверхтонким. Поэтому подставляем в (7,28) $q = -1$. Принимая, что $f = 1$, и пренебрегая малой величиной \dot{I}_0 , при полном насыщении электронного резонанса будем иметь

$$\frac{\langle \dot{I}_z \rangle}{\dot{I}_0} = -\frac{S_0}{\dot{I}_0} = -3300,$$

т. е. ядерный резонанс должен усиливаться в 3300 раз по абсолютной величине, изменив при этом знак. Иными словами, после установления стационарного состояния мы должны иметь не резонансное поглощение, а резонансное испускание.

Опыт проводился на образце кремния, содержащем $5 \cdot 10^{10}$ атомов фосфора в кубическом сантиметре. Накладывалось внешнее поле, равное 3000 эрстед. Полуширина парамагнитного резонанса оказалась равной 4 эрстедам. Время релаксации ядра Si^{29} оказалось большим, а именно, оно равнялось пяти минутам, что вызвано малой концентрацией электронов. Такая большая величина времени релаксации облегчает проведение эксперимента. Действительно, можно разделить в пространстве и во времени акты поляризации ядер насыщением электронного резонанса и измерения этой поляризации ядерным резонансом. Авторы не смогли насытить полностью электронный резонанс, вследствие чего усиление ядерного резонанса оказалось равным примерно ста.

В работе Бельджерса и др.⁴² был исследован эффект Оверхаузера на протонах свободного радикала дифенилпикрилгидразила.

В работе Беннетта и Торри⁴³ проведено исследование эффекта Оверхаузера на протонах в растворе натрия и нафтадена в 1,2-диметоксиэтаноле. Парамагнитный резонанс в этом растворе объясняется образованием свободного ионного радикала благодаря переходу валентного электрона натрия на молекулу нафтадена. Было наложено внешнее поле, равное 17,8 эрстеда, чему соответствует электронная частота, равная 50 Мгц, и ядерная частота, равная 76,8 кгц. Авторы мерили зависимость усиления ядерного резонанса от H_1 . Результаты опытов согласуются с формулой (ср. с (6,41))

$$A(H_1) = \frac{1}{2} \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \frac{(\gamma_e H_1)^2 T_1 T_2}{1 + (\gamma_e H_1)^2 T_1 T_2},$$

т. е. было получено точное согласие с теорией в случае диполь-дипольного взаимодействия и релаксации I типа. При этом, в согласии с теорией, при накладывании насыщающего переменного поля ядерный сигнал сперва убывал, проходил через нуль и далее рос по абсолютному значению до достижения вышеуказанного стационарного значения.

Отметим еще работу Абрагама, Комбриссона и Соломона⁴⁴ (см. также^{40, 41}), в которой исследован эффект Оверхаузера на протонах в водном растворе свободного радикала нитродисульфата калия $((\text{SO}_3)_2\text{NOK}_2)$. В этом радикале не насыщена одна из связей азота. По этой причине парамагнитный резонанс обладает сверхтонкой структурой, состоящей из трех компонент, отстоящих друг от друга на 13 эрстед.

Определим сперва коэффициент утечки f . Согласно измерениям, время релаксации протонов в отсутствие свободных радикалов $T_n'' = 2$ сек. а в их присутствии $T_n = 0,4$ сек. По формуле (7,27) получаем $f = 0,8$.

Авторы насыщали одну из компонент сверхтонкой структуры. Легко видеть, что при полном ее насыщении $\langle S_z \rangle = \frac{2}{3} S_0$. Пользуясь (7,28) и принимая $q = \frac{1}{2}$, получаем

$$\frac{\langle \dot{I}_z \rangle}{\dot{I}_0} = -90.$$

Такое усиление протонного резонанса наблюдалось при всех трех значениях внешнего поля, соответствующих трем пикам кривой парамагнитного резонансного поглощения.

Благодаря наличию сверхтонкой структуры спиновое расщепление будет иметь место и при отсутствии внешнего поля; в данном случае получим два уровня (соответственно F , равному $\frac{1}{2}$ и $\frac{3}{2}$, где F — суммарный спин радикала). Авторы наблюдали эффект Оверхаузера при насыщении перехода между этими двумя уровнями, причем усиление протонного сигнала было очень большим. За подробностями отсылаем к работе ⁴⁴.

Кодрингтон и Блумберген исследовали эффект Оверхаузера на протонах в водном растворе $MnCl_2$ в случае слабых полей ³⁸. Экспериментальные данные согласуются с теорией, если принять, что взаимодействие протонного спина со спином иона Mn^{++} является сверхтонким.

В тех случаях, когда при насыщении электронного резонанса ядерная поляризация меняет знак, эффект Оверхаузера может быть использован для создания кристаллического усилителя ^{44, 45}.

Отметим, наконец, работу Соломона ⁴⁶, в которой теоретически рассмотрены релаксационные процессы и эффект Оверхаузера в системе из двух спинов, связанных диполь-дипольным взаимодействием, и экспериментально исследован эффект Оверхаузера в НГ.

з) Вынужденная динамическая поляризация ядер

Рассмотрим явление, обнаруженное Эрбом, Мочане и Юберсфельдом ^{47, 48} и объясненное Абрагамом и Проктором ⁴⁹. Это явление заключается в том, что в некоторых веществах эффект Оверхаузера места не имеет, но зато наблюдается усиление сигнала ядерного резонанса при подаче переменного поля с частотой, равной сумме или разности электронной и ядерной резонансных частот.

В разделе д) настоящего параграфа было показано, что эффект Оверхаузера не должен иметь места в твердом диамagnetике с парамагнитными примесями. В этом же разделе были вычислены волновые функции четырех стационарных состояний (см. (7,23) и рис. 4). Перемешивание обусловлено диполь-дипольным взаимодействием. Благодаря этому перемешиванию при наложении переменного поля соответствующей частоты перпендикулярно основному полю становятся возможными «запрещенные» переходы

$$a \longleftrightarrow b' \text{ и } b \longleftrightarrow a'.$$

В обозначениях квантовых чисел основных слагаемых эти переходы запишутся следующим образом:

$$\Delta M = -\Delta m = \pm 1 \text{ и } \Delta M = \Delta m = \pm 1$$

или

$$(+, -) \longleftrightarrow (-, +) \text{ и } (+, +) \longleftrightarrow (-, -).$$

Вероятности этих переходов порядка вероятности основного резонансного перехода, умноженной на малую величину $|\alpha|^2$. Легко видеть, что при одинаковых условиях эти два типа переходов имеют одинаковые вероятности. Для резонансных частот, соответствующих этим переходам, получаем

$$\Omega = \omega_e + \omega_n \quad \text{и} \quad \Omega = \omega_e - \omega_n, \quad (7,30)$$

где ω_e и ω_n суть электронная и соответственно ядерная резонансные частоты.

Однако, как известно, удобнее фиксировать частоту и менять величину основного поля. Найдем значения основного поля, соответствующие этим двум запрещенным резонансам. Имеем

$$\omega_e \pm \omega_n = (\gamma_e \pm \gamma_n) H = \omega,$$

где ω — фиксированная в опыте частота. Отсюда получаем для резонансных значений поля

$$H = \bar{H} \mp \Delta H, \quad (7,31)$$

где $\bar{H} = \frac{\omega}{\gamma_e}$ — резонансное значение поля, соответствующее разрешенному переходу, а ΔH дается формулой

$$\Delta H = \frac{\gamma_n}{\gamma_e} \bar{H}. \quad (7,32)$$

В частности, в случае протона

$$\Delta H = \frac{\bar{H}}{660}.$$

Мы имеем три параметра с размерностью времени: T_e — время релаксации электронного спина, T_n — время релаксации ядерного спина и T_f — время, за которое происходит переход, вызываемый переменным полем. Как мы видели в разделе д) настоящего параграфа, в ядерной релаксации flip—flop-и flip—flip-переходы компенсируют друг друга. Поэтому можем считать, что за ядерную релаксацию ответственны «горизонтальные» переходы $\Delta M = 0$, $\Delta m = \pm 1$.

Так как электронная релаксация значительно быстрее ядерной, имеем

$$T_e \ll T_n.$$

Рассмотрим сперва случай $T_f \ll T_n$. Тогда ядерная релаксация практически не происходит. В стационарном случае будем иметь

$$\left. \begin{aligned} N_+ n_- &= N_- n_+ \quad \text{при} \quad H = \bar{H} - \Delta H, \\ N_+ n_+ &= N_- n_- \quad \text{при} \quad H = \bar{H} + \Delta H, \end{aligned} \right\} \quad (7,33)$$

что соответствует полному насыщению запрещенного перехода. Так как числа прямых и обратных переходов равны друг другу, эти переходы, вызываемые переменным полем, не будут влиять на релаксацию электронного спина (независимо от соотношения между T_e и T_f), и поэтому

$$\frac{N_+}{N_-} = e^{-2\delta}. \quad (7,34)$$

Решение (7,33) и (7,34) дает

$$\left. \begin{aligned} \frac{n_+}{n_-} &= e^{-2\delta} \quad \text{при} \quad H = \bar{H} - \Delta H, \\ \frac{n_+}{n_-} &= e^{2\delta} \quad \text{при} \quad H = \bar{H} + \Delta H. \end{aligned} \right\} \quad (7,35)$$

Другими словами, эффективное гироманнитное отношение ядра будет в этих двух случаях равняться $-\gamma_e$ и $+\gamma_e$. Поэтому мы получим ядерный сигнал испускания при $H = \bar{H} - \Delta H$ и ядерный сигнал поглощения при $H = \bar{H} + \Delta H$, причем по абсолютной величине сигналы будут в $\frac{\text{th } \delta}{\text{th } \delta_n}$ раз сильнее, чем в отсутствие насыщения (в $\frac{\gamma_e}{\gamma_n}$ раз, если $\delta \ll 1$). Степень поляризации ядер будет равна

$$f_1 = \mp \text{th } \delta. \quad (7,36)$$

Физическая причина настоящего эффекта такова: при $H = \bar{H} - \Delta H$ переменное поле вызывает вначале больше переходов $(-, +) \rightarrow (+, -)$, чем обратных, так как вначале $N_- n_+ > N_+ n_-$. С другой стороны, благодаря электронной релаксации электронные спины будут возвращаться из состояния «+» в состояние «-». Таким образом, в результате будет иметь место перекачка ядер из состояния «+» в состояние «-». Результат будет обратным при $H = \bar{H} + \Delta H$.

Если $T_f \sim T_n$ или $T_f > T_n$, уравнения (7,33) уже не будут иметь места, т. е. насыщение запрещенного перехода будет неполным. Но, так как при этом $T_e \ll T_f$, электронная релаксация будет происходить значительно быстрее, чем переходы, обусловленные переменным полем, в связи с чем (7,34) останется справедливым.

В стационарном случае будем иметь

$$W_n e^{\delta n} n_- - W_n e^{-\delta n} n_+ + W_f (N_+ n_- - N_- n_+) = 0,$$

где $W_n e^{\delta n}$ и $W_n e^{-\delta n}$ — вероятности ядерных релаксационных переходов $- \rightarrow +$ и $+ \rightarrow -$; $W_f N_+ n_-$ и $W_f N_- n_+$ — числа переходов $(+, -) \rightarrow (-, +)$ и соответственно $(-, +) \rightarrow (+, -)$ под влиянием переменного поля с частотой $\omega = \omega_e + \omega_n$ (все эти величины отнесены к единице времени). Так как (7,34) выполнено, будем иметь

$$N_+ = \frac{N}{2} \frac{e^{-\delta}}{e^{\delta} + e^{-\delta}}, \quad N_- = \frac{N}{2} \frac{e^{\delta}}{e^{\delta} + e^{-\delta}}$$

и получаем в стационарном случае

$$\frac{n_+}{n_-} = \frac{NW_f \frac{e^{-\delta}}{e^{\delta} + e^{-\delta}} + W_n e^{\delta n}}{NW_f \frac{e^{\delta}}{e^{\delta} + e^{-\delta}} + W_n e^{-\delta n}}. \quad (7,37)$$

Для ядерной поляризации будем иметь

$$f_1 = \frac{-NW_f \text{th } \delta + 2W_n \text{sh } \delta_n}{NW_f + 2W_n \text{ch } \delta_n}. \quad (7,38)$$

В случае перехода $(+, +) \longleftrightarrow (-, -)$ получается аналогичное выражение, с той разницей, что перед первым слагаемым числителя стоит положительный знак.

Полагая, ввиду малости δ_n равным нулю, будем иметь

$$f_1 = \mp \frac{\text{th } \delta}{1 + \frac{2W_n}{NW_f}} \quad (7,39)$$

или, вводя времена

$$T_n = \frac{1}{2W_n \text{ch } \delta_n} \cong \frac{1}{2W_n}, \quad (7,40)$$

$$T_f = \frac{1}{NW_f}, \quad (7,41)$$

получим

$$f_1 = \mp \frac{\text{th} \delta}{1 + \frac{T_f}{T_n}}. \quad (7,42)$$

Остается определить выражение W_f . Пользуясь (7,23), легко получить, что отношение квадратов модулей матричных элементов запрещенного и разрешенного переходов равно $4|\alpha|^2$, где α дается формулой (7,24). Учитывая (3,19), получим

$$NW_f \cong 2|\alpha|^2 (\gamma_e H_1)^2 T_2, \quad (7,43)$$

где T_2 —обратное значение ширины запрещенного перехода.

Окончательно для величины усиления сигнала ядерного резонанса находим

$$A(H_1) = \mp \frac{\text{th} \delta}{\delta_n} \frac{H_1^2}{H_1^2 + a}, \quad (7,44)$$

где

$$a = \frac{2W_n}{NW_f} H_1^2 = H_1^2 \frac{T_f}{T_n} \cong \frac{1}{2|\alpha|^2 \gamma_e^2 T_2 T_n}. \quad (7,45)$$

Первые эксперименты были поставлены Эрбом, Мочане и Юберсфельдом^{47,48}. Образцом служил уголь с адсорбированной жидкостью (бензин или толуэн) или газом (аммиак или сероводород). На угле получается парамагнитный резонанс, что объясняется тем, что уголь содержит парамагнитные центры.

Эксперименты проводились сперва при комнатной температуре. Далее охлаждали образец, помещая его в жидкий азот, что вызывало затверждение адсорбированного вещества. В этом случае тоже проводились измерения.

Эксперименты, проведенные этими авторами, можно разбить на две группы. В одной группе опытов применялись образцы угля, дающие линию парамагнитного поглощения с шириной в интервале от четырех до десяти эрстед. Авторы наблюдали усиление сигнала протонного резонанса при подаче переменного поля с частотой около 9000 *Mc* (при изменении основного поля). Оказалось, что при $\omega = \omega_e$ никакого эффекта усиления нет. Если же $\omega = \omega_e \pm \omega_n$, то имеют место выше рассмотренные эффекты, причем усиление протонного резонанса было около 15—20. Эффект имеет место как при комнатной, так и при азотных температурах. Эффект имеет также место, если вместо угля брать органическое вещество (плексиглас, глико-голь), облученное γ -квантами.

Во второй группе опытов применялись образцы угля, дающие линию парамагнитного поглощения с шириной меньше двух эрстед. На этих образцах эффект динамической вынужденной поляризации места не имел, зато имел место обычный эффект Оверхаузера. Более детально этот вопрос исследовали Абрагам, Ландесман и Винтер⁵⁰, по мнению которых, сильное обменное взаимодействие между электронными спинами будет способствовать эффекту Оверхаузера (известно, что обменное взаимодействие сужает линию резонансного поглощения).

В работе Боргини и Абрагама⁵¹ проводилось исследование вынужденной динамической поляризации протонов в образцах полистерена, содержащих дифенилпикрилгидразил. Разные образцы содержали разную концентрацию DPPH, оптимальная концентрация равнялась 10% (что соответствует одному электрону с некомпенсированным спином на 300 протонов). Опыты проводились при 4,2° К. Внешнее поле было около 12 килоэрстед, ядерная резонансная частота около 50 *Mc*, ширина электронного резонанса около 20 *Mc*. Максимальное усиление протонного резонанса было около пятидесяти, что соответствует степени поляризации около 1,5%.

Аналогичные эксперименты провел Ломкади⁵² на дифенилпикрилгидразиле при температуре 4° К. Усиление протонного сигнала при $H = \bar{H} \pm \Delta H$ было около 15—20.

Интересны работы^{53,54}, в которых отмечается, что, если ширина электронного резонанса (разрешенного) превышает ядерную лармову частоту, надо внести изменения в вышеприведенное теоретическое рассмотрение. Это вызвано тем, что переходы двух рассмотренных выше типов будут перекрываться, что вызовет уменьшение величин сигналов. Кроме того, расстояние между максимумами увеличится и станет порядка ширины электронного резонанса.

В этих же работах проведены некоторые эксперименты. В частности, в работе Эйбрахама, Мак-касленда и Робинсона⁵³ исследован эффект вынужденной динамической поляризации ядер в кристалле LiF, содержащем F-центры (по утверждению авторов, ими получена поляризация ядер F^{19} около 10%), и в нитрате церия. В работе же Комбриссона и Соломона⁵⁴ исследования проведены на кремнии с донорной примесью.

Отметим, наконец, что Абрагам и Проктор⁴⁹ наблюдали вынужденную динамическую поляризацию в случае системы двух ядерных спинов, связанных диполь-дипольным взаимодействием. Образцом служил кристалл LiF. Подачей переменного поля частоты $\omega(F^{19}) \pm \omega(Li^6)$ удалось усилить сигнал резонанса ядра Li^6 .

§ 8. ЭФФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА В ПАРАМАГНИТНЫХ СОЛЯХ И ПОЛУПРОВОДНИКАХ

а) Общие соображения

Переходим к рассмотрению того случая, когда образец можно рассматривать как состоящий из отдельных систем, каждая из которых состоит из ядра со спином \hat{I} и электрона, или дырки, или, более обще, электронной оболочки с эффективным спином, равным половине. В § 2 мы указывали, что такое положение имеем, например, в следующих случаях:

1) Кремний или германий с пятивалентной донорной примесью при низкой температуре. Элементарной системой в этом случае является ядро примеси вместе с локализованным вблизи него «лишним» электроном.

2) Кремний или германий с трехвалентной акцепторной примесью при низкой температуре. Элементарной системой будет ядро примеси вместе с локализованной вблизи него «лишней» дыркой.

3) Свободный радикал. Элементарной системой будет ядро, атом которого имеет ненасыщенную связь, вместе с электроном с некомпенсированным спином (например, в случае свободного радикала $(SO_3)_2NOK_2$ — электрон и ядро азота).

4) Парамагнитная соль с эффективным спином оболочки парамагнитного иона, равным половине, причем ядро парамагнитного иона обладает спином. Элементарной системой будет система, состоящая из спинов оболочки и ядра парамагнитного иона.

В отличие от случаев, разобранных в §§ 6 и 7, в рассматриваемом теперь случае энергия магнитного взаимодействия ядерного и электронного спинов превышает ядерную зеемановскую энергию. Поэтому теряет смысл говорить об индивидуальных зеемановских уровнях спинов оболочки и ядра, а надо вводить совместные уровни системы, состоящей из двух спинов S и \hat{I} . Так мы и поступили в § 5. Будем применять в настоящем параграфе те же обозначения.

В § 5 был разобран случай полного насыщения всех компонент сверхтонкой структуры парамагнитного резонанса. При этом принималось, что имеет место лишь вертикальная и flip—flop-релаксации. В настоящем параграфе мы рассмотрим сначала случай одинакового частичного насыщения всех компонент, а затем случай насыщения одной из компонент сверхтонкой структуры.

В первую очередь встает вопрос: можно ли пренебречь всеми релаксациями ядра, кроме flip—flop-релаксации? Мы видели в § 2, что сверхтонкое взаимодействие, которое имеет недиагональные матричные элементы только для flip—flop-переходов, значительно превышает диполь-дипольное взаимодействие, если волновая функция электрона (или дырки, или оболочки с $S = \frac{1}{2}$) на ядре не аномально мала. В том же параграфе мы указали, что это условие выполняется в случае кремния или германия с пяти- или трехвалентной примесью, а также в случае свободного радикала. Благодаря конфигурационному перемешиванию это условие выполнено и для многих парамагнитных солей.

Однако надо отметить следующее. Благодаря движению частиц, а также благодаря переориентациям электронного спина как сверхтонкое, так и диполь-дипольное взаимодействия будут функциями времени. Энергию каждого из этих взаимодействий можно представить как сумму постоянного и флуктуирующего во времени членов, причем релаксация обусловлена флуктуирующим членом. Если $|\psi(0)|$ достаточно велико, то полная энергия контактного взаимодействия значительно превышает полную энергию диполь-дипольного взаимодействия. Однако вполне возможны случаи, когда флуктуирующие части контактного и диполь-дипольного взаимодействий будут одного порядка, и тогда роль flip—flop- и горизонтальной релаксаций будет сравнима с ролью flip—flop-релаксации. Например, в работе Абрагама³⁵ (см. также ⁵⁵) показано, что в парамагнитных солях горизонтальная релаксация может часто вносить существенный вклад.

Далее, при ядерном спине, большем половины, существенная доля ядерной релаксации может быть обусловлена квадрупольными процессами.

Однако, чтобы слишком не усложнять рассмотрения, мы в большей части настоящего параграфа будем предполагать, что имеют место лишь вертикальная и flip—flop-релаксации. Позднее, для случая $\dot{I} = 1/2$, мы разберем эффекты, вызываемые релаксациями других типов.

Результаты настоящего параграфа в случае $\dot{I} = 1/2$, $s = 1$ и $\delta \ll 1$ были получены Абрагамом³⁵, а в общем случае автором настоящей статьи^{56, 57, 58}.

б) Одинаковое частичное насыщение всех компонент

Обобщим результаты § 5 на тот случай, когда имеет место одинаковое частичное насыщение всех компонент сверхтонкой структуры парамагнитного резонанса (см. рис. 2).

В стационарном случае имеем

$$\frac{N(m)}{N(m')} = \frac{W(m) + We^{\delta}}{W(m) + We^{-\delta}}, \quad (8,1)$$

где $W(m)$ — вероятность перехода (за единицу времени) между двумя состояниями с проекциями ядерного спина, равными m , вызываемого взаимодействием с переменным полем соответствующей частоты; We^{δ} и $We^{-\delta}$ — вероятности вертикальных релаксационных переходов $m' \rightarrow m$ и $m \rightarrow m'$. Учитывая, что по условию все резонансы насыщены

одинаково, легко получить

$$\frac{N(m)}{W(m) + We^{\delta}} = \frac{N(m')}{W(m) + We^{-\delta}} = \text{const},$$

где const не зависит от m . Далее, так как сверхтонкое взаимодействие устанавливает равновесие между уровнями $m+1$ и m' , получим

$$\frac{N(m+1)}{N(m')} = \frac{W(m+1) + We^{\delta}}{W(m) + We^{-\delta}} = e^{2\delta}, \quad (8,2)$$

для $m = i-1, i-2, \dots, -i$. Отсюда имеем

$$W(m) = qe^{2m\delta}, \quad (8,3)$$

где q не зависит от m .

Введем параметр насыщения s , одинаковый по условию для всех резонансов. s определяется равенством

$$N(m) - N(m') = (1-s)[N^0(m) - N^0(m')] = (1-s) \frac{N}{2i+1} \text{th } \delta. \quad (8,4)$$

Легко получить следующее соотношение между q и s :

$$2 \frac{1-s}{s} q = (2i+1) W(e^{\delta} + e^{-\delta}) \frac{\text{sh } \delta}{\text{sh}(2i+1)\delta}. \quad (8,5)$$

Далее, легко получить выражения для величин f_k , характеризующих степень ориентации ядер. Получается

$$f_k(s) = s f_k(s=1), \quad (8,6)$$

где величины $f_k(s=1)$ были вычислены в § 5 (см. (5,6) и (5,7)).

Отметим следующее интересное обстоятельство. Если пренебречь величиной γ_n и считать, что имеет место лишь сверхтонкая релаксация ядерного спина, то при $s=1$ результат получается одинаковым для всех веществ, а именно: получается, что эффективное гироманнитное отношение ядра равно γ_e . Если же $s < 1$, зависимость величин f_k от s разная (см. (6,30), (7,20) и (8,6) *).

В заключение этого раздела надо, однако, отметить, что случай одинакового частичного насыщения всех компонент сверхтонкой структуры является несколько искусственным ввиду необходимости выполнения условия (8,3). Поэтому больший интерес представляет насыщение одной из компонент сверхтонкой структуры.

в) Насыщение одной из компонент сверхтонкой структуры

Пусть происходит полное насыщение резонанса, соответствующего переходу между состояниями с проекциями спина ядра, равными μ . Тогда, в стационарном случае для заселенностей состояний, изображенных на рис. 2, получим

$$\begin{array}{cccccccccccc} L & L & & L & L & Le^{-2\delta} & \dots & Le^{-2\delta} & Le^{-2\delta} & + \frac{1}{2} \\ Le^{2\delta} & Le^{2\delta} & \dots & Le^{2\delta} & L & L & \dots & L & L & - \frac{1}{2} \\ m=i & i-1 & \dots & \mu+1 & \mu & \mu-1 & \dots & -i+1 & -i \end{array}$$

*) Если, однако, $\delta \ll 1$, результат опять будет одинаковым, а именно: будем иметь $\gamma_{\text{эфф}} = s\gamma_e$

здесь L определяется условием нормировки. Легко вычислить величины

$$f_1(\mu) = \frac{1}{i} \frac{2\mu + \frac{1}{2} [i(i+1) - \mu(\mu+1)] (1+e^{2\delta}) - \frac{1}{2} [i(i+1) - \mu(\mu-1)] (1+e^{-2\delta})}{2 + (i-\mu)(1+e^{2\delta}) + (i+\mu)(1+e^{-2\delta})}, \quad (8,7)$$

$$f_2(\mu) = \frac{3}{i(2i-1)} \frac{2 \left[\mu^2 - \frac{1}{3} i(i+1) \right] + \frac{1}{6} [i(i+1) - \mu(\mu+1)] (2\mu+1) (1+e^{2\delta}) - \frac{1}{6} [i(i+1) - \mu(\mu-1)] (2\mu-1) (1+e^{-2\delta})}{2 + (i-\mu)(1+e^{2\delta}) + (i+\mu)(1+e^{-2\delta})} \cdot \quad (8,8)$$

Если же насыщение резонанса неполное, будем иметь

$$f_k[s(\mu)] = s(\mu) f_k[s(\mu) = 1], \quad (8,9)$$

причем параметр насыщения дается формулой

$$s(\mu) = \frac{[2 + (i-\mu)(1+e^{2\delta}) + (i+\mu)(1+e^{-2\delta})] W(\mu)}{[2 + (i-\mu)(1+e^{2\delta}) + (i+\mu)(1+e^{-2\delta})] W(\mu) + (2i+1) W(e^\delta + e^{-\delta})}. \quad (8,10)$$

Из полученных результатов вытекает, что при большом δ наиболее выгодно насыщать переход, соответствующий $\mu = i - 1$, в таком случае при $\delta \gg 1$ и полном насыщении $f_1 = f_2 = 1$. Физическую причину этого легко понять. Действительно, в рассматриваемом случае, благодаря особенностям сверхтонких переходов, будет заселен лишь уровень $m = i$, $M = -1/2$.

г) Роль неконтактных членов

Рассмотрим в случае ядерного спина, равного половине, эффекты, вызываемые участием flip-flip-и горизонтальных переходов в ядерной магнитной релаксации. Схема уровней имеет вид, показанный на рис. 5. Для вероятностей релаксационных переходов можем написать 38

$$\left. \begin{aligned} W(aa') &= W(bb') = W e^{-\delta}, & W(a'a) &= W(b'b) = W e^{\delta}, \\ W(ab') &= \lambda W e^{-\delta}, & W(b'a) &= \lambda W e^{\delta}, \\ W(ba') &= \lambda_1 W e^{-\delta}, & W(a'b) &= \lambda_1 W e^{\delta}, \\ W(ab) &= W(ba) = W(a'b') = W(b'a') = \lambda_2 W, \end{aligned} \right\} \quad (8,11)$$

где λ , λ_1 , λ_2 , W являются некоторыми функциями температуры и внешнего поля.

При полном насыщении обоих резонансов легко получить (ср. с формулой (7,17))

$$\frac{N(a)}{N(b)} = \frac{\lambda e^{\delta} + \lambda_1 e^{-\delta} + 2\lambda_2}{\lambda e^{-\delta} + \lambda_1 e^{\delta} + 2\lambda_2}, \quad (8,12)$$

$$f_1 = \frac{(\lambda - \lambda_1) \operatorname{sh} \delta}{(\lambda + \lambda_1) \operatorname{ch} \delta + 2\lambda_2}. \quad (8,13)$$

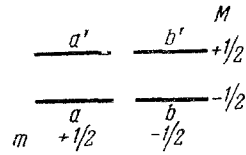


Рис. 5

д) Об определении величин f_k

Рассмотрим вопрос о возможности экспериментального определения величин f_k . При этом желательны методы, не связанные с полученными выше результатами.

Рассмотрим случай $\dot{I} = 3/2$ (рис. 6). Легко получить

$$f_1 = \frac{1}{3N} \{ 3[N(a) - N(b)] + 3[N(a') - N(b')] + 4[N(b) - N(c)] + \\ + 4[N(b') - N(c')] + 3[N(c) - N(d)] + 3[N(c') - N(d')] \}, \quad (8,14)$$

$$f_2 = \frac{1}{N} \{ [N(a) - N(b)] + [N(a') - N(b')] - [N(c) - N(d)] - \\ - [N(c') - N(d')] \}. \quad (8,15)$$

Если измерять на опыте, например, сигнал ядерного резонанса $a \leftrightarrow b$, то по его величине можно определить, $N(a) - N(b)$. Таким образом, величины f_k можно определить, если измерить сигналы всех ядерных резонансов.

$\frac{a'}{a}$	$\frac{b'}{b}$	$\frac{c'}{c}$	$\frac{d'}{d}$	$\frac{M}{+1/2}$
$\frac{a}{+3/2}$	$\frac{b}{+1/2}$	$\frac{c}{-1/2}$	$\frac{d}{-3/2}$	$\frac{M}{-1/2}$

Рис. 6.

Отметим, что некоторые из разностей $N(a) - N(b)$, $N(a') - N(b')$, ... должны сильно расти при насыщении хотя бы одной из компонент сверхтонкой структуры парамагнитного резонанса, причем даже в случае ма-

лого δ . Таким образом, измерение ядерного резонанса, даже при не очень низких температурах, могло бы дать возможность проверки полученных выше теоретических результатов.

Однако в действительности дело обстоит значительно сложнее. Согласно (4,2) энергии всех переходов ядерного резонанса ($\Delta M = 0$, $\Delta m = \pm 1$) совпадают с точностью до членов, пропорциональных A и B , и равны $\frac{1}{2} K$.

В следующем приближении будет разница в членах порядка $\frac{B^2}{g\beta H}$, P и $gI\beta H$. С другой стороны, в случае парамагнитных солей ширина отдельной компоненты ядерного резонанса будет достаточно большой^{59, 60}. Поэтому, чтобы отдельные компоненты ядерного резонанса не перекрывали друг друга, надо проводить опыты при сравнительно слабых внешних полях, что, с другой стороны, уменьшит получаемую поляризацию. Эта трудность отпадает в случае кремния с примесью, так как в этом случае ширина ядерного резонанса не будет столь большой.

Далее, согласно^{59, 60}, эксперименты по ядерному резонансу в парамагнитных солях будут, по-видимому, успешными лишь при гелиевых температурах, и то не для всех парамагнитных солей. Трудность наблюдения ядерного резонанса связана с его большой шириной.

Из (8,14) и (8,15) видно, что при насыщении одной из компонент парамагнитного резонанса измерением резонансных сигналов остальных компонент нельзя непосредственно определить величины f_k . Однако такие измерения можно провести с целью определения вкладов различных механизмов в ядерной релаксации. Например, легко получить, что в случае $\dot{I} = 3/2$ при полном насыщении резонанса $b \leftrightarrow b'$

$$N(a) - N(a') = \frac{N(e^{2\delta} - 1)}{5 + e^{2\delta} + 2e^{-2\delta}},$$

если ядерная релаксация полностью вызывается контактным взаимодействием, в то время как в отсутствие насыщения

$$N^0(a) - N^0(a') = \frac{N}{4} \operatorname{th} \delta.$$

Таким образом, если только δ порядка или больше единицы, при полном насыщении резонанса $b \leftrightarrow b'$ сигнал резонанса $a \leftrightarrow a'$ должен существенно расти. В частности, если $\delta \gg 1$, резонанс $a \leftrightarrow a'$ должен вырасти в четыре раза. Всякое отклонение от этого результата должно быть связано с вкладами, вносимыми другими механизмами релаксации спина ядра.

В случае поляризации радиоактивных ядер величины f_k могут быть определены по угловому распределению β -излучения. Величины f_k с четными k могут быть определены более просто, а именно, по угловому распределению γ -излучения.

Имеются и другие методы, с помощью которых можно определить величины f_k и оценить вклады, вносимые разными релаксациями. О них речь будет идти в следующем разделе настоящего параграфа и в § 11.

е) Сравнение с опытом

Эксперименты по эффекту Оверхаузера на парамагнитных солях пока не проводились. Причиной этого является то обстоятельство, что ввиду малости времени релаксации электронного спина нужны слишком большие микроволновые мощности для насыщения парамагнитного резонанса. При этом дело не только в трудности получения больших микроволновых мощностей, но и в трудности отвода значительного количества тепла, выделяющегося при низкой температуре.

С другой стороны, в кремнии или германии с пяти- или трехвалентной примесью времена релаксации электронного спина имеют значительно большие значения по той причине, что орбитальная доля в магнитном моменте электрона (или дырки) чрезвычайно мала, и поэтому электронный спин весьма слабо связан с решеткой. При больших же временах релаксации нужны сравнительно малые микроволновые мощности для насыщения резонанса. При этом опыты легче провести в случае кремния ввиду большего значения энергии ионизации примеси (см. § 2).

В течение 1957—1959 гг. несколько групп физиков проводили эксперименты по эффекту Оверхаузера на кремнии, содержащем примесь фосфора, мышьяка или сурьмы. Большинство этих работ посвящено нестационарному эффекту Оверхаузера, и мы их опишем в § 11. В работах же Пипкина и Кальвахауза наряду с нестационарными эффектами исследовался и стационарный эффект Оверхаузера.

Укажем сначала, как обстоит дело с релаксацией в кремнии, содержащем пяти- или трехвалентную примесь. Экспериментально эти времена определяются в работах по нестационарному эффекту Оверхаузера (см. § 11). Теоретически этот вопрос разобран в работе Пайпса, Бардина и Сликтера⁶¹. Авторы этой работы вычисляют времена вертикальной и flip—flop-релаксации. Численные значения времен релаксации, а также сравнение с теорией будут приведены в § 11. Отметим здесь лишь тот факт, что при гелиевых температурах эти времена достаточно велики (несколько минут и больше).

Эксперименты, проведенные Пипкином и Кальвахаузом^{62,63}, заключались в следующем. Авторы брали образец из кремния, содержащего примесь мышьяка или сурьмы, причем часть атомов примеси была радиоактивной. Проводилось насыщение одной из компонент сверхтонкой

структуры парамагнитного резонанса, связанной с радиоактивными ядрами. Получаемая степень ориентации ядер измерялась по угловой анизотропии γ -излучения. Эти эксперименты проводились в поле 8500 эрстед и при температуре 1,3° К. В случае As^{76} эффект не был обнаружен, что авторы связывают со слишком большим значением времени ядерной магнитной релаксации. В случае Sb^{122} эффект был наблюден. Спин ядра Sb^{122} равен двум. Картина уровней приведена на рис. 7 (в пренебрежении энергией спин-спин-взаимодействия). При насыщении резонанса наблюдалась анизотропия γ -излучения, которая была измерена. Далее авторы провели одновременное насыщение двух переходов $c \leftrightarrow c'$ и $b \leftrightarrow c$ и измеряли зависимость

$$\begin{array}{ccccc} \frac{a'}{a} & \frac{b'}{b} & \frac{c'}{c} & \frac{d'}{d} & \frac{e'}{e} \\ m & +2 & +1 & 0 & -1 \\ & & & & -2 \end{array} \begin{array}{l} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array}$$

Рис. 7.

анизотропии γ -излучения от времени. Было получено, что с течением времени анизотропия γ -излучения сначала растет, что связано с поляризацией ядер при насыщении перехода $c \leftrightarrow c'$, и затем убывает, что связано с их частичной деполаризацией при насыщении перехода $b \leftrightarrow c$. Временной ход анизотропии позволяет определить времена релаксации. В результате этих экспериментов были также определены магнитный момент ядра Sb^{122} и его постоянная сверхтонкой структуры.

ж) Эффект Оверхаузера в слабом магнитном поле

Киттель⁶⁴ и Абрагам³⁵ рассмотрели вопрос об эффекте Оверхаузера в отсутствие внешнего магнитного поля. Речь может идти об эффекте Оверхаузера на расщеплении тонкой структуры (которое имеет место, если эффективный спин электронной оболочки парамагнитного иона больше половины) либо на расщеплении, вызванном анизотропной сверхтонкой структурой.

Согласно Абрагаму³⁵, при насыщении резонанса в отсутствие внешнего магнитного поля мы получим лишь выстроенные ядра (т. е. $f_1 = 0$, $f_2 \neq 0$). Действительно, если не наложено внешнее магнитное поле, не будет и выделенного направления, по которому может быть направлено среднее значение вектора спина ядра.

Другими словами, в отсутствие внешнего магнитного поля два перехода, получаемые друг из друга изменением знаков M и m (роль оси квантования в отсутствие внешнего поля играет ось симметрии внутрикристаллического электрического поля), совпадают по частоте. Поэтому эти два перехода насыщаются одновременно, с чем и связано отсутствие поляризации.

Если же наложить слабое внешнее поле (слабое по сравнению с расщеплениями тонкой или сверхтонкой структуры), достаточное, однако, чтобы отделить друг от друга два вышеупомянутых перехода, то при насыщении одного из них получим значительную поляризацию ядер.

Более подробно об эффекте Оверхаузера в слабом поле см. работу⁶⁵.

§ 9. ЭФФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ И ЩЕЛОЧНО-АММИАЧНЫХ РАСТВОРАХ

В § 2 было указано, что по современным представлениям F -центр представляет собой вакансию иона хлора (ради конкретности опять рассматриваем случай KCl), захватившую электрон. Волновая функция электрона F -центра имеет максимумы на ядрах калия, ближайших

к вакансии. Электрон F -центра испытывает как контактное, так и диполь-дипольное взаимодействие с каждым ядром решетки (как с ядрами калия, так и с ядрами хлора). Контактное взаимодействие убывает экспоненциально с ростом расстояния от центра вакансии, в то время как диполь-дипольное взаимодействие убывает значительно медленнее, а именно, как куб расстояния. С другой стороны, в § 7 мы видели, что, в то время как контактное взаимодействие приводит при насыщении электронного резонанса к положительной поляризации ядер, диполь-дипольное взаимодействие не приводит к их поляризации в случае диамагнитного твердого тела с парамагнитными примесями.

В кристалле KCl имеем много F -центров, концентрация которых, однако, значительно меньше концентрации регулярных атомов. Можем принять, что каждый F -центр действует на ядерные спины, расположенные в сфере с центром в этом F -центре и с объемом, равным объему кристалла, деленному на число F -центров в кристалле. Вышеприведенные рассуждения показывают, что при полном насыщении резонанса F -центра в центральной части сферы ядерная поляризация будет положительной и равной $B_i(2i\delta)$. С удалением от F -центра ядерная поляризация будет убывать и стремиться к нулю, так как в релаксации ядерного спина будет расти относительный вклад, вносимый диполь-дипольным взаимодействием, а также взаимодействиями, не связанными со спином электрона F -центра. Из вышесказанного следует, что средняя равновесная поляризация ядер должна расти с ростом концентрации F -центров.

При точном рассмотрении настоящего явления надо учесть роль, которую может играть диффузия ядерного спина³⁶.

Более подробно вопрос об эффекте Оверхаузера в щелочно-галоидном кристалле с F -центрами рассмотрен в работе Корринга⁶⁶. Вместо спина отдельного ядра автор вводит в рассмотрение суммарный спин ядер данной координационной сферы. Эффект Оверхаузера рассматривается как ориентация этого суммарного спина благодаря его взаимодействию со спином F -электрона.

Эксперименты по эффекту Оверхаузера на щелочно-галоидных кристаллах пока не ставились.

Щелочно-аммиачные растворы обладают некоторым сходством со щелочно-галоидными кристаллами, содержащими F -центры. Теория щелочно-аммиачных растворов была развита в работе Каплана и Киттеля⁶⁷, в которой была предложена модель, согласующаяся со всеми экспериментами. Согласно этой модели, в щелочно-аммиачных растворах имеются вакансии, причем объем каждой вакансии колеблется в интервале от двух до четырех объемов, приходящихся на молекулу аммиака. Эти вакансии захватывают валентные электроны щелочного металла. Электрон, захваченный такой вакансией, испытывает магнитное взаимодействие с протонами молекул аммиака, окружающими вакансию. Поэтому должен иметь место эффект Оверхаузера на этих протонах.

Эксперименты были поставлены Карвером и Сликтером над раствором натрия в ангидриде аммония³⁰. Линия электронного резонанса оказалась весьма узкой (ширина около 20 миллиэрстед), благодаря чему ее легко насытить. Внешнее поле бралось равным 11,7 эрстеда. Соответствующие резонансы частоты электрона и ядра равны 37,7 Мгц и 50 кгц. Опыты проводились при комнатной температуре.

Авторы измеряли зависимость усиления сигнала ядерного резонанса от амплитуды поля, насыщающего электронный резонанс. Измерения проводились на трех образцах с концентрациями натрия, равными соответственно 0,01 N , 0,37 N и 0,9 N . График зависимости $\frac{1}{A}$ от $\frac{1}{H_1^2}$

ядра. Рассмотрим прямой и обратный переходы:

$$(+, -) \longleftrightarrow (-, +).$$

В стационарном состоянии, согласно закону действующих масс, получаем

$$\frac{N_+ n_+}{N_+ n_-} = K, \quad (10,4)$$

где константа равновесия K определяется уравнением Вант-Гоффа

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta U}{kT^2}. \quad (10,5)$$

ΔU представляет собой изменение энергии системы при переходе $(+, -) \rightarrow (-, +)$:

$$\Delta U = -2(\beta + \beta_n)H = -\hbar(\gamma_n + \gamma_e)H. \quad (10,6)$$

Интегрирование (10,5) дает (принимая, что при $T = \infty$ $K = 1$)

$$\ln K = \frac{\hbar(\gamma_n + \gamma_e)H}{kT},$$

и, таким образом, получаем

$$\frac{n_+}{n_-} = \frac{N_+}{N_-} \exp \left[\frac{\hbar(\gamma_n + \gamma_e)H}{kT} \right]. \quad (10,7)$$

В частности, при полном насыщении $N_+ = N_-$ и получаем известный результат, что эффективное гироманнитное отношение ядра равно $\gamma_n + \gamma_e$. Обобщение на случай наличия других механизмов релаксации спина ядра проведено в работах ^{73, 74}.

В работе Броветто и Феррони ⁷⁵ эффект Оверхаузера выводится путем расчета так называемой большой функции распределения.

Отметим также работы ^{74, 76, 77}, в которых эффект Оверхаузера рассмотрен с точки зрения принципа наименьшего образования энтропии.

§ 11. НЕСТАЦИОНАРНЫЕ МЕТОДЫ

а) Насыщение запрещенного резонанса (метод Джеффриса)

Пусть образец представляет собой парамагнитную соль или кремний с пяти- либо трехвалентной примесью. В § 4 был рассмотрен как обычный парамагнитный резонанс, так и запрещенный

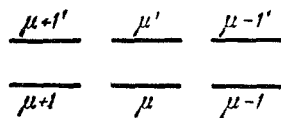


Рис. 8.

парамагнитный резонанс. Рассматриваемый метод ⁷⁸ основан на насыщении запрещенного перехода в том случае, когда время вертикальной релаксации значительно короче времен всех остальных релаксаций. Это условие всегда выполнено в случае парамагнитных солей. Оно также выполнено для некоторых примесей в кремнии, например в случае P^{31} , As^{76} или Sb^{122} .

Обратимся к рис. 2. Пусть проводится полное насыщение одного из переходов $\Delta M = -\Delta m = \pm 1$, в частности перехода $\mu \leftrightarrow \mu - 1'$ (обозначения см. в § 5), причем μ может принять значения \dot{I} , $\dot{I} - 1$, ..., ..., $-\dot{I} + 1$. На рис. 8 изображены три пары уровней с рис. 2, соответствующие проекциям спина ядра $\mu + 1$, μ и $\mu - 1$.

Обозначим через $W(\mu)$ вероятность перехода $\mu \leftrightarrow \mu - 1'$ за единицу времени под воздействием переменного поля. В рассматриваемой задаче

ниями свободы электронов проводимости), зеемановскую температуру электронов T_e и зеемановскую температуру ядер T_n . Под зеемановской температурой понимаем температуру, описывающую распределение по уровням, соответствующим разным направлениям спина.

При полном статистическом равновесии эти три температуры равны друг другу. При насыщении электронного резонанса T_e растет. Если, в частности, насыщение полное, то T_e становится равной бесконечности.

С другой стороны, эффект Оверхаузера имеет место в том случае, если заметная доля релаксации ядер обязана их магнитному взаимодействию с электронами. Если же самым сильным взаимодействием, которое испытывают ядерные спины, является их взаимодействие с электронными спинами, то, на первый взгляд, надо было бы ожидать, что зеемановская температура ядер будет следовать за зеемановской температурой электронов. Согласно же эффекту Оверхаузера, результат противоположен, а именно: температура T_n убывает (в некоторых случаях она даже становится отрицательной).

По этому вопросу высказаны разные точки зрения. В работе Ван-Флека⁶⁸ рассмотрен эффект Оверхаузера в случае, если ядерный спин обладает лишь сверхтонкой релаксацией и для стационарного случая получен результат

$$\frac{1}{T_n} = \frac{1}{T} + \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_e} \right). \quad (10,2)$$

В случае полного насыщения электронного резонанса $T_e = \infty$ и получаем

$$T_n = \frac{\gamma_n}{\gamma_n + \gamma_e} T, \quad (10,3)$$

что соответствует тому, что эффективное гиромагнитное отношение ядра равно $\gamma_e + \gamma_n$.

Дислей и Баркер⁶⁹ считают, что надо ввести лишь одну температуру, равную температуре решетки, зато надо приписать электронам, а также и ядрам с разными направлениями спинов различные химические потенциалы.

В работе Сливтера⁷⁰ утверждается, что при наличии вращающегося насыщающего поля нельзя вводить в лабораторной системе зеемановской температуры электронов. Если, однако, перейти к системе, которая вращается вокруг z-оси лабораторной системы с ларморовой частотой, то в этой системе можно ввести электронную зеемановскую температуру, которая равна температуре решетки (при переходе к вращающейся системе появляется добавочное эффективное поле, которое компенсирует основное поле, и, таким образом, во вращающейся системе координат гамильтониан не будет содержать зеемановской энергии электрона). Однако, как показано в работе Шливтера, во вращающейся системе координат ядро будет обладать эффективным гиромагнитным отношением, равным $\gamma_e + \gamma_n$.

Отметим, наконец, работу Абрагама и Проктора⁷¹, посвященную детальному разбору понятия спиновой температуры. Мы не будем, однако, разбирать этой работы, так как она не связана непосредственно с эффектом Оверхаузера.

В настоящее время более или менее принято, что вводить электронную зеемановскую температуру при наличии насыщающего поля нельзя. В работе Броветто и Чини⁷² эффект Оверхаузера выводится с помощью закона действующих масс. Приведем этот вывод в случае ядерного спина равного половине, и при наличии лишь сверхтонкой релаксации спина

ядра. Рассмотрим прямой и обратный переходы:

$$(+, -) \longleftrightarrow (-, +).$$

В стационарном состоянии, согласно закону действующих масс, получаем

$$\frac{N_- n_+}{N_+ n_-} = K, \quad (10,4)$$

где константа равновесия K определяется уравнением Вант-Гоффа

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta U}{kT^2}. \quad (10,5)$$

ΔU представляет собой изменение энергии системы при переходе $(+, -) \rightarrow (-, +)$:

$$\Delta U = -2(\beta + \beta_n)H = -\hbar(\gamma_n + \gamma_e)H. \quad (10,6)$$

Интегрирование (10,5) дает (принимая, что при $T = \infty$ $K = 1$)

$$\ln K = \frac{\hbar(\gamma_n + \gamma_e)H}{kT},$$

и, таким образом, получаем

$$\frac{n_+}{n_-} = \frac{N_+}{N_-} \exp \left[\frac{\hbar(\gamma_n + \gamma_e)H}{kT} \right]. \quad (10,7)$$

В частности, при полном насыщении $N_+ = N_-$ и получаем известный результат, что эффективное гироманнитное отношение ядра равно $\gamma_n + \gamma_e$. Обобщение на случай наличия других механизмов релаксации спина ядра проведено в работах ^{73, 74}.

В работе Броветто и Феррони ⁷⁵ эффект Оверхаузера выводится путем расчета так называемой большой функции распределения.

Отметим также работы ^{74, 76, 77}, в которых эффект Оверхаузера рассмотрен с точки зрения принципа наименьшего образования энтропии.

§ 11. НЕСТАЦИОНАРНЫЕ МЕТОДЫ

а) Насыщение запрещенного резонанса (метод Джеффриса)

Пусть образец представляет собой парамагнитную соль или кремний с пяти- либо трехвалентной примесью. В § 4 был рассмотрен как обычный парамагнитный резонанс, так и запрещенный парамагнитный резонанс. Рассматриваемый метод ⁷⁸ основан на насыщении запрещенного перехода в том случае, когда время вертикальной релаксации значительно короче времен всех остальных релаксаций. Это условие всегда выполнено в случае парамагнитных солей. Оно также выполнено для некоторых примесей в кремнии, например в случае P^{31} , As^{76} или Sb^{123} .

Обратимся к рис. 2. Пусть проводится полное насыщение одного из переходов $\Delta M = -\Delta m = \pm 1$, в частности перехода $\mu \leftrightarrow \mu - 1'$ (обозначения см. в § 5), причем μ может принять значения \dot{I} , $\dot{I} - 1$, ..., ..., $-\dot{I} + 1$. На рис. 8 изображены три пары уровней с рис. 2, соответствующие проекциям спина ядра $\mu + 1$, μ и $\mu - 1$.

Обозначим через $W(\mu)$ вероятность перехода $\mu \leftrightarrow \mu - 1'$ за единицу времени под воздействием переменного поля. В рассматриваемой задаче

мы имеем три параметра с размерностью времени, а именно, $T_r = \frac{1}{W(\mu)}$, время вертикальной релаксации $T_e = \frac{1}{2W \operatorname{ch} \delta}$ и время ядерной релаксации T_n . Рассмотрим случай

$$T_r \ll T_e \ll T_n.$$

В таком случае переменное поле с временем релаксации порядка T_r выравнивает заселенности уровней μ и $\mu - 1'$, тогда как заселенности остальных уровней не меняются. Далее, с временем релаксации порядка T_e установится равновесие между уровнями μ и μ' , а также между уровнями $\mu - 1$ и $\mu - 1'$. Наконец, с временем релаксации порядка T_n установится полное стационарное состояние. Будем отмечать параметры ориентации, соответствующие этим трем этапам, соответственно индексами r , e и n .

На первом этапе имеем

$$N(\mu) = N(\mu - 1') = \frac{N}{2(2I + 1)},$$

а заселенности остальных состояний таковы же, как при полном равновесии в отсутствие переменного поля.

На втором этапе имеем следующие уравнения для определения заселенностей состояний:

$$\begin{aligned} N(\mu) &= N(\mu - 1'), \\ \frac{N(\mu)}{N(\mu')} &= \frac{N(\mu - 1)}{N(\mu - 1')} = e^{2\delta}, \end{aligned}$$

$$N(\mu) + N(\mu') + N(\mu - 1) + N(\mu - 1') = \frac{2N}{2I + 1}.$$

Можно также написать уравнения, которым должны удовлетворять заселенности на третьем этапе.

Легко получить*)

$$f_1^r = -\frac{1}{2I(2I + 1)} \operatorname{th} \delta, \quad (11,1)$$

$$f_2^r = -\frac{3(2\mu - 1)}{2I(2I + 1)(2I - 1)} \operatorname{th} \delta, \quad (11,2)$$

$$f_1^e = -\frac{1}{I(2I + 1)} \operatorname{th} \delta, \quad (11,3)$$

$$f_2^e = -\frac{3(2\mu - 1)}{I(2I + 1)(2I - 1)} \operatorname{th} \delta, \quad (11,4)$$

$$f_1^n = -\frac{I(I + 1) - \mu(\mu - 1)}{I[(I + 1 - \mu)e^{-\delta} + (I + \mu)e^{\delta}]} \operatorname{sh} \delta, \quad (11,5)$$

$$f_2^n = -\frac{[I(I + 1) - \mu(\mu - 1)](2\mu - 1)}{I[(I + 1 - \mu)e^{-\delta} + (I + \mu)e^{\delta}](2I - 1)} \operatorname{sh} \delta. \quad (11,6)$$

Можно также показать, что для любого k

$$f_k^e = 2f_k^r. \quad (11,7)$$

*) Выражения f_1^n и f_2^n были получены в работе⁷⁹ для того случая, когда релаксация ядер обязана контактному взаимодействию. Остальные выражения получены в работе⁸⁰, причем они не зависят от механизма ядерной релаксации.

Разберем физический смысл полученных результатов. Легко понять тот факт, что f_1 получается отрицательным. Действительно, переменное поле вызовет больше переходов $\mu \rightarrow \mu - 1'$, чем переходов $\mu - 1' \rightarrow \mu$, так как заселенность состояния μ до насыщения превышает заселенность состояния $\mu - 1'$.

Сравнение (11,1), (11,3) и (11,5) дает

$$|f_1| < |f_1^e| < |f_1^n|, \quad (11,8)$$

что также легко понять. После того, как сравниваются заселенности состояний μ и $\mu - 1'$, вертикальная релаксация вызовет переходы $\mu' \rightarrow \mu$ и $\mu - 1' \rightarrow \mu - 1$, вследствие чего переменное поле вызовет дополнительные переходы $\mu \rightarrow \mu - 1'$. Когда в игру вступит ядерная релаксация, будут иметь место переходы с левых уровней рис. 2 на правые уровни. Все это вызывает увеличение заселенностей состояний с малыми m .

Если условие $T_r \ll T_e$ не выполнено, формулы (11,1) и (11,2) теряют смысл, так как равновесие по переменному полю и по вертикальной релаксации будет устанавливаться одновременно. Формулы же (11,3) — (11,6) сохраняют смысл.

Если же не выполнено условие $T_e \ll T_n$, формулы (11,3) и (11,4) также теряют смысл, так как в таком случае равновесие по вертикальной и по ядерной релаксациям устанавливается одновременно.

Что касается формул (11,5) и (11,6), они остаются справедливыми во всех случаях, причем, если насыщение перехода $\mu \longleftrightarrow \mu - 1'$ является неполным (что будет иметь место, если $T_r \sim T_n$), в их правых частях появится множитель $s(\mu)$, равный степени насыщения резонанса⁷⁹.

На первый взгляд могло бы показаться, что выгоднее было бы, чтобы T_n было по возможности меньше. Однако это не так, потому что при быстрой ядерной релаксации трудно насытить запрещенный переход.

Далее, легко показать, что если проводить насыщение запрещенного перехода $\mu \longleftrightarrow \mu + 1'$, то в формулах (11,1) — (11,4) нужно изменить знак минус на плюс и, кроме того, множитель $2\mu - 1$ заменить на $2\mu + 1$. Формулы же для f_1^n и f_2^n сильно усложняются, так как переменное поле вызывает переходы $\Delta M = \Delta m = \pm 1$, ядерная же релаксация связана с переходами $\Delta M = -\Delta m = \pm 1$.

Первые эксперименты по методу Джеффриса были поставлены Эйбрахамом, Кедзи и Джеффрисом⁸¹. Образец, использованный этими авторами, представлял собой парамагнитную соль $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{D}_2\text{O}$, в которой часть атомов магния была замещена атомами кобальта (как стабильными, так и радиоактивными изотопами). Отношение чисел атомов магния, Co^{59} и Co^{60} равнялось $10^4 : 50 : 1$. Опыты проводились при температуре $1,6^\circ \text{K}$. Частота насыщающего поля равнялась 9300 Мгц . Авторы проводили насыщение одной из компонент сверхтонкой структуры запрещенного резонанса Co^{60} и измеряли угловую анизотропию γ -излучения этих ядер.

Бесьма изящные эксперименты по применению метода Джеффриса к кремнию, содержащему примесь мышьяка или сурьмы, были поставлены Пинкином и Кальвахаузом^{72, 63, 82, 83}. Авторы измеряли интенсивность γ -излучения ядер As^{76} или Sb^{122} по направлению внешнего поля и перпендикулярно к нему. При насыщении одной из компонент сверхтонкой структуры запрещенного парамагнитного резонанса радиоактивного ядра эти интенсивности перестают быть равными друг другу и к тому же становятся функциями времени, что соответствует увеличению параметров f_k в два раза при установлении равновесия по вертикальным переходам. Значение внешнего поля, при котором имеет место запре-

ценный парамагнитный резонанс *) при фиксированной частоте насыщающего переменного поля дает возможность определения константы сверхтонкой структуры радиоактивного ядра. Пользуясь этим, можно определить магнитный момент радиоактивного ядра, если известны магнитный момент и константа сверхтонкой структуры стабильного изотопа данного элемента.

Далее, измерение временной зависимости угловой анизотропии дает возможность определения времен релаксации. Численные значения величин T_n и T_e , полученные этими авторами, будут приведены в разделе г) настоящего параграфа наряду со значениями T_n и T_e для примесей стабильных изотопов.

Отметим также теоретическую работу Оденхала⁸⁴, в которой рассмотрен вопрос о поляризации ядер в парамагнитных солях при насыщении запрещенных переходов, обусловленных квадрупольными взаимодействиями.

б) Метод двойного резонанса (метод Фехера)

Метод двойного резонанса был предложен Фехером. Этот метод оказался весьма эффективным для исследования тонких деталей в структуре парамагнитного резонанса примесей в твердых телах (см., например, работу⁸⁵). Мы коснемся лишь применения метода двойного резонанса для получения поляризованных ядер⁸⁶.

В § 3 мы кратко рассмотрели вопрос об адиабатически быстром прохождении через резонанс. Мы видели, что если прохождение резонанса происходит достаточно быстро, то в результате прохождения имеет место инвертирование двух соответствующих уровней, т. е. перестановка их заселенностей. Будем в дальнейшем инвертируемую пару уровней i и k обозначать символом $[i, k]$.

Вернемся к рис. 2 (или рис. 8). Пусть сперва проводится инвертирование пары уровней $[\mu, \mu']$. Для этого надо наложить на образец микроволновое поле с фиксированной частотой и, быстро изменяя величину основного поля (или, наоборот, фиксируя величину основного поля и быстро изменив частоту микроволнового), пройти через резонанс, соответствующий переходу между уровнями μ и μ' . Ясно, что в результате этого инвертирования степень поляризации ядер не изменится.

Далее, инвертируем одну из четырех пар уровней: $[\mu, \mu - 1]$, $[\mu, \mu + 1]$, $[\mu', \mu - 1']$ или $[\mu', \mu + 1']$. В результате возникает значительная поляризация ядер.

Действительно, вначале заселенности уровней даются формулами (5,1). После инвертирования пары уровней $[\mu, \mu']$ получаем

$$N(\mu) = \frac{N}{2i+1} \frac{e^{-\delta}}{e^{\delta} + e^{-\delta}}, \quad N(\mu') = \frac{N}{2i+1} \frac{e^{\delta}}{e^{\delta} + e^{-\delta}},$$

Если, далее, инвертировать, например, пару уровней $[\mu', \mu - 1']$, получим

$$N(\mu) = N(\mu') = \frac{N}{2i+1} \frac{e^{-\delta}}{e^{\delta} + e^{-\delta}}, \quad N(\mu - 1) = N(\mu - 1') = \frac{N}{2i+1} \frac{e^{\delta}}{e^{\delta} + e^{-\delta}}.$$

Остальные же заселенности даются опять формулами (5,1). Конечный результат эквивалентен перестановке заселенностей уровней μ и $\mu - 1'$.

*) Само наличие резонанса фиксируется по возникновению угловой анизотропии γ -излучения.

Такая последовательность двух инвертирований вызывает увеличение числа ядер с проекцией спина, равной $\mu - 1$, и уменьшение числа ядер с проекцией спина, равной μ . Поэтому в данном случае получим отрицательную поляризацию ядер ($f_1 < 0$), притом независимо от знака магнитного момента ядра.

Приведем окончательные выражения величин f_1 и f_2 для четырех возможных случаев⁸⁰:

$$f_1 = \pm \frac{1}{i(2i+1)} \operatorname{th} \delta, \quad (11,9)$$

$$f_2 = \pm \frac{3(2\mu-1)}{i(2i+1)(2i-1)} \operatorname{th} \delta, \quad (11,10)$$

где верхний знак соответствует инвертированию после пары $[\mu, \mu']$ пары $[\mu, \mu-1]$, а нижний соответственно — пары $[\mu', \mu-1']$. Далее,

$$f_1 = \mp \frac{1}{i(2i+1)} \operatorname{th} \delta, \quad (11,11)$$

$$f_2 = \mp \frac{3(2\mu+1)}{i(2i+1)(2i-1)} \operatorname{th} \delta, \quad (11,12)$$

где верхний знак соответствует инвертированию после пары $[\mu, \mu']$ пары $[\mu, \mu+1]$, а нижний соответственно — пары $[\mu', \mu+1']$.

Отметим, что формулы (11,9) — (11,12) справедливы в том случае, если интервал времени между двумя последовательными инвертированиями значительно меньше, чем время вертикальной релаксации T_e ; в противном случае получим меньшую степень ориентации, так как до второго инвертирования вертикальная релаксация успеет частично восстановить равновесие между проинвертированными уровнями.

Встает вопрос о том, сколько времени будет длиться получаемая поляризация ядер. Рассмотрим наиболее частый случай $T_e \ll T_n$. В выше-рассмотренном случае инвертирования пар $[\mu, \mu']$ и $[\mu', \mu-1']$ с временем релаксации порядка T_e будут происходить вертикальные релаксационные переходы между уровнями μ и μ' , а также между уровнями $\mu-1$ и $\mu-1'$, так как заселенности этих уровней не находятся в равновесии друг с другом. После установления равновесия по вертикальным переходам получим

$$N(\mu) = N(\mu-1') = \frac{N}{2i+1} \frac{2}{(e^\delta + e^{-\delta})^2},$$

$$N(\mu') = \frac{N}{2i+1} \frac{2e^{-2\delta}}{(e^\delta + e^{-\delta})^2}, \quad N(\mu-1) = \frac{N}{2i+1} \frac{2e^{2\delta}}{(e^\delta + e^{-\delta})^2}.$$

Эти значения заселенностей точно совпадают с заселенностями, получаемыми при полном насыщении запрещенного резонанса $\mu \longleftrightarrow \mu-1'$ (после установления равновесия по вертикальным переходам).

Однако при вертикальной релаксации проекция ядерного спина не меняется. Поэтому получаемая методом Фехера поляризация ядер будет затухать с временем релаксации порядка времени ядерной магнитной релаксации.

Сравнение результатов, полученных в настоящем и предыдущем разделах этого параграфа, показывает, что значения величин f_k , получаемых вышеуказанным методом Фехера и на втором этапе соответствующих случаев метода Джеффриса, совпадают. Например, при инвертировании двух пар $[\mu, \mu']$ и $[\mu', \mu-1']$ получается тот же результат, что и при насыщении запрещенного перехода $\mu \longleftrightarrow \mu-1'$.

Для осуществимости метода Фехера весьма существенно то обстоятельство, что энергии переходов $\mu \longleftrightarrow \mu - 1$, $\mu \longleftrightarrow \mu + 1$, $\mu' \longleftrightarrow \mu - 1'$, $\mu' \longleftrightarrow \mu + 1'$ не совпадают. Действительно, энергии этих переходов различаются в величинах порядка $\frac{B^2}{g_i \beta H}$, $g_i \beta H$ и P .

Приведенные выше рассуждения показывают, что можно два быстрых прохождения заменить одним, а именно инвертировать пару уровней, переход между которыми соответствует запрещенному резонансу. Например, вместо того, чтобы инвертировать пары $[\mu, \mu']$ и $[\mu', \mu - 1']$, можно инвертировать пару $[\mu, \mu - 1']$.

Позднее Фехер предложил видоизменение метода двойного резонанса, более удобное для наблюдения тонких деталей в спектре парамагнитного резонанса. Предлагается сперва насытить разрешенный переход $\mu \longleftrightarrow \mu'$. При этом сигнал парамагнитного резонанса убывает ввиду уменьшения избытка $N(\mu) - N(\mu')$. Далее предлагается или насытить*), или проинвертировать одну из горизонтальных пар уровней (см. рис. 8). Ясно, что при этом сигнал парамагнитного резонанса $\mu \longleftrightarrow \mu'$ возрастает. Таким образом, по радиочастоте, усиливающей микроволновой резонанс, можно определить разности энергий уровней μ и $\mu - 1$ и т. д., что дает возможность определения величин g_i , P , A , B .

Рассмотрим вопрос о применении этих видоизменений метода Фехера для получения поляризованных ядер.

Легко видеть, что значения f_h , получаемые при полном насыщении перехода $\mu \longleftrightarrow \mu'$ и инвертировании после этого одной из пар $[\mu, \mu + 1]$, $[\mu, \mu - 1]$, $[\mu', \mu + 1']$, $[\mu', \mu - 1']$, в два раза меньше значений f_h , даваемых формулами (11,9) — (11,12). Другими словами значения f_h будут совпадать со значениями f_h на первом этапе соответствующих случаев метода Джеффриса.

Отметим, что после инвертирования произойдут вертикальные переходы под воздействием насыщающего поля, а также и вертикальные релаксационные переходы. Однако эти переходы не меняют степени ориентации ядер. Таким образом, получаем ядерную поляризацию, стремящуюся с временем релаксации порядка T_n к своему стационарному значению (см. формулы (8,7) и (8,8)).

Легко также видеть, что снятие насыщающего поля после инвертирования не изменит поляризации ядер (предполагая, что $T_e \ll T_n$).

Ядерная поляризация получается и в случае насыщения одного из вертикальных и одного из горизонтальных переходов. Подробнее об этом случае см. ⁸⁰.

Первые эксперименты по проверке рассматриваемых методов были проведены Фехером и Гере⁸³. В качестве образца был взят кремний, содержащий $3 \cdot 10^{16}$ атомов фосфора на кубический сантиметр. Опыты проводились при температуре $1,25^\circ \text{K}$ и в поле около трех тысяч эрстед. В этих условиях время релаксации электронного спина достаточно велико.

Так как спин ядра P^{31} равен половине, схема уровней имеет вид, показанный на рис. 5 (на этом рисунке, однако, пренебрежено энергией спин-спин-взаимодействия).

Проведем подряд два адиабатически быстрых прохождения через резонанс, соответствующие переходу между уровнями a и a' . Если интервал времени между двумя прохождениями значительно меньше, чем T_e , то между прохождениями заселенности уровней не успеют измениться. Поэтому сигнал, получаемый при втором прохождении, будет равен по

*) Одновременное насыщение электронного и ядерного переходов было раньше Фехера предложено Кастлером⁸⁷.

величине и обратен по знаку сигналу от первого прохождения. Если, однако, между двумя инвертированиями пары $[a, a']$ провести инвертирование пары $[a, b]$, то при втором инвертировании пары $[a, a']$ сигнал должен отсутствовать.

Опыты подтвердили эти предсказания. Однако при втором инвертировании пары $[a, a']$ сигнал не равнялся строго нулю, так как время между двумя прохождениями было всего в три раза меньше, чем T_e .

Дальнейшие эксперименты по применению метода Фехера проводились Пипкином и Кальвахаузом^{62,63,82,83} на кремнии с примесью мышьяка при температуре 1,25° К и поле 8 килоэрстед.

В одной серии экспериментов измерялось угловое распределение γ -излучения ядер As^{76} . Проводилось инвертирование одной из пар $[\mu, \mu']$ и затем одной из пар $[\mu, \mu+1]$ или $[\mu, \mu-1]$. Сравнение получаемого углового распределения с угловым распределением при применении метода Джеффриса дало авторам возможность определить знак магнитного момента ядра As^{76} . Из самого же углового распределения можно, независимо от метода Джеффриса, определить абсолютную величину магнитного момента.

В экспериментах с As^{75} проводилось насыщение перехода $\mu \leftrightarrow \mu'$. Затем проводилось инвертирование одной из пар $[\mu, \mu+1]$ или $[\mu, \mu-1]$, и по изменению резонанса $\mu \leftrightarrow \mu'$ были определены постоянная сверхтонкой структуры и гиромагнитное отношение ядра As^{75} .

в) Эксперименты Абрагама и Комбриссона

Абрагам с сотрудниками провели много экспериментов с кремнием, содержащим примесь фосфора или мышьяка.

Разберем сперва эксперименты Абрагама и Комбриссона^{89,90}, в которых проводилось исследование нестационарных явлений в эффекте Оверхаузера в образце кремния, содержащем примесь мышьяка в количестве 10^{17} атомов на кубический сантиметр. Эксперименты проводились при температуре 2° К и поле 3000 эрстед.

Так как спин ядра As^{75} равен $3/2$ картина уровней имеет вид, изображенный на рис. 6. Предполагаем, что можно пренебречь всеми релаксациями, кроме вертикальной и flip—flop-релаксации. Далее, можем написать для вероятностей релаксационных переходов за единицу времени

$$\left. \begin{aligned} W(a'a) &= W(b'b) = W(c'c) = W(d'd) = We^{\delta}, \\ W(aa') &= W(bb') = W(cc') = W(dd') = We^{-\delta}, \\ W(b'a) &= W(d'c) = \lambda We^{\delta}, \quad W(ab') = W(cd') = \lambda We^{-\delta} \\ W(c'b) &= \frac{4}{3} \lambda We^{\delta} \quad W(bc') = \frac{4}{3} \lambda We^{-\delta}, \end{aligned} \right\} \quad (11,13)$$

где W и λ — некоторые функции температуры и поля. Тот факт, что $W(c'b)$ в $4/3$ раза больше, чем $W(b'a)$, вытекает из выражений недиагональных матричных элементов оператора спина, равного $3/2$.

Обычно вводят два времени релаксации, а именно: времени релаксации относительно вертикальных переходов T_e и относительно flip—flop-переходов T_x , которые даются формулами

$$T_e = \frac{1}{2W \operatorname{ch} \delta}, \quad (11,14)$$

$$T_x = \frac{T_e}{\lambda} = \frac{1}{2\lambda W \operatorname{ch} \delta}. \quad (11,15)$$

При этом в случае произвольного $I\lambda$ есть отношение вероятности крайнего flip—flor-перехода, т. е. перехода $I \rightarrow I-1'$, к вероятности вертикального перехода (см., например, (11,13)).

Пусть сперва устанавливается равновесие в отсутствие внешнего поля. Тогда

$$N(a) = N(a') = N(b) = N(b') = N(c) = N(c') = N(d) = N(d') = \frac{N}{8}.$$

Далее включаем основное внешнее поле H . Тогда, ограничиваясь интервалами времени $t \ll W^{-1}$, легко получить

$$\left. \begin{aligned} N(a) - N(a') &= W \operatorname{sh} \delta \frac{N}{2} \left(1 + \frac{1}{2} \lambda \right) t, \\ N(b) - N(b') &= W \operatorname{sh} \delta \frac{N}{2} \left(1 + \frac{7}{6} \lambda \right) t. \end{aligned} \right\} \quad (11,16)$$

Обозначим через $E(t)$ и $M(t)$ сигналы резонансов $a \longleftrightarrow a'$ и соответственно $b \longleftrightarrow b'$. Так как сигнал резонанса пропорционален разности заселенностей соответствующих уровней, получим

$$\frac{E(t)}{M(t)} = \frac{6+3\lambda}{6+7\lambda}. \quad (11,17)$$

Эта формула справедлива, если $Wt \ll 1$. Легко, далее, видеть, что сигналы резонансов $c \longleftrightarrow c'$ и $d \longleftrightarrow d'$ должны равняться соответственно сигналам резонансов $b \longleftrightarrow b'$ и $a \longleftrightarrow a'$.

Соответствующий эксперимент был поставлен. Оказалось, что при малых t два крайних сигнала (т. е. сигналы $a \longleftrightarrow a'$ и $d \longleftrightarrow d'$) меньше двух средних сигналов (т. е. сигналов $b \longleftrightarrow b'$ и $c \longleftrightarrow c'$).

При t порядка двух-трех минут и меньше отношение $\frac{E(t)}{M(t)}$ не зависит от t и примерно равно 0,6. Это дает, что $\lambda \cong 2$ (при $T = 2^\circ \text{K}$ и $H = 3000$ эрстед).

Для времен, значительно превышающих W^{-1} , установится равновесие и получим

$$N(a) - N(a') = N(b) - N(b') = \frac{N}{4} \operatorname{th} \delta. \quad (11,18)$$

Четыре сигнала станут равноинтенсивными. Для отношения сигналов резонанса $a \longleftrightarrow a'$ при малых и больших t получим

$$\frac{E(t)}{E(\infty)} = W \operatorname{ch} \delta (2 + \lambda) t. \quad (11,19)$$

В экспериментах Абрагама и Комбриссона измерялось $E(t)$ при t , равном двум минутам. Далее измерялся стационарный сигнал, т. е. величина $E(\infty)$. δ равнялось примерно 0,1. Пользуясь вышеприведенным значением λ , авторы получили с помощью последнего выражения, что $W^{-1} = 20$ минут.

Проведенные добавочные исследования показали, что W слабо зависит от величины внешнего поля. Зависимость же от температуры оказалась сильной. Именно, для того же образца W^{-1} оказалось порядка одной минуты при $T = 4^\circ \text{K}$ и порядка одной секунды при $T = 8^\circ \text{K}$.

Мы видим, что при низких температурах в кремнии с примесью мышьяка (As^{75}) flip—flor-релаксация более вероятна, чем вертикальная. Абрагам и Комбриссон⁹⁰, а также Пайнс, Бардин и Слихтер⁶¹ показали, что в таком случае при наложении внешнего поля степень

поляризации ядер не будет монотонно меняться во времени от нуля до $B_I(2\dot{I}\delta_n)$. Расчет показывает, что f_1 растет от нуля до некоторого максимума, значительно большего чем $B_I(2\dot{I}\delta_n)$ (это происходит с временем релаксации порядка T_x), и затем убывает до равновесного значения (с временем релаксации порядка T_e).

Разберем еще один интересный эффект, исследованный Абрагамом и Комбриссоном^{90, 91, 92} (см. также работу Абрагама и Проктора⁷¹). Хотя эти эксперименты были проведены успешно на кремнии с примесью мышьяка, мы ради простоты рассмотрим кремний с примесью фосфора (этот случай проще, так как спин ядра P^{31} равен половине). Предполагаем, что температура настолько низка, что примесные атомы не ионизованы.

Мы имеем дело с системой, состоящей из двух половинных спинов S и I , находящихся во внешнем поле и связанных контактным взаимодействием. Гамильтониан этой системы имеет вид

$$\mathcal{H} = g\beta HS_z - g_I\beta H\dot{I}_z + AS\dot{I}, \quad (11,20)$$

В случае сильного поля ($g\beta H \gg A$) энергетические уровни имеют вид

$$E_{Mm} = Mg\beta H - mg_I\beta H + AMm, \quad (11,21)$$

причем каждое состояние обладает определенными M и m .

В случае слабого поля ($g\beta H \ll A$) векторы S и I складываются в суммарный спин

$$F = S + I, \quad (11,22)$$

который затем квантуется во внешнем поле.

Для энергетических уровней в отсутствие внешнего поля имеем

$$E_F = \frac{A}{2} \left[F(F+1) - \frac{3}{2} \right]. \quad (11,23)$$

Таким образом, в отсутствие поля получаем два уровня: трехкратно вырожденный уровень с $F=1$ и энергией $\frac{1}{4}A$ и простой уровень с $F=0$ и энергией $-\frac{3}{4}A$.

В общем случае произвольного поля задача была рассмотрена Брейтом и Раби. Для энергетических уровней получается (см., например,⁹³)

$$E(M+m, \pm) = -\frac{1}{4}A - g_I\beta H(M+m) \pm \frac{1}{2}A \sqrt{1 + 2x(M+m) + x^2}, \quad (11,24)$$

где

$$x = \frac{(g+g_I)\beta H}{A}. \quad (11,25)$$

При этом, если $M+m=0$, перед корнем надо брать оба знака, если же $M+m=\pm 1$, — лишь знак плюс.

Таким образом, получаем четыре состояния с энергиями:

$$\left. \begin{aligned} E(a') &= \frac{1}{2}(g - g_i)\beta H + \frac{1}{4}A, \\ E(b) &= -\frac{1}{2}(g - g_i)\beta H + \frac{1}{4}A, \\ E(b') &= -\frac{1}{4}A + \frac{1}{2}\sqrt{A^2 + (g + g_i)^2(\beta H)^2}, \\ E(a) &= -\frac{1}{4}A - \frac{1}{2}\sqrt{A^2 + (g + g_i)^2(\beta H)^2}. \end{aligned} \right\} \quad (11,26)$$

Так как оператор $S_z + I_z$ коммутирует с гамильтонианом (11.20), $M + m$ всегда будет хорошим квантовым числом. В сильном поле сами M и m являются приближенно хорошими квантовыми числами, в слабом же поле приближенно хорошим квантовым числом является величина F .

Случай $M + m = 1$ осуществляется лишь одним способом: $M = m = 1/2$. Аналогично случай $M + m = -1$ осуществляется лишь одним способом: $M = m = -1/2$. Поэтому состояния a' и b при произвольном значении внешнего поля являются чистыми состояниями по M и m . В частности *),

$$a' = (+, +), \quad b = (-, -). \quad (11,27)$$

Состояния же a и b' являются суперпозициями состояний $(+, -)$ и $(-, +)$. В частности, в сильном поле имеем приближенно

$$a = (-, +), \quad b' = (+, -). \quad (11,28)$$

В слабом же поле имеем приближенно

$$\left. \begin{aligned} a &= \frac{1}{\sqrt{2}} [(-, +) \mp (+, -)], \\ b' &= \frac{1}{\sqrt{2}} [(-, +) \pm (+, -)], \end{aligned} \right\} \quad (11,29)$$

причем верхние знаки надо брать, если $A > 0$, а нижние, если $A < 0$.

Далее, в случае слабого поля, при $A > 0$, состояниям a' , b' и b соответствует $F = 1$, а состоянию a $F = 0$. Если же $A < 0$, состояниям a' , a и b соответствует $F = 1$, а состоянию b' $F = 0$.

Картина энергетических уровней в зависимости от величины внешнего поля приведена на рис. 9 в случае $A > 0$ и на рис. 10 в случае $A < 0$.

После этих предварительных замечаний о системе, состоящей из двух половинных спинов, перейдем к методу Абрагама — Комбриссона.

Пусть вначале устанавливается равновесие в сильном поле. Если пренебречь в Больцмановских множителях в сильном поле энергией спин-спин-взаимодействия и ядерной зеемановской энергией, получим для заселенностей

$$\left. \begin{aligned} N(a') &= N(b') = \frac{N}{2} \frac{e^{-\delta}}{e^{\delta} + e^{-\delta}}, \\ N(a) &= N(b) = \frac{N}{2} \frac{e^{\delta}}{e^{\delta} + e^{-\delta}}. \end{aligned} \right\} \quad (11,30)$$

Будем теперь уменьшать внешнее поле до значения, значительно меньшего чем $\frac{A}{g\beta}$. Если время, в течение которого проводится это

*) Как и прежде, например, $(+, -)$ означает волновую функцию состояния с $M = +1/2$, $m = -1/2$.

изменение, значительно меньше времени релаксации (как T_e , так и T_n), то переходы не будут происходить, т. е. процесс будет адиабатичен (более подробно насчет адиабатичности см. работу²¹). Если, например, система была в состоянии a , то после уменьшения поля она останется в состоянии a .

Поэтому после достижения слабого поля заселенности четырех уровней будут по-прежнему даваться формулами (11,30). Но в слабом поле состояния a и b' не являются чистыми состояниями по проекции ядер-

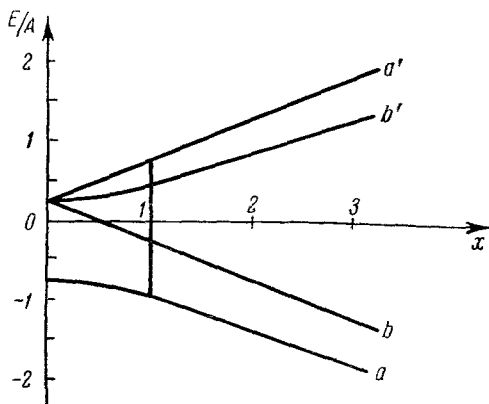


Рис. 9.

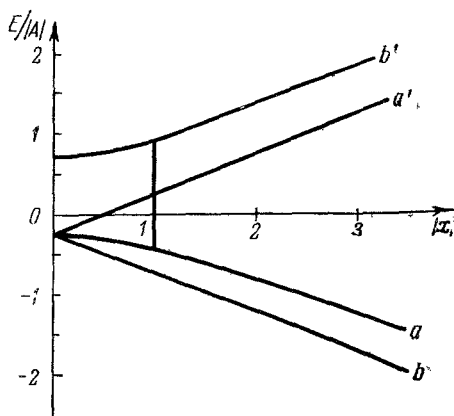


Рис. 10.

ного спина m . Среднее значение m в этих состояниях равно нулю. Вследствие этого возникает значительная поляризация ядер. Легко получить

$$f_1 = -\frac{1}{2} \tanh \delta, \quad (11,31)$$

причем существенно, что входящее сюда δ содержит начальное сильное поле.

Полученное состояние, конечно, не является равновесным, и поляризация будет затухать с временем релаксации порядка T_e и T_n . Если после уменьшения поля снова сразу его увеличить и вернуться в начальное состояние, то поляризация ядер снова окажется равной нулю (если только продолжительность всего процесса значительно меньше времен релаксации).

Однако в действительности картина оказывается сложнее и интереснее.

Будем предполагать, что времена релаксации T_e и T_n достаточно велики и что все процессы проводим за время, значительно меньшее, чем T_e и T_n . В таком случае рассматриваемая нами система спинов будет изолирована от решетки, и поэтому в ней могут происходить лишь такие переходы, при которых энергия спин-системы не меняется. Достаточно взглянуть на рис. 9 и 10, чтобы убедиться, что в случае сильных полей всякие переходы будут запрещены, и поэтому в сильных полях заселенности не будут меняться при изменении поля. Но, если внешнее поле равно $H^* = \frac{A}{(g + g_f) \beta} = 42$ эрстед, что соответствует параметру x ,

равному единице (ради конкретности рассматриваем случай $A > 0$), три уровня b' , b и a становятся эквидистантными. В этом случае энергия

спин-системы не меняется, если одновременно происходят два перехода:

$$b \rightarrow a \quad \text{и} \quad b \rightarrow b',$$

и поэтому такие переходы могут происходить под влиянием внутренних взаимодействий в спин-системе. Когда при изменении поля оно проходит через значение H^* , между тремя уровнями b' , b и a установится внутреннее равновесие, соответствующее некоторой спиновой температуре (если только прохождение является медленным по сравнению с внутренней спин-спин-релаксацией). Легко написать уравнения для заселенностей, которые должны получиться после установления этого внутреннего равновесия:

$$\left. \begin{aligned} \frac{N(b')}{N(b)} &= \frac{N(b)}{N(a)}, \\ N(b') + N(b) + N(a) &= N - \frac{N}{2} \frac{e^{-\delta}}{e^{\delta} + e^{-\delta}}, \\ N(a) - N(b') &= \frac{N}{2} \operatorname{th} \delta. \end{aligned} \right\} \quad (11,32)$$

Ограничимся рассмотрением случая малого δ . Тогда система (11,32) принимает вид

$$\left. \begin{aligned} N(b') + N(a) &= 2N(b), \\ N(a) + N(b) + N(b') &= \frac{3}{4} N \left(1 + \frac{1}{3} \delta \right), \\ N(a) - N(b') &= \frac{N}{2} \delta. \end{aligned} \right\} \quad (11,33)$$

Решение дает

$$\left. \begin{aligned} N(a') &= \frac{N}{4} (1 - \delta), & N(b') &= \frac{N}{4} \left(1 - \frac{2}{3} \delta \right), \\ N(b) &= \frac{N}{4} \left(1 + \frac{1}{3} \delta \right), & N(a) &= \frac{N}{4} \left(1 + \frac{4}{3} \delta \right). \end{aligned} \right\} \quad (11,34)$$

Для соответствующей ядерной поляризации получаем

$$f_1 = -\frac{1}{3} \delta, \quad (11,35)$$

в то время как при малых δ (11,34) дает $f_1 = -\frac{1}{2} \delta$.

Если увеличить поле и вернуться к сильным полям, получим

$$f_1 = \frac{1}{6} \delta. \quad (11,36)$$

Все эти предсказания теории можно проверить на опыте следующим образом. Вначале, после установления равновесия в сильном поле, сигналы резонансов $a \leftrightarrow a'$ и $b \leftrightarrow b'$ равны друг другу. Если уменьшить поле до значения, меньшего H^* , и потом вернуться к сильным полям, согласно (11,34) должны иметь

$$N(a) - N(a') = \frac{7}{12} N \delta, \quad N(b) - N(b') = \frac{1}{4} N \delta,$$

и поэтому отношение сигналов резонансов $a \leftrightarrow a'$ и $b \leftrightarrow b'$ должно равняться $7/3$.

Если же уменьшить поле до значения, большего H^* , и потом вернуться к сильным полям, процесс должен быть обратимым, в частности, резонансные сигналы $a \leftrightarrow a'$ и $b \leftrightarrow b'$ должны остаться равными.

Рис. 9 показывает, что при некотором значении поля, значительно меньшем H^* , уровни a' , b' и b становятся эквидистантными, и поэтому при таком поле будет иметь место добавочное перераспределение, что, в частности, повлияет на резонансные сигналы, наблюдаемые после возвращения в сильное поле.

Проверить эти факты на кремнии с примесью фосфора не удалось по той причине, что времена релаксации недостаточно велики. Эти факты были исследованы на кремнии с примесью мышьяка (As^{75}) наблюдением изменения резонансных сигналов. За подробностями отсылаем к работе⁹⁰.

С другой стороны, не удалось наблюдать анизотропии γ -излучения при применении метода Абрагама—Комбриссона к образцу кремния, содержащему примесь радиоактивного мышьяка⁶².

г) Магнитная релаксация в кремнии с пятивалентной примесью

Приведем таблицу экспериментальных данных о значениях T_e и T_x в кремнии с примесью мышьяка. Таблица взята из работы⁸³.

	Примесь	Концентрация	T	ν_e	A	T_x	T_e
A—C	As^{75}	10^{17}	2	9,000	196	10	20
F	As^{75}	$3,5 \cdot 10^{16}$	1,2	9,000	196	40	80
P—C	As^{75}	$2,8 \cdot 10^{16}$	1,3	24,000	196	4,7	6,5
P—C	As^{76}	$3 \cdot 10^{16}$	1,25	24,000	93,7	≥ 75	4

A—C, F и P—C означают соответственно Абрагам—Комбриссон, Фехер и Пипкин—Кальвахауз, ν_e —электронная резонансная частота в $M\mu$, константа сверхтонкой структуры A тоже приведена в $M\mu$, T_x и T_e даны в минутах, концентрация—в $см^{-3}$, температура T —в градусах Кельвина.

Теоретически вопрос о магнитной релаксации в кремнии, содержащем пяти- или трехвалентную примесь, был рассмотрен в работе Пайнеса, Бардина и Сликтера⁶¹ (см. также работу⁹⁴). Авторы отмечают, что большие значения времен релаксации обусловлены следующим обстоятельством. Электрон связан с ионом примеси таким образом, что он реагирует адиабатически на изменение внешних условий. Это вызывает сильное уменьшение матричных элементов, связанных с изменением направления спина. Был проведен расчет времени релаксации T_x для переходов, вызываемых сверхтонким взаимодействием электрона со спином ядра примеси. В некоторых случаях полученное значение T_x находится в согласии с экспериментальными данными. Например, расчет дает для примеси As^{75} при $T=1,2^\circ K$ и $\nu_e=9000 M\mu$ $T_x=56$ минут, в то время как согласно таблице опыт дает $T_x=40$ минут. Отметим, однако, что рассматриваемая теория не в состоянии объяснить слишком большое значение T_x , получаемое для примеси As^{76} .

Далее был проведен расчет времени релаксации T_e . Были рассмотрены переходы, вызываемые модуляцией спин-орбитального и сверхтонкого взаимодействий электрона со спинами ядер Si^{29} (модуляция происходит благодаря колебаниям решетки). Получаемые теоретические значения T_e значительно превышают значения, измеренные на опыте. Согласия нет и относительно зависимости T_e от T и H . Надо, кроме того, отметить, что эмпирические значения T_e сильно зависят от концентрации примеси.

В последнее время были проведены экспериментальные исследования зависимости времен релаксации в кремнии с примесью фосфора от температуры, внешнего поля и концентрации примеси. В частности, в работе Хонига и Стаппа ⁹⁵ измерена зависимость T_e от поля в интервале 3,5—10 килоэрстед для температур 1,27° К и 2,06° К (концентрация фосфора равнялась $1,4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$).

В работе Фехера и Гере ⁹⁶ измерена зависимость различных времен релаксации в кремнии с примесью фосфора от температуры (в интервале 1,25° К—4,2° К), от внешнего поля (в интервале 3,2—8 килоэрстед) и от концентрации примеси. Оказывается, что при концентрации фосфора, меньшей $10^{16} \text{ атомов/см}^3$, T_e не зависит от концентрации; при большей же концентрации T_e быстро убывает с ее ростом. Отметим, что согласно опыту для кремния с примесью фосфора (P^{31}) T_e значительно меньше, чем T_x .

Экспериментальные значения T_e не согласуются с теорией Бардина, Пайнса и Слехтера и в случае кремния с примесью фосфора. Итак, на сегодняшний день вопрос о магнитной релаксации в кремнии с донорной примесью находится в неудовлетворительном состоянии.

Отметим, наконец, интересный факт, обнаруженный Фехером и Флетчером ⁹⁷ (более подробно см. работу ⁹⁶). Оказалось, что при освещении кристалла время релаксации T_e сильно убывает. Это уменьшение T_e связывают с тем, что при освещении в кремнии образуются добавочные свободные электроны, которые вызывают добавочную релаксацию электронного спина.

§ 12. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С точки зрения приложений к ядерной физике и физике элементарных частиц наибольший интерес представляет получение образцов, содержащих поляризованные протоны. В § 7 мы рассмотрели метод вынужденной динамической поляризации, позволяющий получать поляризованные протоны.

С точки зрения получения поляризованных протонов представляет также интерес недавняя работа Джена, Фонера, Кокрана и Бауэрс ⁹⁸. Эта работа посвящена исследованию парамагнитного резонанса на атомарном водороде, внедренном в решетку твердого водорода. Представляет значительный интерес получение эффекта Оверхаузера или эффекта вынужденной динамической поляризации ядер на таких образцах.

В связи с возможностью применения мишени с поляризованными протонами укажем на теоретическую работу Кэпса ⁹⁸. В работе рассмотрены процессы

$$\pi^- + p \rightarrow K^0 + \Lambda, \quad K^- + p \rightarrow \pi^0 + \Lambda$$

(а также процессы, получающиеся заменой Λ -гиперона Σ -гипероном) в случае поляризованных протонов. Показано, что измерение углового распределения π -мезонов (получающихся от распада гиперонов) относительно направления поляризации протонов дает возможность однозначного определения относительной четности K -мезона и гиперона.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. R. J. Blin-Stoyle, M. A. Grace, H. Halban, Progr. Nucl. Phys. 3, 63; Pergamon Press, London (1953).
2. Г. Р. Хуцшвили, УФН 53, 381 (1954).
3. M. J. Steenland, H. A. Tolhoek, Progr. Low Temp. Phys. 2, 292; North-Holland Publ. Comp., Amsterdam (1957).
4. A. Overhauser, Phys. Rev. 92, 411 (1953).
5. B. Bleaney, K. W. H. Stevens, Rep. Progr. Phys. 16, 108; The Physical Society, London (1953).

6. K. D. Bowers, J. Owen, Rep. Progr. Phys. 18, 304; The Physical Society, London (1955).
7. С. А. Альтшуллер, Б. М. Козырев, УФН 63, 533 (1957).
8. Д. Инграм, Спектроскопия на высоких и сверхвысоких частотах, ИЛ, Москва, 1959.
9. М. Н. Л. Пруссе, Suppl. Nuovo cim. 6, 817 (1957).
10. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, Гостехиздат, Москва, 1948.
11. W. D. Knight, Solid State Physics 2, 93; Academic Press, Inc., New York (1956).
12. A. F. Kip, C. Kittel, R. A. Levy, A. M. Portis, Phys. Rev. 91, 1066 (1953).
13. D. J. E. Ingram, Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance; Butterworth, London (1958).
14. A. Abragam, Phys. Rev. 79, 534 (1950).
15. N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, Phys. Rev. 73, 679 (1948).
16. A. G. Redfield, Phys. Rev. 98, 1787 (1955).
17. A. M. Portis, Phys. Rev. 91, 1071 (1953).
18. F. Bloch, Phys. Rev. 70, 460 (1946).
19. A. Abragam, M. Н. Л. Пруссе, Proc. Roy. Soc. A205, 135 (1951).
20. B. Bleaney, Phil. Mag. 42, 441 (1951).
21. B. Bleaney, H. E. D. Scovil, R. S. Trepan, Proc. Roy. Soc. A233, 15 (1954).
22. Л. Л. Буишвили, Г. Р. Хуцишвили, ЖОС (в печати).
23. Г. Р. Хуцишвили, ЖЭТФ 28, 496 (1955).
24. A. Overhauser, Phys. Rev. 89, 689 (1953).
25. R. J. Elliot, Phys. Rev. 96, 266 (1954).
26. В. В. Андреев, В. И. Герасименко, ЖЭТФ 35, 1209 (1958).
27. G. Feher, A. F. Kip, Phys. Rev. 98, 336 (1955).
28. J. Korrington, Physica 16, 601 (1950).
29. M. A. Ruderman, C. Kittel, Phys. Rev. 96, 99 (1954).
30. T. R. Carver, C. P. Slichter, Phys. Rev. 102, 975 (1956).
31. Н. А. Бекешко, Е. О. Кондорский, ЖЭТФ 32, 611 (1957); Физ. металлов и металловедение 6, 609 (1958).
32. М. Я. Азбель, В. И. Герасименко, И. М. Лифшиц, ЖЭТФ 31, 357 (1956).
33. М. Я. Азбель, В. И. Герасименко, И. М. Лифшиц, ЖЭТФ 32, 1212 (1957); J. Phys. Chem. Soc. 1, 164 (1956).
34. A. Kastler, J. Phys. Rad. 15, 300 (1954).
35. A. Abragam, Phys. Rev. 98, 1729 (1955).
36. N. Bloembergen, Physica 15, 386 (1949).
37. K. Tomita, Progr. Theor. Phys. 20, 743 (1958).
38. R. S. Codrington, N. Bloembergen, J. Chem. Phys. 29, 600 (1958).
39. A. Abragam, J. Combrisson, I. Solomon, C. R. 246, 1035 (1958).
40. I. Solomon, J. Phys. Rad. 19, 837, (1958).
41. J. Combrisson, J. Phys. Rad. 19, 840 (1958).
42. H. G. Beljers, L. Van der Kint, J. S. Wieringen, Phys. Rev. 95, 1683 (1956).
43. L. H. Bennett, H. C. Torrey, Phys. Rev. 108, 499 (1958).
44. A. Abragam, J. Combrisson, I. Solomon, C. R. 245, 157 (1957).
45. E. Allais, C. R. 246, 2123 (1958).
46. I. Solomon, Phys. Rev. 99, 559 (1959).
47. E. Erb, J. L. Motchane, J. Uebbersfeld, C. R. 246, 2121, 3050 (1958).
48. J. Uebbersfeld, J. L. Motchane, E. Erb, J. Phys. Rad. 19, 843 (1958).
49. A. Abragam, W. G. Proctor, C. R. 246, 2253 (1958).
50. A. Abragam, A. Landesman, J. M. Winter, C. R. 247, 1852 (1958).
51. M. Borghini, A. Abragam, C. R. 248, 1803 (1958).
52. Г. Ломкац, ЖЭТФ 38, 635 (1960).
53. M. Abraham, M. A. H. McCousland, F. N. H. Robinson, Phys. Rev. Let. 2, 449 (1959).
54. J. Combrisson, I. Solomon, J. Phys. Rad. 20, 683 (1959).
55. Ш. Ш. Башкиров, К. А. Валиев, ЖЭТФ 25, 678 (1958).
56. Г. Р. Хуцишвили, ЖЭТФ 34, 1653 (1958).
57. Г. Р. Хуцишвили, ЖЭТФ 35, 1031 (1958).
58. G. R. Khutsishvili, Nuovo cimento 11, 186 (1959).
59. К. А. Валиев, Физ. металлов и металловедение 6, 193 (1958).
60. К. А. Валиев, Физ. металлов и металловедение 6, 776 (1958).
61. D. Pines, J. Bardeen, C. P. Slichter, Phys. Rev. 106, 489 (1957).
62. F. M. Pipkin, J. W. Culvahouse, Phys. Rev. 109, 1123 (1958).
63. F. M. Pipkin, Phys. Rev. 112, 935 (1958).

64. C. Kittel, Phys. Rev. **95**, 589 (1954).
 65. Л. Л. Буишвили, Г. Р. Хуцишвили, Тр. Ин-та физ. АН ГрузССР (в печати).
 66. J. Korrington, Phys. Rev. **94**, 1388 (1954).
 67. J. Kaplan, C. Kittel, J. Chem. Phys. **21**, 1429 (1953).
 68. J. H. Van Vleck, Suppl. nuovo cim. **6**, 1081 (1957).
 69. E. A. Deslaye, W. A. Barker, Phys. Rev. **108**, 924 (1957).
 70. C. P. Slichter, Phys. Rev. **99**, 1822 (1955).
 71. A. Abragam, W. G. Proctor, Phys. Rev. **109**, 1441 (1958).
 72. P. BrovETTO, G. Cini, Nuovo cim. **11**, 618 (1954).
 73. W. A. Barker, A. Mencher, Phys. Rev. **98**, 1868 (1955).
 74. W. A. Barker, A. Mencher, Phys. Rev. **102**, 1023 (1956).
 75. P. BrovETTO, S. Ferroni, Nuovo cim. **12**, 90 (1954).
 76. M. J. Klein, Phys. Rev. **98**, 1736 (1956).
 77. Г. Р. Хуцишвили, Тр. Ин-та физ. АН ГрузССР (в печати).
 78. C. D. Jeffries, Phys. Rev. **106**, 164 (1957).
 79. Л. Л. Буишвили, ЖЭТФ **36**, 1926 (1959).
 80. Г. Р. Хуцишвили, ЖЭТФ (в печати).
 81. M. Abraham, R. W. Kedzie, C. D. Jeffries, Phys. Rev. **106**, 165 (1957).
 82. F. M. Pipkin, J. W. Culvahouse, Phys. Rev. **106**, 1102 (1957).
 83. J. W. Culvahouse, F. M. Pipkin, Phys. Rev. **109**, 319 (1958).
 84. M. Odenhal, Chec. J. Phys. **9**, 421 (1959).
 85. G. Feher, Phys. Rev. **114**, 1218 (1959).
 86. G. Feher, Phys. Rev. **103**, 500 (1956).
 87. A. Kastler, C. R. **233**, 1444 (1951).
 88. G. Feher, E. A. Gere, Phys. Rev. **103**, 501 (1956).
 89. A. Abragam, J. Combrisson, C. R. **243**, 576 (1956).
 90. A. Abragam, J. Combrisson, Suppl. nuovo cim. **6**, 1197 (1957).
 91. A. Abragam, C. R. **242**, 1720 (1956).
 92. A. Abragam, J. Combrisson, C. R. **243**, 650 (1956).
 93. R. K. Jen, S. N. Foner, E. L. Cochran, W. A. Bowers, Phys. Rev. **112**, 1169 (1958).
 94. E. Abrahams, Phys. Rev. **107**, 491 (1957).
 95. H. Honig, E. Stupp, Phys. Rev. Let. **1**, 275 (1958).
 96. G. Feher, E. A. Gere, Phys. Rev. **114**, 1245 (1959).
 97. G. Feher, R. C. Fletcher, Bull. Am. Phys. Soc. **1**, 125 (1956).
 98. R. G. Capps, Phys. Rev. Let. **3**, 202 (1959).
-

