

539.18

## СПИНОВАЯ ДИФФУЗИЯ

Г. Р. Хуцишвили

## СОДЕРЖАНИЕ

§ 1. Введение . . . . .	211
§ 2. Ядерная магнитная релаксация без учета спиновой диффузии . . . . .	212
§ 3. Вынужденная динамическая поляризация ядер без учета спиновой диффузии . . . . .	215
§ 4. Диффузия ядерного спина . . . . .	219
§ 5. Ядерная магнитная релаксация с учетом спиновой диффузии . . . . .	225
§ 6. Вынужденная динамическая поляризация ядер с учетом спиновой диффузии . . . . .	237
§ 7. Сравнение теории с опытом . . . . .	240
§ 8. Заключение . . . . .	244
Приложения . . . . .	245
Цитированная литература . . . . .	253

## § 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящей работе мы будем рассматривать магнитную релаксацию и динамическую поляризацию ядер в диамагнитном кристалле с малой концентрацией парамагнитных атомов. Приведем примеры таких образцов:

1) разбавленная парамагнитная соль (например, лантано-магниевого двойного нитрата, в котором малая доля атомов лантана замещена атомами церия или неодима);

2) окись или галогенид непереходного металла с малой концентрацией переходного металла (например,  $Al_2O_3$  с малой примесью  $Cr_2O_3$ );

3) щелочно-галогидный кристалл с  $F$ -центрами;

4) кристалл, содержащий свободные радикалы.

Понятие о диффузии ядерного спина было впервые введено Бломбергом<sup>1</sup>. Им было показано, что спиновая диффузия играет существенную роль для ядерной магнитной релаксации в диамагнитном кристалле с малой концентрацией парамагнитных атомов. Позднее было показано, что спиновая диффузия играет существенную роль также и для динамической поляризации ядер в таком кристалле. В связи с тем, что метод динамической поляризации является на сегодняшний день самым мощным методом поляризации легких ядер, исследование диффузии ядерного спина приобрело большой интерес.

В начале настоящей работы мы приведем обзор теории непосредственной релаксации и динамической поляризации ядер благодаря их диполь-дипольному взаимодействию с магнитными ионами. Затем мы опишем механизм диффузии ядерного спина, после чего приведем теорию магнитной релаксации и динамической поляризации ядер с учетом спиновой диффузии. В конце работы мы проведем сравнение теории с опытом.

## § 2. ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ БЕЗ УЧЕТА СПИНОВОЙ ДИФФУЗИИ

Так как концентрация магнитных ионов в кристалле предполагается достаточно малой, на каждый магнитный ион приходится большое количество ядер \*) (данного типа). В связи с этим среднее расстояние между магнитным ионом и ядром достаточно велико и их диполь-дипольное взаимодействие преобладает над контактным. Кроме того, зеемановская энергия ядерного спина будет значительно больше энергии взаимодействия спинов ядра и магнитного иона.

Обозначим через  $N$  концентрацию магнитных ионов (их число на единицу объема образца), через  $n$  — концентрацию ядер (данного типа); при этом  $n \gg N$ . Обозначим, далее, через  $R$  радиус сферы, приходящейся на один магнитный ион. Имеем

$$\frac{4\pi}{3} R^3 N = 1. \quad (2,1)$$

Через  $S$  и  $I$  обозначим операторы спинов электронной оболочки магнитного иона и ядра. Мы ограничимся рассмотрением случая  $I = 1/2$ , так как почти все эксперименты проводились над протонами или ядрами  $F^{19}$ .

На кристалл наложено сильное внешнее, однородное, постоянное магнитное поле  $H$  (вдоль которого выбираем направление оси  $z$ ). Зеемановские (ларморовские) частоты спинов магнитного иона и ядра даются формулами

$$\omega_e = \gamma_e H, \quad \omega_n = \gamma_n H, \quad (2,2)$$

где  $\gamma_e$  — абсолютная величина гиромагнитного отношения оболочки магнитного иона,  $\gamma_n$  — гиромагнитное отношение ядра.

Для переориентации ядерного спина необходимо, чтобы энергия взаимодействия этого спина с окружением была функцией времени. Другими словами, необходимо, чтобы на ядро действовало переменное во времени локальное магнитное поле; фурье-составляющая этого поля с частотой, равной ларморовской частоте ядра  $\omega_n$ , вызывает переориентацию его спина.

В том случае, когда релаксация ядер обусловлена их взаимодействием с магнитными ионами, различают релаксации I и II типов <sup>2, 3</sup>. В случае релаксации I типа изменение энергии взаимодействия спинов ядра и магнитного иона во времени обусловлено изменением соединяющего их вектора (как по величине, так и по направлению), т. е. движением. В случае релаксации II типа можно пренебречь движением ядра и магнитного иона. Зависимость энергии взаимодействия их спинов от времени будет в этом случае обусловлена релаксацией спина магнитного иона.

В настоящем обзоре мы будем рассматривать только случай релаксации II типа, обусловленной диполь-дипольным взаимодействием спинов ядра и магнитного иона.

Вначале ради простоты исследуем случай  $S = 1/2$  (при этом для краткости вместо оболочки магнитного иона будем иногда говорить об электроне).

Вычислим время релаксации ядерного спина для того случая, когда выполнено условие  $\omega_n \tau_e \gg 1$  (мы следуем работе <sup>2</sup>, см. также <sup>3-5</sup>), где  $\tau_e$  — время спин-решеточной релаксации магнитного иона.

Рассмотрим систему, состоящую из одного электрона и одного ядра. Эта система обладает четырьмя состояниями (см. рис. 1, где изображен

\*) Речь всюду идет не о ядрах магнитных ионов, а о ядрах основной решетки.

случай  $\gamma_n > 0$ ), энергии которых даются формулами

$$E(b') - E(b) = E(a') - E(a) = \hbar\omega_e, \quad E(b') - E(a') = E(b) - E(a) = \hbar\omega_n$$

(в энергетических уровнях учитываем зеемановские энергии электрона и ядра, энергией же спин-спинового взаимодействия пренебрегаем).

Введение такой системы является в некотором смысле условным, так как на каждый магнитный ион приходится много ядер. Далее, введение энергетических уровней  $a, a', b, b'$  имеет смысл только в том случае, когда зеемановская энергия ядра ( $\hbar\omega_n$ ) значительно превышает ширину уровня ( $\hbar/\tau_e$ ), т. е. если  $\omega_n\tau_e \gg 1$ .

При пренебрежении спин-спиновым взаимодействием имеем (если  $\gamma_n > 0$ )

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

где, например,  $(-, +)$  означает состояние с  $S_z = -1/2$ ,  $I_z = +1/2$ .

Диполь-дипольное взаимодействие спинов  $S$  и  $I$  приводит к перемешиванию волновых функций. Так как  $\omega_n \ll \omega_e$ , можно ограничиться учетом перемешивания состояний с одинаковыми  $S_z$  и значениями  $I_z$ , отличающимися на единицу. Применение теории возмущений дает

$$\begin{aligned} a &= (-, +) + \alpha(-, -), & a' &= (+, +) - \alpha(+, -), \\ b &= (-, -) - \alpha^*(-, +), & b' &= (+, -) + \alpha^*(+, +), \end{aligned} \quad (2,3)$$

где

$$\alpha = \frac{3}{4} \frac{g\beta \sin \vartheta \cos \vartheta e^{i\varphi}}{Hr^3}; \quad (2,4)$$

Рис. 1.

$r, \vartheta, \varphi$  — полярные координаты ядра относительно электрона (полярная ось направлена вдоль  $\mathbf{H}$ ),  $g$  представляет собой  $g$ -фактор магнитного иона,  $\beta$  — боровский магнетон ( $g\beta = \hbar\gamma_e$ ). По порядку величины имеем

$$|\alpha| \sim \frac{H_{\text{лок}}}{H} \ll 1,$$

где  $H_{\text{лок}} \approx g\beta/r^3$  — локальное магнитное поле, вызываемое электроном на расстоянии  $r$ .

Взаимодействие электронного спина с решеткой вызывает его переориентации. Это взаимодействие можно описать введением зависящего от времени релаксационного гамильтониана  $\mathcal{H}_{\text{рел}}(t)$ . Матричные элементы этого оператора отличны от нуля лишь при  $\Delta S_z = \pm 1$ ,  $\Delta I_z = 0$ . Вероятность (за единицу времени) переориентации электронного спина, обусловленной возмущением  $\mathcal{H}_{\text{рел}}(t)$ , равна, по определению,  $1/2\tau_e$  (без учета больцмановского множителя). Однако благодаря перемешиванию состояний будут иметь место не только переходы, при которых меняется лишь  $S_z$  (переходы  $a \leftrightarrow a'$ ,  $b \leftrightarrow b'$ ), но также переходы, при которых одновременно с  $S_z$  меняется и  $I_z$  (переходы  $a \leftrightarrow b'$ ,  $a' \leftrightarrow b$  \*).

Легко видеть, что отношение матричного элемента перехода  $a' \leftrightarrow b$ , (flip — flip-переход,  $S_z + I_z$  меняется на  $\pm 2$ ) или  $a \leftrightarrow b'$  (flip — flop-

\*) Взаимодействие электронного спина с решеткой можно представить в виде  $g\beta\mathbf{H}'S$ , где  $\mathbf{H}'$  — эффективное флуктуирующее магнитное поле, вызванное колебаниями решетки. При этом составляющая  $\mathbf{H}'$  вдоль оси  $z$  переходов не вызывает, а величина составляющей  $\mathbf{H}'$ , перпендикулярной оси  $z$ , определяется требованием, чтобы вероятность (за единицу времени) перехода электронного спина под воздействием возмущения  $g\beta\mathbf{H}'S$  равнялась  $1/2\tau_e$ .

переход,  $S_z + I_z$  не меняется) к матричному элементу перехода  $a \leftrightarrow a'$  или  $b \leftrightarrow b'$  равно по модулю  $2|\alpha|$ . Учитывая, что переходы  $a \leftrightarrow a'$  и  $b \leftrightarrow b'$  обуславливают спин-решеточную релаксацию электронного спина с временем релаксации  $\tau_e$ , получим

$$[T_n^{\text{неп}}(r)]^{-1} = \frac{4|\alpha|^2}{\tau_e} = \frac{9}{4} \left( \frac{g\beta}{Hr^3} \right)^2 \frac{\sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta}{\tau_e}, \quad (2,5)$$

где  $T_n^{\text{неп}}(r)$  — время ядерной релаксации, обусловленное взаимодействием спина ядра со спином, находящимся от него на расстоянии  $r$  электрона. Отметим, что  $T_n^{\text{неп}}(r)$  есть продольное время ядерной релаксации, поперечное же время ядерной релаксации не связано с магнитными ионами и определяется диполь-дипольным взаимодействием ядер.

Учтем, далее, следующий факт. Для переориентации ядерного спина не играет роли, чем вызывается переориентация спина магнитного иона. Через  $\tau$  обозначим время корреляции величины  $S_z$ .  $\tau$  приближенно дается формулой

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_e} + \frac{1}{\tau_s}, \quad (2,6)$$

где  $\tau_s$  — время спин-спиновой релаксации магнитного иона.

В том случае, когда спин-спиновая релаксация магнитного иона существенна, надо в (2,5) заменить  $\tau_e$  на  $\tau$ . Получаемый при этом результат справедлив, если  $\omega_n \tau \gg 1$ . Это условие означает, что зеемановская энергия ядра значительно превышает ширину электронных уровней \*) (которая порядка  $\hbar/\tau$ ). Иначе говоря, это условие означает, что вероятность переориентации электронного спина в течение одного ларморовского периода ядерного спина мала.

Более общий расчет, для произвольного значения  $\omega_n \tau$  и произвольного  $S$ , проведен в работе <sup>1</sup> (см. также <sup>3</sup>).

Расчет дает (см. приложение А)

$$[T_n^{\text{неп}}(r)]^{-1} = 3(\gamma_n g \beta)^2 S(S+1) r^{-6} \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta \frac{\tau}{1 + (\omega_n \tau)^2}. \quad (2,7)$$

Примем, что  $\omega_n \tau = \tau \gamma_n H \gg 1$  (это имеет место почти во всех выполненных до сих пор экспериментах). Проведем также усреднение по углу  $\vartheta$  (среднее от  $\sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta$  равно  $2/15$ ). Получаем

$$T_n^{\text{неп}}(r) = \frac{r^6}{C}, \quad (2,8)$$

где

$$C = \frac{2}{5} \frac{(g\beta)^2 S(S+1)}{\tau H^2}. \quad (2,9)$$

Если, в частности,  $S = 1/2$ , то

$$C = \frac{3}{10} \frac{(g\beta)^2}{\tau H^2}. \quad (2,10)$$

Отметим, что  $C/2r^6$  дает вероятность (за единицу времени) релаксационной переориентации спина ядра, расположенного на расстоянии  $r$  от магнитного иона, вызываемой электронной релаксацией и диполь-дипольным взаимодействием.

Величина  $\tau_e$  зависит от температуры и внешнего поля, но не зависит от  $N$ . Напротив, величина  $\tau_s$  не зависит от температуры и поля, но зависит от  $N$ . Порядок величины  $\tau_s$  можно оценить формулой

$$\frac{\hbar}{\tau_s} \sim \frac{\beta^2}{(2R)^3} = \frac{\pi}{6} N \beta^2. \quad (2,11)$$

\*) Речь идет о той части ширины электронного уровня, которая обусловлена так называемым однородным уширением.

Если концентрация магнитных ионов достаточно мала, а температура не слишком низка, имеем  $\tau_e \ll \tau_s$  и  $\tau = \tau_e$ . В обратном предельном случае достаточно высоких концентраций и достаточно низких температур  $\tau_s \ll \tau_e$  и  $\tau = \tau_s$ .

Согласно вышесказанному, в случае  $\tau_s < \tau_e$  релаксация ядер вызывается переменным во времени локальным магнитным полем, причем зависимость локального поля от времени обусловлена спин-спиновой релаксацией магнитных ионов. Поэтому при релаксации ядер их зеемановская энергия будет передаваться системе электронных спинов. Благодаря процессам кросс-релаксации эта энергия будет в конце концов передаваться решетке.

Интересная ситуация должна возникнуть в том случае, когда концентрация магнитных ионов такова, что  $\tau_s < \tau_e$ , но, с другой стороны, теплоемкость системы магнитных ионов меньше теплоемкости системы ядерных спинов\*). В таком случае при магнитной релаксации и магнитном резонансе ядер система электронных спинов будет нагреваться, если только кросс-релаксационные процессы не будут успевать передавать избыточную энергию от электронных спинов к решетке.

Заметим, далее, что формула (2,6) для  $\tau$  справедлива, если  $\hbar \gamma_e H / 2kT$  меньше или порядка единицы. В противном случае надо учесть, что переход «—» → «+» спина магнитного иона затруднен больцмановским множителем, что меняет величину первого члена в (2,6), и что спин-спиновая релаксация магнитных ионов затруднена в связи с тем, что большинство спинов имеет одинаковое направление. Последнее обстоятельство меняет величину второго члена в (2,6).

Время непосредственной ядерной релаксации, даваемое формулой (2,8), зависит от  $r$ . Усредняя  $[T_n^{\text{нел}}(r)]^{-1}$  по  $r$ , можно получить выражение для усредненного времени релаксации, однако получаемый результат не согласуется с опытом. Это видно хотя бы из того, что согласно опыту релаксация суммарного ядерного магнитного момента образца является экспоненциальной, что не получается из вышеприведенного рассмотрения.

Ниже мы увидим, что учет спиновой диффузии совершенно меняет результаты, касающиеся ядерной магнитной релаксации.

### § 3. ВЫНУЖДЕННАЯ ДИНАМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЯДЕР БЕЗ УЧЕТА СПИНОВОЙ ДИФФУЗИИ

Вернемся к рис. 1 и формулам (2,3). Переменное поле частоты  $\omega_e$ , приложенное перпендикулярно основному полю, вызывает переходы  $a \leftrightarrow a'$ ,  $b \leftrightarrow b'$  (обычный электронный парамагнитный резонанс). Однако благодаря перемешиванию волновых функций переменные поля с частотами  $\omega_e + \omega_n$  и  $\omega_e - \omega_n$  также вызывают переходы (запрещенные переходы). Переменное поле с частотой  $\omega_e + \omega_n$  вызывает переходы  $a \leftrightarrow b'$ , а переменное поле с частотой  $\omega_e - \omega_n$  — переходы  $a' \leftrightarrow b$ . Но, как известно, на опыте удобнее фиксировать частоту переменного поля и менять величину основного поля. Тогда имеем:

$$\left. \begin{aligned} \text{при } H = H^* = \frac{\omega}{\gamma_e} \text{ переходы } a \leftrightarrow a', b \leftrightarrow b', \\ \text{при } H = H_+ = H^* \left( 1 + \frac{\gamma_n}{\gamma_e} \right) \text{ переходы } a' \leftrightarrow b \text{ (} H_+ \text{-переходы),} \\ \text{при } H = H_- = H^* \left( 1 - \frac{\gamma_n}{\gamma_e} \right) \text{ переходы } a \leftrightarrow b' \text{ (} H_- \text{-переходы).} \end{aligned} \right\} \quad (3,1)$$

\*) Так как отношение магнитных моментов магнитного иона и ядра порядка  $10^3$ , для выполнения второго условия требуется, чтобы относительная концентрация магнитных ионов была, грубо говоря, меньше  $10^{-6}$ .

Через  $G(H - H^*)$  обозначим функцию, дающую форму линии обычного электронного парамагнитного резонанса, интеграл от которой нормирован на единицу. Вероятность (за единицу времени) перехода электронного спина, вызываемого переменным полем с амплитудой  $2H_1$ , равна (см., например, <sup>3, 4</sup>)

$$w = \frac{\pi}{2} \gamma_e H_1^2 G(H - H^*). \quad (3,2)$$

Вспоминая, что отношение матричного элемента перехода  $a \leftrightarrow b'$  или  $a' \leftrightarrow b$  к матричному элементу перехода  $a \leftrightarrow a'$  или  $b \leftrightarrow b'$  равно  $2|\alpha|$ , для вероятностей (за единицу времени) рассматриваемых запрещенных переходов получим

$$2|\alpha|^2 \pi \gamma_e H_1^2 G(H - H_{\pm}).$$

Но согласно (2,4) и (2,10) (усредняем  $|\alpha|^2$  по  $\vartheta$ )

$$2|\alpha|^2 = \frac{C\tau}{2r^6}.$$

Таким образом, вероятность (за единицу времени) одновременной переориентации спинов электрона и ядра, расположенных друг от друга на расстоянии  $r$ , обусловленной переменным полем, равна  $\Gamma_{\pm}/r^6$ , где <sup>4, 6</sup>

$$\Gamma_{\pm} = \frac{\pi}{2} \gamma_e H_1^2 G(H - H_{\pm}) \tau C. \quad (3,3)$$

Пусть  $H \approx H^*$ , причем амплитуда переменного поля  $H_1$  удовлетворяет условию

$$2w\tau_e = \pi \gamma_e H_1^2 G(H - H^*) \tau_e > 1.$$

В таком случае будет иметь место заметное насыщение обычного электронного парамагнитного резонанса (т. е. переходов  $a \leftrightarrow a'$ ,  $b \leftrightarrow b'$ ). Легко, однако, видеть, что ядра при этом поляризоваться не будут, что связано с равенством вероятностей flip — flop ( $a \leftrightarrow b'$ )- и flip—flip ( $a' \leftrightarrow b$ )-релаксационных переходов <sup>2, 3, 5</sup>. Другими словами, в случае диамагнитного кристалла с малой концентрацией парамагнитных атомов эффект Оверхаузера не имеет места.

Пусть теперь  $H \approx H_+$ . Переменное поле вызывает переходы  $a' \leftrightarrow b$ . Так как заселенность состояния  $b$  больше, будет больше переходов  $b \rightarrow a'$ , чем переходов  $a' \rightarrow b$ . Но переходы  $b \rightarrow a'$  нарушают равновесие электронных спинов с решеткой. Благодаря спин-решеточной релаксации электронный спин вернется из состояния «+» в состояние «-», и этот же электронный спин может далее, под воздействием переменного поля, вызвать переориентацию другого ядерного спина. Таким образом, если время релаксации электронного спина достаточно мало, а время релаксации ядерного спина достаточно велико, будет иметь место односторонняя перекачка ядерных спинов из состояния «-» в состояние «+». Легко видеть, что в предельном случае, если, во-первых, можно пренебречь ядерной релаксацией по сравнению с электронной и если выполнено условие  $\Gamma \gg C^*$  (или  $\pi \gamma_e H_1^2 G(H - H_+) \tau \gg 1$ ), эффективное гиромагнитное отношение ядра будет равно  $\gamma_e$ . Аналогично в случае  $H \approx H_-$  оно будет равно  $-\gamma_e$ . Если  $\hbar \gamma_e H \ll kT$ , получаем, что поляризация ядер возрастает в  $\pm \gamma_e/\gamma_n$  раз <sup>\*\*</sup>).

<sup>\*</sup>) Так как  $\Gamma/r^6$  есть вероятность одновременной переориентации спинов электрона и ядра под воздействием переменного поля, а  $C/2r^6$  — вероятность релаксационной переориентации спина ядра, то условие  $\Gamma \gg C$  есть условие насыщения запрещенного перехода.

<sup>\*\*</sup>) Если  $\gamma_n < 0$ , все вышесказанное остается справедливым; надо только учесть, что в этом случае  $H_+ < H^*$ ,  $H_- > H^*$ .

Рассмотренное явление, заключающееся в поляризации ядер при насыщении запрещенных переходов (возникающих благодаря перемещению волновых функций, вызванному диполь-дипольным взаимодействием спинов оболочки магнитного иона и ядра), было открыто во Франции в 1958 г.<sup>7, 8</sup> (см. также монографии и обзоры<sup>3, 4, 5, 9</sup>).

Были предложены различные названия этого явления: эффект твердого тела (*effet solide*)<sup>3</sup>, двойной эффект (*double effet*)<sup>9</sup>, динамическая поляризация ядер<sup>4</sup> (отметим, однако, что эффект Оверхаузера — тоже один из динамических методов поляризации ядер).

Мы считаем, что рассматриваемое явление удобно назвать вынужденной (или индуцированной) динамической поляризацией ядер. Действительно, при эффекте Оверхаузера поляризация ядер вызывается не непосредственно переменным полем, а релаксацией; при рассматриваемом же эффекте поляризация ядер вызывается непосредственно переменным полем.

Вероятность одновременной переориентации спинов электрона и ядра зависит от расстояния между ними. В работах<sup>4, 6, 9</sup> исследована простая модель, в которой эта вероятность усредняется и рассматривается система, со-

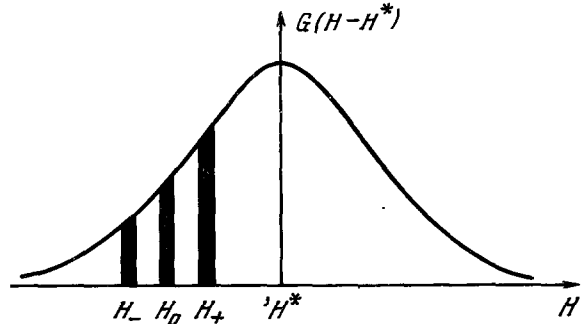


Рис. 2.

стоящая из  $N$  электронных и  $n$  ядерных спинов. Для усиления ядерной поляризации при выполнении условия  $\Gamma \gg C$  получается выражение

$$\varrho = \pm \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \left( 1 + \frac{n\tau_e}{NT_n} \right)^{-1}. \quad (3,4)$$

Вышеприведенные результаты, касающиеся вынужденной динамической поляризации, справедливы в том случае, когда ширина электронного парамагнитного резонанса значительно меньше ядерной ларморовской частоты. Действительно, в этом случае обычный электронный резонанс (переходы  $a \leftrightarrow a'$ ,  $b \leftrightarrow b'$ ),  $H_+$ -переход ( $a' \leftrightarrow b$ ) и  $H_-$ -переход ( $a \leftrightarrow b'$ ) хорошо разрешены. В противном случае, когда ширина электронного резонанса больше или порядка ядерной ларморовской частоты, возникает добавочное усложнение, связанное с тем, что переменное поле одновременно вызывает все три типа переходов. Получаемое при этом выражение для усиления ядерной поляризации зависит от того, является ли уширение электронного резонанса однородным или неоднородным.

Разберем кратко случай неоднородного уширения<sup>3, 4, 6, 9, 10</sup>.

Пусть частота переменного поля фиксирована и равна  $\omega$ . Функция  $G(H - H^*)$  дает форму линии электронного парамагнитного резонанса (при этом интеграл от нее нормирован на единицу).  $H^* = \frac{\omega}{\gamma_e}$  — поле, соответствующее центру парамагнитного резонанса (рис. 2). Через  $H_{1/2}$  обозначим ширину электронного парамагнитного резонанса (полная ширина на полувысоте).

При неоднородном уширении можно принять, что электронная линия состоит из узких спиновых пакетов с шириной  $\delta$ , причем разные спиновые пакеты релаксируют и насыщаются независимо друг от друга. Пусть

выполнены условия

$$\delta \ll H_{1/2}, \quad \delta \ll \frac{\gamma_n}{\gamma_e} H^*.$$

Функция  $G(H - H^*)$  дает распределение резонансных полей по образцу \*) (при фиксированной поданной частоте  $\omega$ ), вызванное распределением локального поля.

Пусть к образцу приложено внешнее поле  $H_0$ . На рис. 2 изображены три пакета, центры которых соответствуют  $H_0$ ,  $H_+$  и  $H_-$ , где (рассматриваем случай  $\gamma_n > 0$ )

$$H_{\pm} = H_0 \pm \frac{\gamma_n}{\gamma_e} H_0.$$

$G(H_0 - H^*) \delta$  дает долю спинов, совершающих переход, соответствующий обычному парамагнитному резонансу.  $G(H_- - H^*) \delta$  дает долю спинов, для которых резонансное поле равно  $H_- = H_0 - \frac{\gamma_n}{\gamma_e} H_0$ . Так как к образцу приложено поле  $H_0$ , эти спины будут испытывать  $H_+$ -переход. Аналогично  $G(H_+ - H^*) \delta$  дает долю спинов, совершающих  $H_-$ -переход. Таким образом, при выполнении условий  $\Gamma \gg C$ ,  $n\tau \ll NT_n$  для коэффициента усиления ядерной поляризации получаем выражение

$$q(H_0) = \frac{\gamma_e}{\gamma_n} [G(H_- - H^*) - G(H_+ - H^*)] \delta. \quad (3,5)$$

Учитывая, что функция  $G(H - H^*)$  симметрична относительно  $H = H^*$ , получаем, что  $q$  обращается в нуль при  $H_0 = H^*$ . Далее, при  $H_0 < H^*$   $q < 0$ , а при  $H_0 > H^*$   $q > 0$ .

Если, в частности, ядерная ларморовская частота значительно меньше ширины электронного резонанса (т. е.  $\frac{\gamma_n}{\gamma_e} H^* \ll H_{1/2}$ ), можно в (3,5) провести разложение по степеням  $H_+ - H_-$ , и получаем

$$q(H_0) = -2\delta H_0 \left( \frac{dG}{dH} \right)_{H_0}. \quad (3,6)$$

Таким образом, в этом предельном случае  $q$  не зависит от  $\gamma_n$ . Далее,  $q$  пропорционально  $dG/dH$ , и поэтому  $q$  максимально для тех значений внешнего поля, при которых наклон кривой электронного резонанса максимален. Наконец, ясно, что эффект перекрытия переходов уменьшает коэффициент усиления  $q$  по сравнению с его значением в отсутствие перекрытия.

В работе <sup>9</sup> подробно проанализированы случаи, когда функция  $G$  имеет гауссову или лоренцеву форму. В этой же работе рассмотрен случай, когда ядерная ларморовская частота порядка  $H_{1/2}$ , а также случай широкой, однородно уширенной линии электронного резонанса.

В работах <sup>11, 12</sup> проведен учет кросс-релаксационных переходов между различными спиновыми пакетами неоднородно уширенной линии. В работе <sup>13</sup> эти результаты сравниваются с экспериментальными данными.

Отметим недавнюю работу <sup>14</sup>, в которой с помощью теории насыщения магнитного резонанса, развитой в работе <sup>15</sup>, проведено рассмотрение вынужденной динамической поляризации в случае широкой, однородно уширенной линии электронного резонанса.

Метод вынужденной динамической поляризации имеет заметные преимущества перед методом Оверхаузера <sup>3, 4, 9</sup>. Наличие механизмов релаксации спина ядра, при которых спин магнитного иона не переориентируется, уменьшает величину максимальной динамической поля-

\*) То есть резонансных значений внешнего поля.



ризации, достижимой при применении метода Оверхаузера. При применении же метода вынужденной динамической поляризации эти процессы несущественны (точнее, их роль можно подавить увеличением микроволновой мощности), если только их вероятности не приближаются к вероятностям чисто электронных релаксационных переходов. Метод вынужденной поляризации не требует применения больших концентраций магнитных центров; наконец, этот метод очень эффективен для поляризации легчайших ядер, что очень важно с точки зрения требований ядерной физики и физики элементарных частиц.

Основываясь на сказанном в начале настоящего раздела, можем заключить, что эффект вынужденной динамической поляризации имеет место (а эффект Оверхаузера отсутствует), если релаксация ядер является диполь-дипольной релаксацией II типа, причем диполь-дипольное взаимодействие ядра с магнитным ионом меняется во времени (благодаря переориентации спина магнитного иона) медленно по сравнению с лармовской прецессией ядра, т. е. если  $\omega_n \tau$  достаточно велико. В противном случае вынужденная динамическая поляризация места не имеет, зато имеет место эффект Оверхаузера.

Так как  $\omega_n$  пропорционально  $H$ , возможны такие системы, которые при малых полях дают эффект Оверхаузера, а при больших полях — эффект вынужденной динамической поляризации.

Вышесказанное можно сформулировать и по-другому<sup>9</sup>. Пусть релаксация ядер является диполь-дипольной релаксацией II типа. Оператор энергии взаимодействия спинов ядра и магнитного иона можно представить в виде суммы статической и флуктуирующей частей.

Если в этой сумме значительно превалирует статическая часть, то, согласно сказанному в начале настоящего параграфа, эффект Оверхаузера не будет иметь место. С другой стороны, статическая часть диполь-дипольного взаимодействия вызывает перемешивание состояний с разными  $I_z$ , и поэтому переменное поле с частотой  $\omega_e \pm \omega_n$  вызывает вынужденную динамическую поляризацию ядер.

Если же статическая часть взаимодействия пренебрежимо мала по сравнению с флуктуирующей частью, то можно также пренебречь эффектом перемешивания состояний, и поэтому эффект вынужденной динамической поляризации не будет иметь место (другими словами, переменное поле с частотой  $\omega_e \pm \omega_n$  не вызывает переходов). Переменное же поле с частотой  $\omega_e$  вызывает переориентацию электронных спинов, что в свою очередь, благодаря флуктуирующей части диполь-дипольного взаимодействия, приводит к поляризации ядер, т. е. имеет место эффект Оверхаузера.

Отметим в заключение, что все результаты, касающиеся вынужденной динамической поляризации, приведенные в настоящем параграфе, справедливы лишь в том случае, когда ядерная зеемановская частота значительно превышает ширину электронного парамагнитного резонанса, обусловленную однородным уширением, т. е. если  $\omega_n \tau$  достаточно велико (действительно, только в этом случае имеет смысл вводить уровни  $a, a', b, b'$ ).

#### § 4. ДИФФУЗИЯ ЯДЕРНОГО СПИНА

Мы видели, что вероятности переориентации спина ядра, вызываемые релаксацией ( $C/2r^6$ ) или переменным полем ( $\Gamma/r^6$ ), зависят от расстояния от ядра до магнитного иона  $r$ . Поэтому как при релаксации, так и при вынужденной динамической поляризации составляющая ядерной намагниченности по оси  $z$  (которую мы обозначим через  $M$ ) будет

функцией положения. При наличии механизма, дающего возможность переноса ядерной намагниченности (т. е. избытка спина), будет иметь место диффузия величины  $M$ .

Такой механизм обеспечивается flip — flop-переходами соседних ядер, обусловленными их диполь-дипольным взаимодействием. Важен тот факт, что при flip — flop-переходе соседних ядер суммарная зеемановская энергия их спинов не меняется, и поэтому этот процесс идет без участия решетки.

Вопрос о диффузии ядерного спина был подробно рассмотрен Бломбергом<sup>1</sup>. Отметим, что ядра при спиновой диффузии не передвигаются, диффундирует лишь избыток проекции спина ядра.

В случае ядерного спина, равного половине (в настоящем обзоре мы только этот случай и рассматриваем), всегда можно ввести понятие о спиновой температуре  $T_s$ . В рассматриваемых нами задачах  $T_s$  будет функцией положения, и вместо диффузии ядерной намагниченности можно говорить о диффузии ядерной спиновой температуры.

Спиновая диффузия играет очень важную роль при релаксации и вынужденной динамической поляризации ядер в диамагнитном кристалле с малой концентрацией парамагнитных ионов.

Рассмотрим сначала явление релаксации. Пусть в начальный момент времени  $t = 0$  на образец наложено внешнее постоянное поле  $H^*$ ). Тогда при  $t = 0$  спиновая температура бесконечна, т. е. в образце имеется одинаковое число ядерных спинов, направленных вдоль и против внешнего поля. Так как время непосредственной релаксации ядра (вызываемой магнитным ионом) пропорционально шестой степени расстояния от магнитного иона, ядра, расположенные вблизи парамагнитных ионов, быстро придут в равновесие с решеткой. С этим связано появление градиента спиновой температуры (вблизи парамагнитных ионов  $T_s$  равно температуре решетки, вдали от ионов  $T_s$  бесконечно). Наличие градиента  $T_s$  вызовет диффузию антипараллельных внешнему полю ядерных спинов к парамагнитным ионам (в случае  $\gamma_n > 0$ ). Подойдя близко к магнитным ионам, часть ядерных спинов, направленных противоположно полю, изменит свое направление на обратное. Таким образом, благодаря непосредственной релаксации и диффузии система ядерных спинов придет в равновесие с решеткой.

Аналогично обстоит дело и в случае вынужденной динамической поляризации. Вероятность переориентации ядра, вызываемой переменным полем, обратно пропорциональна шестой степени расстояния от магнитного иона. Поэтому ядра, расположенные вблизи магнитных ионов, поляризуются очень быстро после наложения на образец микроволнового поля. Благодаря возникающему при этом градиенту спиновой температуры эта поляризация распространится и к далеким ядрам.

Для построения математической теории спиновой диффузии рассмотрим сначала одномерную модель. Пусть имеем линейную цепочку спинов, причем расстояние между соседними спинами равно  $a$ . Через  $W$  обозначим вероятность (за единицу времени) flip — flop-перехода соседней пары противоположно направленных ядерных спинов.

Направим ось  $x$  вдоль цепочки и обозначим через  $P_{\pm}(x)$  вероятность того, что в точке  $x$  спин направлен вверх (вниз). Введем, далее, величину

$$p(x) = P_+(x) - P_-(x). \quad (4,1)$$

<sup>\*</sup>) Либо при  $t < 0$  на образец были наложены поле  $H$  и полностью насыщающее ядерный резонанс переменное поле. В момент времени  $t = 0$  переменное поле выключается.

$z$ -составляющую намагниченности  $M$  можно выразить через  $p$ :

$$M = \frac{1}{2} n \hbar \gamma_n p. \quad (4,2)$$

Вводя спиновую температуру  $T_s$ , имеем

$$\frac{P_+}{P_-} = \exp \left( \frac{\hbar \omega_n}{k T_s} \right), \quad p = \tanh \frac{\hbar \omega_n}{2 k T_s}. \quad (4,3)$$

Рассмотрим три ядерных спина, расположенных в точках  $x-a$ ,  $x$  и  $x+a$ . Для процесса перехода ядер, расположенных в точках  $x$  и  $x+a$ , из состояния с проекциями спинов  $(-1/2, +1/2)$  в состояние с проекциями  $(+1/2, -1/2)$  легко получить

$$\frac{\partial P_+(x)}{\partial t} = -\frac{\partial P_-(x)}{\partial t} = W P_+(x+a) P_-(x).$$

Рассматривая, далее, все возможные переходы с участием ядерного спина, расположенного в точке  $x$ , и ограничиваясь при этом взаимодействием ближайших соседей, получаем

$$\frac{\partial p(x)}{\partial t} = 2W \{P_-(x) [P_+(x+a) + P_+(x-a)] - P_+(x) [P_-(x+a) + P_-(x-a)]\}.$$

Это уравнение легко преобразовать к виду

$$\frac{\partial p(x)}{\partial t} = W [p(x+a) + p(x-a) - 2p(x)]. \quad (4,4)$$

Предполагая, что  $p(x)$  (а поэтому и спиновая температура) слабо меняется на расстоянии порядка  $a$ , можно разложить  $p(x \pm a)$  по степеням  $a$ . Таким образом, имеем, переходя от  $p$  к  $M$ ,

$$\frac{\partial M}{\partial t} = W a^2 \frac{\partial^2 M}{\partial x^2}.$$

Учет взаимодействия спина со всеми спинами приводит в случае линейной цепочки к уравнению

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \frac{1}{2} \sum_n' W(na) (na)^2 \frac{\partial^2 M}{\partial x^2}, \quad (4,5)$$

где  $W(na)$  — вероятность flip—flop-перехода пары тождественных ядер, расположенных на расстоянии  $na$  друг от друга; суммирование имеет место по всем целым (положительным и отрицательным) значениям  $n$ ; штрих означает, что в сумме опущен член с  $n=0$ .

В трехмерном случае получаем, что диффузия  $M(r, t)$  описывается уравнением

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D \Delta M, \quad (4,6)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии ядерного спина.

Аналогично случаю одномерной цепочки, в трехмерном случае для справедливости (4,6) необходимо, чтобы относительное изменение  $M$  на расстоянии  $a$  было значительно меньше единицы. С другой стороны, применимость (4,6) не накладывает никаких ограничений на степень поляризации ядер.

На самом деле,  $D$  является симметричным тензором второго ранга, составляющие которого зависят от углов, составляемых внешним полем с осями кристалла. Но в случае кубического монокристалла, а также в случае поликристаллического образца или порошка произвольной кристаллической системы  $D$  сводится к скаляру. Мы в дальнейшем ограничимся рассмотрением случая кубического кристалла.

Если ограничиться учетом flip — flop-переходов ближайших соседей, будем иметь

$$D \approx W a^2, \quad (4,7)$$

где  $W$  — вероятность (за единицу времени) flip — flop-перехода пары ближайших тождественных ядер,  $a$  — расстояние между ними.

Мы в дальнейшем будем пользоваться оценкой  $W$ , которая получена для кубического кристалла в результате усреднения по направлениям (см. приложение В):

$$W \approx \frac{1}{30T_2}, \quad D \approx \frac{a^2}{30T_2}, \quad (4,8)$$

где  $T_2$  — поперечное время ядерной релаксации \*).

Обычно в твердом теле  $T_2 \approx 10^{-5}$  сек,  $a = (2 \div 3) \cdot 10^{-8}$  см. Это дает  $D \approx (1 \div 3) \cdot 10^{-12}$  см<sup>2</sup> сек<sup>-1</sup>. Для сравнения укажем, что для молекул воды  $D \approx 10^{-5}$  см<sup>2</sup> сек<sup>-1</sup>. Таким образом, коэффициент диффузии ядерного спина чрезвычайно мал.

Время, требуемое для переноса значения  $M$  на расстояние  $r$ , порядка  $r^2/D$ . Для макроскопических значений  $r$  получаются астрономические времена. Для  $r = 10^{-6}$  см, однако, это время порядка одной секунды.

Легко провести расчет коэффициента спиновой диффузии для кубического монокристалла с учетом эффектов анизотропии и того факта, что flip — flop-переходы имеют место не только для ближайших тождественных соседей. Считая, что положение каждого ядра является центром симметрии решетки, легко обобщить (4,7) (см. работы <sup>16, 17</sup>):

$$D = \frac{1}{6} \sum_j' W_{ij} r_{ij}^2, \quad (4,9)$$

где  $W_{ij}$  — вероятность (за единицу времени) flip — flop-перехода пары тождественных ядер ( $i, j$ ),  $r_{ij}$  — расстояние между ними \*\*). Суммирование имеет место по всем ядрам  $j$ , тождественным с ядром  $i$  (штрих означает, что при суммировании опущен член  $j = i$ ), причем сумма не зависит от положения ядра  $i$ . Отметим, что (4,9) дает коэффициент диффузии ядер типа  $i$ .

Вычисляя  $W_{ij}$  (см. приложение В), получаем

$$D = \frac{1}{48 \sqrt{2}} \hbar^2 \gamma_n^4 T_2 \sum_j' r_{ij}^4 (1 - 3 \cos^2 \vartheta_{ij})^2, \quad (4,10)$$

где  $\vartheta_{ij}$  — угол с внешним полем, составляемый вектором  $\mathbf{r}_{ij}$ , соединяющим ядра  $i$  и  $j$ .

Это выражение можно преобразовать к виду (см. приложение Б)

$$D = \lambda \frac{\sqrt{\pi}}{96} \hbar^2 \gamma_n^4 S^{-1/2} \sum_j' r_{ij}^4 (1 - 3 \cos^2 \vartheta_{ij})^2, \quad (4,11)$$

где  $S$  — второй момент линии ядерного резонанса ядер типа  $i$  \*\*\*) (т. е. среднее квадрата отклонения ядерной резонансной частоты от резонансной частоты во внешнем поле), обусловленный диполь-дипольным взаимо-

\*) Оценка  $D \approx \frac{a^2}{30T_2}$  применяется в большинстве работ со спиновой диффузией.

Однако, по нашему мнению, эта оценка дает примерно в  $2 \div 2,5$  раза заниженное значение  $D$  (см. приложение Г).

\*\*) В работе <sup>16</sup> приводится формула (4,9), но без множителя  $1/6$ .

\*\*\*) Ширина ядерного резонанса  $\Delta H$  порядка  $\gamma^{-1} S^{1/2}$ .

действием с соседними ядрами;  $\lambda$  — постоянная порядка единицы \*); при этом в случае линии резонанса с гауссовой формой  $\lambda = 1$  \*\*).

Величина  $S$  дается формулой, выведенной Ван-Флеком<sup>18</sup> (см. приложение Б, формула (Б,1)), которая состоит из двух членов; первый член обусловлен тождественными, а второй — нетождественными ядрами (обладающими спинами).

В случае решетки, в которой все ядра, обладающие спинами, тождественны (например, в случае  $\text{CaF}_2$  спином обладают только ядра  $F^{19}$ , причем они расположены по узлам простой кубической решетки), в  $S$  остается только первый член и получаем

$$D \propto \frac{\sum_j' r_{ij}^{-4} (1 - 3 \cos^2 \vartheta_{ij})^2}{\left[ \sum_j' r_{ij}^{-6} (1 - 3 \cos^2 \vartheta_{ij})^2 \right]^{1/2}}. \quad (4,12)$$

Подробный анализ этой формулы показывает, что зависимости числителя и знаменателя от ориентации кристалла относительно направления внешнего поля отличаются не сильно, и поэтому анизотропия  $D$  будет в этом случае сравнительно малой (см. подробнее приложение Г).

В случае решетки с ядерными спинами двух сортов (например, щелочно-галогидный кристалл) величина  $S$  для ядер типа  $i$  содержит два члена, причем член, вызванный спинами другого сорта, преобладает (так как спины другого сорта являются ближайшими соседями). Зависимости числителя и знаменателя в (4,11) от ориентации кристалла будут заметно отличаться друг от друга, и поэтому анизотропия коэффициента спиновой диффузии будет значительно сильнее, чем в случае решетки с тождественными спинами.

Выше мы считали, что  $W$ , а поэтому и  $D$  постоянны (т. е. мы предполагали, что  $D$  не зависит от положения точки в кристалле). Однако на самом деле  $D$  является функцией расстояния  $r$  от ближайшего магнитного иона, при этом при малом  $r$   $D(r)$  убывает с убыванием  $r$ <sup>1, 19</sup>. Это связано с тем, что зеемановские частоты ядер, расположенных вблизи магнитных ионов, существенно отличаются друг от друга (благодаря магнитному полю, вызываемому ионом). Это затрудняет flip — flop-переходы соседних ядер, так как при таком переходе не будет сохраняться суммарная зеемановская энергия спинов. Можно сказать, что вблизи каждого магнитного иона имеется диффузионный барьер, внутри которого диффузия ядерного спина сильно затруднена.

Мы будем в будущем пользоваться моделью прямоугольной ямы для функции  $D(r)$ :

$$D(r) = \begin{cases} 0 & \text{при } r < \delta, \\ \text{const} = D & \text{при } r > \delta. \end{cases} \quad (4,13)$$

Остается оценить радиус диффузионного барьера  $\delta$ .

Магнитное поле, вызываемое магнитным ионом на расстоянии  $r$ , порядка  $\hbar \gamma_e / r^3$ . Разность этих полей в точках, занятых соседними ядрами (расположенными вдоль радиуса), порядка  $\hbar \gamma_e a / r^4$  \*\*\*). Ширина ядерного магнитного резонанса порядка магнитного поля, вызываемого ядром на соседнем ядре, т. е. порядка  $\hbar \gamma_n / a^3$ .

\*) В случае линии резонанса с негауссовой формой  $\lambda$  зависит от ориентации кристалла относительно внешнего поля.

\*\*) В работе<sup>17</sup> утверждается, что в случае линии резонанса с гауссовой формой  $\lambda = = 3/\sqrt{2}\pi$ .

\*\*\*). Ввиду грубости проводимых ниже оценок пренебрегаем множителем 3, возникающим при дифференцировании.

Можно ввести расстояние от магнитного иона, на котором поле, вызываемое магнитным ионом, порядка ширины ядерного магнитного резонанса. Это расстояние порядка  $(\gamma_e/\gamma_n)^{1/3}a$ . Ядра, расположенные в сфере с таким радиусом и с центром в магнитном ионе, имеют сильно смещенные зеемановские частоты (смещение зеемановской частоты превышает ширину ядерного магнитного резонанса). Поэтому эти ядра не участвуют в ядерном магнитном резонансе.

Можно также ввести расстояние от магнитного иона, на котором разность зеемановских частот соседних ядер (расположенных вдоль радиуса) порядка ширины ядерного магнитного резонанса. Это расстояние порядка  $(\gamma_e/\gamma_n)^{1/4}a$ . Для ядер, расположенных в сфере с таким радиусом и с центром в магнитном ионе, flip — flop-переходы, а поэтому и диффузия сильно затруднены.

Ввиду приближенности нашего рассмотрения мы не будем различать две вышеприведенные длины. Итак, примем  $\delta \sim (\gamma_e/\gamma_n)^\alpha a$ , где  $\alpha = 1/4 \div 1/3$ . В дальнейшем при численных оценках будем пользоваться средним геометрическим двух введенных длин, т. е. примем, что  $\alpha = 2/24$ . Отметим, что для электрона и протона  $\gamma_e/\gamma_n = 660$  и  $\delta = 6,62a$  \*).

Все сказанное относительно  $\delta$  справедливо, если  $\tau > T_2$ . Действительно, в этом случае на ядро действует статическое магнитное поле, вызванное магнитным ионом (так как в течение времени порядка  $T_2$  направление спина ядра не меняется). Если же  $\tau < T_2$ , это поле усредняется и в вышеприведенных выражениях надо заменить  $\gamma_e$  на  $\gamma_e \frac{\hbar \gamma_e H}{2kT}$  (если  $\hbar \gamma_e H < 2kT$ ). Итак \*\*),

$$\delta \sim \left( \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \right)^\alpha a \quad \text{при } \tau > T_2 \text{ или } \hbar \gamma_e H > 2kT, \quad (4,14a)$$

$$\delta \sim \left( \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \frac{\hbar \gamma_e H}{2kT} \right)^\alpha a \quad \text{при } \tau < T_2 \text{ и } \hbar \gamma_e H < 2kT \text{ ***).} \quad (4,14б)$$

Если учесть, что ширина ядерного резонанса  $\Delta H \sim \frac{\hbar \gamma_n}{a^3}$ , для зависимости  $\delta$  от ширины получим

$$\delta \propto (\Delta H)^{-\alpha}. \quad (4,15)$$

На самом деле  $D(r)$  является плавной функцией  $r$ . Вид этой зависимости можно определить, если воспользоваться теорией кросс-релаксации. Легко видеть, что в формулу (4,9) надо подставить для вероятности  $W_{ij}$  выражение, отличающееся от формулы (В,2) экспоненциальным множителем, учитывающим разницу зеемановских частот ядер  $i$  и  $j$ .

\*) На самом деле, когда речь идет о функции  $D(r)$ , более точным является применение значения  $\alpha = 1/4$ . В случае же функции  $A(r)$  (см. § 5, п. 9) более точным является применение значения  $\alpha = 1/3$ .

\*\*) Отметим, что почти всюду, где мы будем говорить «больше» или «меньше», мы на самом деле, подразумеваем «значительно больше» и соответственно «значительно меньше».

\*\*\*) Вышеприведенные рассуждения относятся к случаю  $S = 1/2$ . В общем случае имеем

$$\delta \sim \left( 2S \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \right)^\alpha a \quad \text{при } \tau > T_2,$$

$$\delta \sim \left( 2S \frac{\gamma_e}{\gamma_n} B_s \left( \frac{S \hbar \gamma_e H}{kT} \right) \right)^\alpha a \quad \text{при } \tau < T_2$$

( $B_s$  — функция Бриллюэна). Если  $\tau < T_2$  и  $S \hbar \gamma_e H < kT$ , получаем

$$\delta \sim \left[ \frac{2}{3} S(S+1) \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \frac{\hbar \gamma_e H}{kT} \right]^\alpha a.$$

Если же ограничиться учетом flip — flop-переходов ближайших соседей, обобщение формулы (4,7) дает выражение для  $D(r)$ , пропорциональное  $\exp(-\frac{\text{const}}{r^8})$ . Однако при таком виде  $D(r)$  уравнение, описывающее диффузию ядерного спина, можно решить только численными методами. Поэтому мы будем пользоваться моделью прямоугольной ямы для функции  $D(r)$ .

Мы пренебрегаем также зависимостью радиуса диффузионного барьера  $\delta$  от угла  $\vartheta$ , составляемого с внешним полем вектором, соединяющим магнитный ион и ядро (см. § 5, п. 8).

Концентрацию магнитных ионов предполагаем настолько малой (критерий см. ниже), что кристалл можно рассматривать как состоящий из отдельных систем, каждая из которых представляет собой магнитный ион, окруженный большим количеством ядерных спинов. При этом каждую такую систему можно считать сферой радиуса  $R$ , даваемого формулой (2,4).

Обозначим через  $\mathfrak{M}$  суммарную  $z$ -составляющую ядерного магнитного момента сферы, приходящейся на один магнитный ион:

$$\mathfrak{M} = \int M dV, \quad (4,16)$$

где интегрирование проводится по объему шара радиуса  $R$  и с центром в магнитном ионе (суммарная  $z$ -составляющая ядерного момента всего образца равна  $NV\mathfrak{M}$ , где  $V$  — объем образца).

Как было указано выше, ядра, расположенные в сфере радиуса  $\delta$ , не участвуют в ядерном магнитном резонансе. Поэтому измеряемая на опыте величина  $\mathfrak{M}_{\text{эксп}}$  отличается от выражения (4,16) тем, что при интегрировании исключается сфера радиуса  $\delta$ . Однако разница между  $\mathfrak{M}$  и  $\mathfrak{M}_{\text{эксп}}$  пренебрежима, если  $\delta \ll R$  \*). Последнее же условие всегда выполнено, если концентрация магнитных ионов не слишком велика.

## § 5. ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ С УЧЕТОМ СПИНОВОЙ ДИФфуЗИИ

1. Перейдем теперь к рассмотрению ядерной магнитной релаксации. Будем при этом следовать нашим работам<sup>20-22</sup>.  $z$ -составляющая ядерной намагниченности  $M(r, t)$  удовлетворяет уравнению<sup>1</sup>

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D \Delta M - 2AM - C \sum_m |\mathbf{r} - \mathbf{r}_m|^{-6} (M - M_0). \quad (5,1)$$

В этом уравнении  $M_0$  — равновесное значение  $M$ ,  $A$  — вероятность (за единицу времени) переориентации спина ядра под воздействием радиочастотного поля, насыщающего ядерный резонанс,  $\mathbf{r}_m$  — радиус-вектор  $m$ -го парамагнитного иона. Первый член в правой части (5,1) описывает изменение (во времени)  $M$ , вызванное диффузией; второй и третий члены дают изменения  $M$ , вызываемые насыщающим полем и соответственно релаксацией. Далее, имеем

$$M_0 = n \frac{(h\gamma_n)^2 H}{4kT}, \quad (5,2)$$

$$A(H) = \frac{\pi}{2} \gamma_n h^2 g \left( H - \frac{\omega}{\gamma_n} \right), \quad (5,3)$$

\*) Легко получить  $\mathfrak{M}_{\text{эксп}} = \mathfrak{M} - \mathfrak{M}_0 \left( \frac{\delta}{R} \right)^3$ .

где  $2h_1$  — амплитуда,  $\omega$  — частота радиочастотного поля, насыщающего ядерный резонанс,  $g(H - \omega/\gamma_n)$  — функция, дающая форму линии ядерного резонанса, интеграл от которой нормирован на единицу. В частности, при точном резонансе (учитываем, что  $\pi g(0) = T_2 \gamma_n$ )

$$A = \frac{1}{2} \gamma_n^2 h_1^2 T_2. \quad (5,3a)$$

В (5,1) предполагается, что ядерная релаксация обусловлена исключительно рассматриваемыми магнитными ионами. Если еще имеет место магнитная релаксация ядер, не связанная с магнитными ионами (так называемая посторонняя релаксация), с парциальным временем релаксации  $T_d$ , нужно к правой стороне (5,1) добавить член  $(M_0 - M)/T_d$ .

Отметим, что в наиболее общем случае, когда имеем образец некубической симметрии и учитываем пространственную зависимость коэффициента диффузии, обусловленную диффузионным барьером, первый член правой части формулы (5,1) заменяется выражением

$$\sum_{\alpha, \beta=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left( D_{\alpha\beta} \frac{\partial M}{\partial x_\beta} \right).$$

Недавно Буишвили и Зубарев<sup>23</sup> дали квантостатистический вывод уравнения (5,1), пользуясь методом статистического оператора для неравновесной системы, развитым в работе<sup>24</sup>. Эти результаты приводятся в приложении Д.

2. Нашей целью является определение закона релаксации суммарного ядерного магнитного момента (точнее, суммарной  $z$ -составляющей момента) образца.

Рассмотрим стационарный случай в отсутствие насыщающего переменного поля. Учтем, что концентрация магнитных ионов мала, и учтем также быстрое уменьшение вероятности релаксации ядра с ростом расстояния от магнитного иона; можем заключить, что каждое ядро испытывает заметную релаксацию только от ближайшего магнитного иона, и поэтому в сумме по  $m$  ограничимся одним членом (о правомочности этого рассмотрения см. п. 7 настоящего параграфа). Другими словами, мы рассматриваем систему, состоящую из одного магнитного иона, окруженного большим количеством ядер. Выбирая начало координат в центре магнитного иона, получаем

$$\Delta M - \beta r^{-6} (M - M_0) = 0, \quad (5,4)$$

где

$$\beta = \frac{C}{D}. \quad (5,5)$$

Общее решение уравнения (5,4), обладающее центральной симметрией, имеет вид

$$M(r) = M_0 - M_0 r^{-1/2} \left[ A I_{-1/4} \left( \frac{\beta^{1/2}}{2r^2} \right) - B I_{1/4} \left( \frac{\beta^{1/2}}{2r^2} \right) \right]; \quad (5,6)$$

$A, B$  — постоянные интегрирования,  $I_p(x)$  дается формулой

$$I_p(x) = i^{-p} J_p(ix), \quad (5,7)$$

где  $J_p(x)$  — бесселева функция.



Используя известное выражение функции  $I_p(x)$  при малых значениях аргумента \*), легко получить асимптотический вид (5,6) при  $r \gg \beta^{1/4}$  (разложение проводится по степеням величины  $\beta/r^4$ ):

$$M(r) = M_0 - M_0 \frac{4\Gamma\left(\frac{5}{4}\right)A}{\pi\beta^{1/8}} \left[ \left(1 - \frac{B}{A} \frac{b}{r}\right) + \frac{\beta}{12r^4} \left(1 - \frac{3B}{5A} \frac{b}{r}\right) \right], \quad (5,8)$$

где  $b$  — величина размерности длины:

$$b = \frac{\pi\beta^{1/4}}{2^{5/2} \left[ \Gamma\left(\frac{5}{4}\right) \right]^2} = 0,68 \left( \frac{C}{D} \right)^{1/4}. \quad (5,9)$$

Введем величину  $F$  (размерности длины) формулой

$$\frac{F}{b} = \frac{B}{A}. \quad (5,10)$$

Пренебрегая в (5,8) членом, пропорциональным  $\left(\frac{b}{r}\right)^5$ , получаем

$$M(r) = M_0 \left\{ \left[ 1 - \frac{4\Gamma\left(\frac{5}{4}\right)A}{\pi\beta^{1/8}} \right] + \frac{4\Gamma\left(\frac{5}{4}\right)A}{\pi\beta^{1/8}} \left[ \frac{F}{r} - \frac{\beta}{12r^4} \right] \right\}. \quad (5,11)$$

Решение  $M(r)$  содержит две постоянные:  $A$  и  $F$ . Для стационарности задачи необходимо, чтобы при больших  $r$   $M$  искусственно поддерживалось постоянным, причем не равным  $M_0$  (если в рассматриваемой стационарной задаче потребовать, чтобы  $M$  при больших  $r$  равнялось  $M_0$ , автоматически получится, что  $M$  равно  $M_0$  для всех  $r$ ). Это граничное условие при больших  $r$  дает возможность определить постоянную  $A$ . Ниже мы увидим, что постоянная  $A$  выпадает из выражения для времени релаксации суммарной  $z$ -составляющей ядерного магнитного момента образца (другими словами, время релаксации суммарного момента не зависит от граничного условия при больших  $r$ ).

Для определения же постоянной  $F$  требуется на точное решение, т. е. выражение (5,6), наложить соответствующее граничное условие при малых  $r$  (см. ниже).

В частности, если  $M(\infty) = 0$ , (5,11) дает  $A = \frac{\pi\beta^{1/8}}{4\Gamma(5/4)}$ , далее, имеем

$$M(r) = M_0 \left( \frac{F}{r} - \frac{\beta}{12r^4} \right). \quad (5,12)$$

Если в (5,11) пренебречь членом, пропорциональным  $\left(\frac{b}{r}\right)^4$ , получаем

$$M(r) = M_0 \left[ 1 - \frac{4\Gamma\left(\frac{5}{4}\right)A}{\pi\beta^{1/8}} \left( 1 - \frac{F}{r} \right) \right]. \quad (5,13)$$

\*) При  $x \ll 1$

при  $x \gg 1$

$$I_p(x) = \frac{x^p}{2^p \Gamma(p+1)} \left[ 1 + \frac{x^2}{4(p+1)} \right],$$

$$I_p(x) = \frac{e^x}{\sqrt{2\pi x}} \left[ 1 - \frac{4p^2 - 1}{8x} \right].$$

В частности, если  $M(\infty) = 0$ , (5,13) дает \*)

$$M(r) = M_0 \frac{F}{r}. \quad (5,14)$$

В дальнейшем при расчете потока ядерного момента и магнитного момента сферы, приходящегося на один магнитный ион, будем пользоваться формулой (5,13). Для справедливости нашего рассмотрения требуется выполнение условий

$$b \sim \beta^{1/4} \ll R, \quad F \ll R. \quad (5,15)$$

Первое из этих условий требуется для того, чтобы формула (5,13) была применима в большей части объема сферы радиуса  $R$  и с центром в магнитном ионе. Второе же условие требуется для того, чтобы было выполнено неравенство

$$|M(R) - M(\infty)| \ll M_0;$$

только в этом случае можно считать, что на каждое ядро действует лишь ближайший магнитный ион.

3. Согласно (5,13) поток ядерного магнитного момента \*\*) через сферу радиуса  $r$  равен (при  $r \gg \beta^{1/4}$ )

$$D \cdot 4\pi r^2 |\text{grad } M| = 4\pi D F M_0 \frac{4\Gamma\left(\frac{5}{4}\right) A}{\pi \beta^{1/8}}.$$

Для суммарного ядерного момента сферы радиуса  $R$  и с центром в магнитном ионе (5,13) дает

$$\mathfrak{M} = \frac{4\pi}{3} R^3 M_0 \left[ 1 - \frac{4\Gamma\left(\frac{5}{4}\right) A}{\pi \beta^{1/8}} \right] + 2\pi F R^2 M_0 \frac{4\Gamma\left(\frac{5}{4}\right) A}{\pi \beta^{1/8}}.$$

Учитывая, что равновесное значение  $\mathfrak{M}$  равно

$$\mathfrak{M}_0 = \frac{4\pi}{3} R^3 M_0,$$

получаем

$$\mathfrak{M}_0 - \mathfrak{M} = \frac{M_0}{N} \frac{4\Gamma\left(\frac{5}{4}\right) A}{\pi \beta^{1/8}} \left( 1 - \frac{3F}{2R} \right).$$

Таким образом, поток ядерного момента через сферу радиуса  $R$  можно выразить следующим образом:

$$\frac{4\pi N D F}{1 - \frac{3F}{2R}} (\mathfrak{M}_0 - \mathfrak{M}).$$

Пренебрегая величиной  $3F/2R$  по сравнению с единицей, получаем окончательно для потока следующее выражение:

$$4\pi N D F (\mathfrak{M}_0 - \mathfrak{M}). \quad (5,16)$$

\*) Физически разумнее применять граничное условие не при  $r = \infty$ , а при  $r = R$ , так как на каждый магнитный ион приходится сфера с радиусом  $R$ . Если потребовать, чтобы  $M(R) = M_1 \neq M_0$ , (5,13) дает

$$M(r) = \left( 1 - \frac{F}{R} \right)^{-1} \left[ \left( M_1 - M_0 \frac{F}{R} \right) + (M_0 - M_1) \frac{F}{r} \right].$$

\*\*) Всюду ниже под ядерным магнитным моментом (поток ядерного магнитного момента, суммарный ядерный магнитный момент сферы с радиусом  $R$  или образца) мы будем понимать  $z$ -составляющую ядерного магнитного момента.

В стационарном случае поток ядерного момента через сферу радиуса  $R$  равен суммарному ядерному моменту, «испускаемому» магнитным ионом в одну секунду. При этом стационарность обеспечивается условиями на больших расстояниях от иона, где имеется сток ядерного момента, если  $M(R) < M_0$ . (Если  $M(R) > M_0$ , магнитный ион «поглощает» ядерный момент, а на больших расстояниях имеется источник момента.)

В нестационарной задаче о релаксации (восстановлении) ядерного магнитного момента после выключения насыщающего переменного поля (или после включения постоянного поля  $H$  в отсутствие насыщающего поля) дело обстоит совершенно по-другому. Никаких стоков или источников ядерного момента на больших расстояниях от ионов нет. В нестационарной задаче (5,16) дается суммарный ядерный магнитный момент, «испускаемый» магнитным ионом в 1 сек. Но эта же величина будет равна изменению суммарного ядерного момента  $\mathfrak{M}$  сферы радиуса  $R$  за одну секунду благодаря релаксации.

Итак, мы видим что из (5,1) следует

$$\frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial t} = \frac{1}{T_n} (\mathfrak{M}_0 - \mathfrak{M}) - 2A\mathfrak{M}, \quad (5,17)$$

где

$$T_n = \frac{1}{4\pi NDF} = \frac{R^3}{3DF}. \quad (5,18)$$

Так как ядерный магнитный момент образца отличается от ядерного магнитного момента сферы радиуса  $R$  постоянным множителем (равным  $NV$ ), мы можем в (5,17) под  $\mathfrak{M}$  понимать ядерный магнитный момент образца. При этом  $\mathfrak{M}_0$  будет равновесным ядерным моментом образца:

$$\mathfrak{M}_0 = VM_0.$$

Таким образом, мы доказали, что суммарный ядерный магнитный момент образца  $\mathfrak{M}$  имеет единое время релаксации  $T_n$ . При этом задача определения времени релаксации  $T_n$  свелась к задаче нахождения величины  $F$ .

Из вышеизложенного видно, что факт, что релаксация является экспоненциальной, вытекает из того, что в стационарной задаче без насыщающего поля поток момента через сферу радиуса  $R$  и с центром в магнитном ионе пропорционален  $\mathfrak{M}_0 - \mathfrak{M}$ . Последнее же обстоятельство вытекает из того факта, что при  $r \gg b$

$$M(r) = M(\infty) + \frac{\text{const}}{r}.$$

В отсутствие насыщенного поля имеем

$$\mathfrak{M}(t) = \mathfrak{M}_0 + [\mathfrak{M}(0) - \mathfrak{M}_0] e^{-t/T_n}. \quad (5,19)$$

При наличии поля, насыщающего ядерный резонанс,

$$\mathfrak{M}(t) = \mathfrak{M}_s + [\mathfrak{M}(0) - \mathfrak{M}_s] \exp \left[ - \left( \frac{1}{T_n} + 2A \right) t \right], \quad (5,20)$$

где  $\mathfrak{M}_s$  — стационарное значение  $\mathfrak{M}$ :

$$\mathfrak{M}_s = \frac{\mathfrak{M}_0}{1 + 2AT_n}. \quad (5,21)$$

Таким образом, найденное нами  $T_n$  удовлетворяет и другому определению времени релаксации

$$T_n = (2A_{1/2})^{-1}, \quad (5,22)$$

где  $A_{1/2}$  — то значение  $A$ , при котором  $\mathfrak{M}_s = \frac{1}{2}\mathfrak{M}_0$ .

4. При больших  $r$  уравнение (5,4) дает  $\Delta M = 0$ . Этому уравнению удовлетворяет выражение (5,13), которое является также асимптотическим видом (при  $r \gg b$ ) точного решения уравнения (5,4). С другой стороны, при малых  $r$  в уравнении (5,4) превалирует второй член. Таким образом, если  $b > \delta$ , при  $r > b$  основную роль играет диффузия, а при  $r < b$  — непосредственная релаксация. Другими словами, грубо говоря,  $b$  представляет собой то расстояние от магнитного иона, до которого эффективна непосредственная релаксация ядер.

Из вышесказанного ясно, что, если  $\delta \ll b$ , наличие диффузионного барьера не играет никакой роли; если же  $b < \delta$ , диффузионный барьер очень существен и должен приводить к замедлению релаксации.

Для учета диффузионного барьера наложим на  $M(r)$  граничное условие

$$\frac{dM}{dr} = 0 \quad \text{при } r = \delta, \quad (5,23)$$

выражающее обращение диффузионного потока ядерного момента в нуль при  $r = \delta$ . Подстановка (5,6) с учетом (5,10) дает

$$\frac{F}{b} = \frac{I_{-1/4}(x) + 4xI'_{-1/4}(x)}{I_{1/4}(x) + 4xI'_{1/4}(x)},$$

где

$$x = \frac{\beta^{1/2}}{2\delta^2} = 1,08 \left( \frac{b}{\delta} \right)^2. \quad (5,24)$$

Применяя известную формулу, выражающую производную бесселевой функции \*), получаем

$$\frac{F}{b} = \frac{2xI_{3/4}(x)}{2xI_{5/4}(x) + I_{1/4}(x)}; \quad (5,25)$$

(5,24) и (5,25) выражают  $F$  как функцию  $b$  и  $\delta$ . Подстановка в (5,18) дает время релаксации  $T_n$ .

Применяя выражения для бесселевых функций при больших и малых значениях аргумента, получаем в предельных случаях:

$$F = b, \quad T_n = \frac{1}{4\pi NDb} = 1,6 \frac{(bR)^3}{C} \quad \text{при } b > \delta, \quad (5,26a)$$

$$F = \frac{C}{3D\delta^3} = 1,6 \frac{b^4}{\delta^3}, \quad T_n = \frac{0,05}{ND\delta} \left( \frac{\delta}{b} \right)^3 = \frac{(\delta R)^3}{C} \quad \text{при } b < \delta. \quad (5,26b)$$

Другим путем результат (5,26a) получен в работе Де-Жана<sup>25</sup> (см. приложение Е), а результат (5,26b) — в работе Блумберга<sup>19</sup> (см. приложение Ж).

При малом  $\delta/b$  диффузионный барьер несуществен. Можно считать  $D$  постоянным для всех  $r$  и наложить на (5,6) требование  $M(0) = M_0$ . Учитывая, что  $I_{1/4}(x)$  и  $I_{-1/4}(x)$  становятся бесконечными при  $x = \infty$ , а их разность обращается в нуль, приходим к выводу, что требование  $M(0) = M_0$  дает  $A = B$ . Применяя (5,10), получаем  $F = b$ .

Отметим также, что если  $\delta \ll b$ , условия  $M(0) = M_0$ ,  $M(\delta) = M_0$ ,  $\frac{dM}{dr}\bigg|_0 = 0$  и  $\frac{dM}{dr}\bigg|_\delta = 0$  приводят к одинаковым результатам.

В случае большого  $\delta/b$  результат (5,26b) можно получить сразу, если наложить условие (5,23) на функцию (5,11).

\*)  $\frac{dI_p(x)}{dx} = \frac{p}{x} I_p(x) + I_{p+1}(x)$ .

Применяя (2,1), (2,9), (5,9), (5,26), получаем зависимость  $T_n$  от концентрации магнитных атомов, напряженности поля и температуры:

$$T_n \propto N^{-1} \tau^{1/4} H^{1/2} \quad \text{при } b > \delta, \quad (5,27a)$$

$$T_n \propto N^{-1} \tau H^2 \delta^3 \quad \text{при } b < \delta. \quad (5,27б)$$

Согласно (2,9), (4,14) и (5,9) с убыванием температуры величина  $b$  убывает, а величина  $\delta$  растет. Поэтому при достаточно высоких температурах имеет место случай  $b > \delta$ , а при достаточно низких  $b < \delta$ .

Если, в частности,  $b < \delta$  и  $\tau_s < \tau_e$  (т. е.  $\tau \approx \tau_s$ ), то (2,11), (4,14) и (5, 27б) дают

$$T_n \propto N^{-2} H^2 \quad \text{при } \tau > T_2 \text{ или } \hbar \gamma_e H > 2kT, \quad (5,27в)$$

$$T_n \propto N^{-2} H^{2+3a} T^{-3a} \quad \text{при } \tau < T_2 \text{ и } \hbar \gamma_e H < 2kT. \quad (5,27г)$$

Принята следующая терминология<sup>19</sup>. Когда  $b > \delta$ , говорят, что имеет место случай релаксации, ограниченной диффузией (diffusion limited relaxation); если же  $b < \delta$ , говорят, что имеет место случай быстрой диффузии (rapid diffusion). Последнее название связано с тем, что, если  $b < \delta$ , диффузия в той области, где она возможна ( $r > \delta$ ), протекает быстро по сравнению с непосредственной релаксацией \*).

Сравнение (5,26а) с (5,26б) показывает, что в случае  $\delta > b$  время релаксации содержит дополнительный множитель  $(\delta/b)^3$ , сильно замедляющий релаксацию суммарного магнитного момента образца.

Физическая причина замедления релаксации в случае  $\delta > b$  очевидна. В области  $b < r < \delta$  диффузия не имеет места (так как  $r < \delta$ ), а непосредственная релаксация протекает медленно (так как  $r > b$ ).

Иначе говоря, неравенство  $\delta > b$  означает, что диффузия ядерной зеемановской энергии к магнитному иону (до расстояния  $\delta$ ) происходит быстрее, чем передача этой энергии магнитному иону. Поэтому, если отношение  $\delta/b$  достаточно велико, система ядер, расположенных в области  $\delta < r < R$  быстро придет во внутреннее равновесие, затем постепенно эта система будет приближаться к равновесию с решеткой. Вследствие этого при  $\delta < r < R$  ядерная намагниченность  $M$  будет функцией времени, но не положения<sup>19</sup> (подробнее см. приложение Ж).

В рассмотренной нами стационарной задаче, если  $\delta/b$  достаточно велико, имеем (берем решение, удовлетворяющее условию  $M(\infty) = 0$ )

$$M(\delta) = M_0 \frac{3F}{4\delta} = M_0 \frac{\beta}{4\delta^4} = 1,17 M_0 \left( \frac{b}{\delta} \right)^4 \ll M_0. \quad (5,28)$$

С ростом  $\delta$   $M(\delta)$  убывает, что связано с уменьшением роли непосредственной релаксации на расстоянии  $\delta$ .

В работе<sup>26</sup> проведены численные расчеты, основанные на формулах (5,18) и (5,25). Величина  $T_n$  представляется в виде  $T_n = \text{const} \cdot x^{-1}$  ( $x$  дается формулой (5,24)). В результате расчетов построена кривая зависимости  $n$  от  $x$ , которая изображена на рис. 3.

В предельном случае больших  $x$  ( $b \gg \delta$ )  $n = 0,5$ ; при малых  $x$  ( $b \ll \delta$ )  $n = 2$ . Из кривой видно, что эти предельные значения достигаются (приближенно) довольно быстро: при  $b = 1,5\delta$   $n \approx 0,58$ , при  $\delta = 2b$   $n \approx 1,9$ .

Отметим, наконец, что если имеет место также и посторонняя релаксация ядер, с парциальным временем релаксации  $T_d$ , суммарное время ядерной релаксации  $T_n$  будет даваться формулой

$$T_n^{-1} = T_d^{-1} + 4\pi N D F. \quad (5,29)$$

\*) Именно по этой причине в случае  $b < \delta$   $T_n$  не зависит от  $D$ .

5. При расчете времени релаксации мы применили модель прямоугольной ямы для функции  $D(r)$ . Более точно, расчет, учитывающий наличие диффузионного барьера, должен проводиться следующим образом. Надо сначала определить зависимость  $D(r)$ , пользуясь теорией кросс-релаксации (см. § 4). Далее, диффузионный член в уравнении для  $M(r, t)$  будет равен

$$\operatorname{div}(D(r) \operatorname{grad} M) = D(r) \Delta M + (\operatorname{grad} D, \operatorname{grad} M).$$

Таким образом, к правой стороне уравнения (5,1) добавится член  $(\operatorname{grad} D, \operatorname{grad} M)$ . Вместо уравнения (5,4) получим

$$D(r) \Delta M + (\operatorname{grad} D, \operatorname{grad} M) - Cr^{-6}(M - M_0) = 0. \quad (5,30)$$

Далее, надо найти центрально-симметричное решение уравнения (5,30), удовлетворяющее условиям  $M(0) = M_0$  (это условие выражает тот факт, что

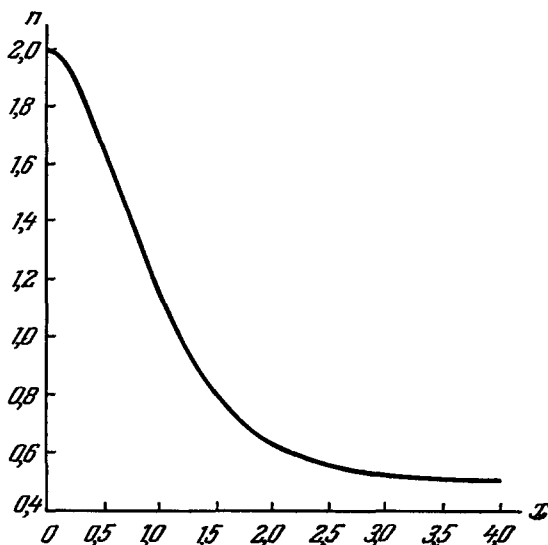


Рис. 3.

ядра, расположенные вблизи магнитных ионов, находятся в равновесии с решеткой) и  $M(\infty) = 0$ . Надо найти асимптотику этого решения, которая будет иметь вид (5,14), так как при достаточно больших  $r$   $\bar{D}(r) = \text{const}$ . Таким образом, находим  $F$  и затем, пользуясь (5,18), находим  $T_n$ . Однако решить уравнение (5,30) с переменным  $D(r)$  возможно только численными методами.

Надо при этом отметить, что проведение такого расчета имеет смысл, если только одновременно с зависимостью коэффициента диффузии от  $r$  учитываются и эффекты анизотропии барьера (см. ниже). Действительно, надо думать,

что эффекты, вызываемые анизотропией барьера, будут того же порядка, а возможно, и сильнее, чем эффекты, вызываемые плавным убыванием коэффициента диффузии с приближением к магнитному иону.

Ввиду вышесказанного желательно эту процедуру заменить решением уравнения (5,4) с постоянным  $D$  при  $r > \delta$  и с соответствующим граничным условием при  $r = \delta$ . Примененное нами условие (5,23) следует из непрерывности плотности потока ядерного момента (т. е. выражения  $-D(r) \operatorname{grad} M$ ), если принять, что при  $r < \delta$   $D(r) = 0$ .

Ясно при этом, что результат (5,26а) не связан с применением приближения прямоугольной ямы для функции  $D(r)$  (так как при  $b$  значительно большем, чем  $\delta$ , диффузионный барьер роли не играет). Результат же (5,26б) будет верен с точностью до коэффициента, который, грубо говоря, порядка единицы.

В приложении 3 стационарная задача рассматривается в случае, когда  $D(r) = D_i$  при  $r < \delta$  и  $D(r) = D$  при  $r > \delta$ .

6. Посмотрим, каковы условия применимости проведенного нами в настоящем параграфе рассмотрения.

Диффузия ядерного спина играет существенную роль при  $r > \max(b, \delta)$ . Для справедливости макроскопического описания спиновой

диффузии необходимо, чтобы последняя величина была значительно больше  $a$ . Для справедливости нашего рассмотрения необходимо также, чтобы  $\delta \ll R$  \*); учтем, далее, (5,15) и тот факт, что  $F \leq b$ . Тогда получим следующие условия справедливости нашего рассмотрения:

$$a \ll \max(b, \delta) \ll R. \quad (5,31)$$

Необходимо также выполнение условия

$$T_n = \frac{R^3}{3DF} \gg T_n^{\text{неп}} [\max(b, \delta)] = C^{-1} [\max(b, \delta)]^6,$$

или

$$[\max(b, \delta)]^6 \ll \frac{R^3 b^4}{F}.$$

Это неравенство, однако, автоматически вытекает из неравенства  $\max(b, \delta) \ll R$ .

7. Согласно (5,18), (5,26) и (5,31) имеем

$$T_n = \frac{R^3}{3DF} \gg \frac{R^2}{D}; \quad (5,32)$$

при этом  $R^2/D$  — время, в течение которого ядерный спин диффундирует на расстояние порядка  $R$ . По-другому (5,32) можно записать в виде

$$(DT_n)^{1/2} = R \left( \frac{R}{3F} \right)^{1/2} \gg R. \quad (5,32a)$$

$(DT_n)^{1/2}$  есть расстояние, проходимое ядерным спином в течение времени релаксации  $T_n$ . Итак, получаем, что до релаксации ядерный спин успеет побывать около большого количества магнитных ионов.

В связи с этим возникает вопрос о правомочности оставления только одного члена в сумме по магнитным ионам в уравнении (5,1) при рассмотрении стационарной задачи (см. (5,4)).

Непосредственная релаксация ядер играет существенную роль только для тех ядер, расстояние которых от ближайшего магнитного иона меньше или порядка  $\max(b, \delta)$ . С другой стороны, мы считаем, что условие  $\max(b, \delta) \ll R$  выполнено. Поэтому внутри сферы с центром в некотором магнитном ионе и радиусом  $R$  можно пренебречь релаксацией, вызываемой остальными ионами.

Рассмотренная нами выше стационарная задача имеет вспомогательный характер. С ее помощью мы доказали, что «испускаемый» в единицу времени магнитным ионом ядерный магнитный момент пропорционален отклонению ядерного момента сферы радиуса  $R$  от его равновесного значения.

Когда ядерный спин переходит из окрестности одного магнитного иона в окрестность другого (это происходит за время порядка  $R^2/D$ ), меняется магнитный ион, обуславливающий релаксацию спина. Это обстоятельство, однако, не играет никакой роли в стационарной задаче.

Де-Жан, рассматривая случай отсутствия диффузионного барьера, учитывает действие на ядерный спин всех магнитных ионов<sup>25</sup>. Получаемый им результат при этом совпадает с (5,26a). Однако расчет Де-Жана трудно обобщить на случай наличия диффузионного барьера.

8. Коснемся кратко возможности учета эффектов угловой анизотропии в теории диффузии.

Величина  $D$  (речь идет о коэффициенте диффузии вдали от магнитных ионов) зависит от ориентации кристалла относительно внешнего поля.

\*) Действительно, решение (5,6) уравнения (5,4) справедливо лишь при  $r > \delta$ .

Величины  $C$  и  $\delta$  тоже зависят, вообще говоря, от ориентации кристалла (благодаря зависимости времени корреляции  $\tau$  и ширины ядерного резонанса  $\Delta H$  от ориентации). Но  $C$  и  $\delta$  зависят также и от угла  $\vartheta$ , составляемого вектором  $\mathbf{r}$ , соединяющим ядро и ближайший магнитный ион, с направлением внешнего магнитного поля \*). При этом, так как мы вводим величину  $\delta$ , ясно, что речь опять идет о модели прямоугольной ямы для функции  $D(r)$ , но с анизотропным радиусом диффузионного барьера.

Ясно, что трудной проблемой является учет зависимости  $C$  и  $\delta$  от угла  $\vartheta$ . Факт же зависимости некоторых величин от ориентации кристалла не вызывает никакой трудности, так как при данной ориентации кристалла эти величины фиксированы.

Если провести усреднение всех величин по углу  $\vartheta$ , все результаты, полученные в настоящем параграфе, будут справедливы \*\*), но в конечных формулах надо учесть зависимость  $D$ ,  $C$  и  $\delta$  от ориентации кристалла.

В случае  $b > \delta$  для зависимости  $T_n$  от ориентации кристалла получаем, согласно (5,26а) и (4,11) (пренебрегаем зависимостью  $\tau$  от ориентации кристалла),

$$T_n \propto D^{-3/4} \propto S^{3/8} \left[ \sum_j r_{ij}^{-4} (1 - 3 \cos^2 \vartheta_{ij})^2 \right]^{-3/4}. \quad (5,33)$$

Согласно сказанному в § 4 надо ожидать, что анизотропия  $T_n$  должна быть сильнее в случае решетки, содержащей два или более сортов ядер со спинами, чем в случае решетки, в которой все ядра, обладающие спинами, тождественны.

В случае  $b < \delta$ , согласно (5,26б) и (4,15), для зависимости  $T_n$  от ориентации кристалла получаем

$$T_n \propto \delta^3 \propto (\Delta H)^{-3\alpha} \propto S^{-\frac{3}{2}\alpha}. \quad (5,34)$$

Перейдем теперь к рассмотрению эффектов, вызываемых зависимостью  $C$  и  $\delta$  от угла  $\vartheta$ . При усреднении по углу  $\vartheta$  для зависимости  $D(\mathbf{r})$  получается сферическая прямоугольная яма (4,13) и барьер изображается сферической поверхностью с центром в магнитном ионе и радиусом  $\delta$ . Посмотрим теперь, как нужно поступить, если не проводить усреднения по углу;  $z$ -составляющая поля, действующего на ядро, дается формулой

$$H \pm \frac{3}{4} \frac{\hbar \gamma e}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \vartheta),$$

где два знака перед вторым членом соответствуют двум возможным направлениям спина магнитного иона \*\*\*). Применяя для определения  $\delta$  процедуру, изложенную в § 4, для зависимости  $\delta$  от  $\vartheta$  получаем

$$\delta = \text{const} \cdot |1 - 3 \cos^2 \vartheta|^\alpha, \quad (5,35)$$

где  $\text{const}$  дается по порядку величины формулами (4,14); зависимость  $\text{const}$  от ориентации кристалла относительно внешнего поля дается формулой

$$\text{const} \propto (\Delta H)^{-\alpha}. \quad (5,35a)$$

\*) Говоря точнее, речь идет не о величине  $C$ , даваемой формулой (2,9), а о величине, которая получается до усреднения по углу  $\vartheta$ , т. е. речь идет о величине  $\frac{15}{2} C \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta$ .

\*\*) Речь идет о монокристалле кубической системы. В случае монокристалла другой системы величина  $D$ , как это отмечалось выше, будет симметричным тензором второго ранга.

\*\*\*) Отметим, однако, что предположение о том, что спины магнитных ионов направлены только вдоль и против внешнего поля, неточно.



(5,35) дает в сферических координатах уравнение поверхности, изображающей диффузионный барьер.

Согласно (5,35)  $\delta$  обращается в нуль при угле  $\vartheta_0 = \arccos \frac{1}{\sqrt{3}} = 54^\circ 44'$ .

Ясно, что при низких температурах для углов  $\vartheta$ , близких к  $\vartheta_0$ , будем иметь  $\delta < b$ , а для других направлений  $\delta > b$ . Поэтому вблизи магнитного иона диффузия спина будет в основном протекать по направлениям, составляющим с направлением внешнего поля углы, близкие к  $\vartheta_0$ .

При решении стационарного уравнения для  $M$  надо учесть зависимость  $C$  от  $\vartheta$ . Далее, на решение уравнения надо наложить граничное условие, требующее обращения в нуль на поверхности, изображающей диффузионный барьер, производной  $M$  по нормали к этой поверхности. Из асимптотического вида полученного решения можно определить суммарный поток ядерного момента через сферу с радиусом  $R$  и центром в магнитном ионе (при нахождении суммарного потока проводится интегрирование по углам, поэтому угол  $\vartheta$  выпадает), что дает возможность вычислить время релаксации  $T_n$ .

Вышесказанное относится к учету эффектов, вызываемых анизотропией барьера в том приближении, когда для диффузионного барьера применяется прямоугольная модель. При точном рассмотрении задачи надо в первую очередь, пользуясь теорией кросс-релаксации, определить зависимость  $D(r, \vartheta)$ . Далее, надо решить стационарное уравнение для  $M$  с переменным  $D$  с учетом зависимости  $C$  от  $\vartheta$  и с граничным условием  $M(0) = M_0$ . Пользуясь, наконец, асимптотическим видом полученного решения, можно определить суммарный поток ядерного момента через сферу с радиусом  $R$  и время релаксации  $T_n$ . Релаксация суммарного момента будет экспоненциальной (если выполнены условия применимости диффузионного рассмотрения), так как для зависимости  $M$  от  $r$  при больших  $r$  опять будем иметь

$$M = M(\infty) + \frac{\text{const}}{r}.$$

9. Рассмотрим теперь вопрос о том, при каких значениях амплитуды переменного поля (насыщающего ядерный резонанс) применимо уравнение (5,17). Член  $2A\mathfrak{M}$  этого уравнения получается интегрированием члена  $2AM$  уравнения (5,1), если  $A$  считать постоянной величиной. Величина  $A$ , однако, на самом деле непостоянна, так как при  $r < \delta$  ядра имеют сильно смещенные зеемановские частоты. Аналогично (4,13) примем

$$A(r) = \begin{cases} 0 & \text{при } r < \delta, \\ \text{const} = A & \text{при } r > \delta. \end{cases} \quad (5,36)$$

С учетом (5,36) получаем вместо (5,17)

$$\frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial t} = \frac{\mathfrak{M}_0 - \mathfrak{M}}{T_n} - 2A\mathfrak{M} + 2A\mathfrak{M}_0 \left( \frac{\delta}{R} \right)^3.$$

Таким образом, для применимости (5,17) необходимо выполнение условия

$$2AT_n \left( \frac{\delta}{R} \right)^3 \ll 1 \text{ или } A \ll A_{1/2} \left( \frac{R}{\delta} \right)^3. \quad (5,37)$$

При пренебрежении посторонней релаксацией это условие принимает вид

$$A \ll \frac{CF}{b^4 \delta^3}, \quad (5,38)$$

что дает в двух предельных случаях

$$2A < [T_n^{\text{неп}}(\sqrt{b\delta})]^{-1} = \frac{C}{b^3\delta^3} \quad \text{при } b > \delta, \quad (5,39a)$$

$$2A < [T_n^{\text{неп}}(\delta)]^{-1} = \frac{C}{\delta^6} \quad \text{при } b < \delta. \quad (5,39б)$$

Последнее условие легко понять. При его выполнении убывание  $A(r)$  при малых  $r$  роли не играет. Действительно, если бы  $A(r)$  и не убывало, переменное поле все равно не вызвало бы заметного насыщения при  $r \lesssim \delta$ .

10. Пусть на образец наложено насыщающее переменное поле, которое выключается в момент времени  $t = 0$ . Нас теперь интересует вопрос о том, будет ли уравнение  $\frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial t} = \frac{\mathfrak{M}_0 - \mathfrak{M}}{T_n}$  описывать релаксацию  $\mathfrak{M}(t)$  для всех  $t$  (см. работу <sup>19</sup>).

Если в нестационарном случае релаксация  $\mathfrak{M}(t)$  экспоненциальна, то соответствующее время релаксации будет совпадать с вычисленным нами  $T_n$ . Для этого необходимо, чтобы диффузия играла существенную роль; это требует в свою очередь, чтобы при  $r > \max(b, \delta)$   $\text{grad } M$  был заметно отличен от нуля \*). Отсюда заключаем, что экспоненциальная релаксация имеет место для таких  $t$ , для которых при  $r \approx \max(b, \delta)$  условия далеки от условия полного насыщения \*\*).

Легко видеть, что  $(Ct)^{1/6}$  — расстояние от магнитного иона, до которого непосредственная релаксация доходит за время  $t$ , а  $\left(\frac{C}{2A}\right)^{1/6}$  — расстояние от магнитного иона, на котором вероятности переориентации спина ядра, обусловленные релаксацией и переменным полем, равны друг другу.

Учитывая, что при  $r < \delta M(r, t)$  всегда равно  $M_0$ , получим, что если  $b < \delta$ , то, как бы велико ни было  $A$ , релаксация  $\mathfrak{M}(t)$  будет экспоненциальной для всех  $t$ . То же самое будет иметь место, если

$$\delta < b \text{ и } 2A < [T_n^{\text{неп}}(b)]^{-1} = \frac{C}{b^6} \left( \text{т. е. } \left(\frac{C}{2A}\right)^{1/6} > b \right).$$

Пусть теперь

$$\delta < b \text{ и } 2A > [T_n^{\text{неп}}(b)]^{-1} = \frac{C}{b^6} \left( \text{т. е. } \left(\frac{C}{2A}\right)^{1/6} < b \right).$$

В момент выключения насыщающего поля будет иметь место насыщение резонанса при  $r > \max\left[\delta, \left(\frac{C}{2A}\right)^{1/6}\right]$ . Легко получить приближенные формулы \*\*\*):

$$\mathfrak{M}(t) = \frac{4\pi}{3} N \mathfrak{M}_0 \max\left[\delta^3, \left(\frac{C}{2A}\right)^{1/2}\right] \quad \text{при } 0 < t < \max\left(\frac{\delta^6}{C}, \frac{1}{2A}\right), \quad (5,40a)$$

$$\mathfrak{M}(t) = \frac{4\pi}{3} N \mathfrak{M}_0 (Ct)^{1/2} \quad \text{при } \max\left(\frac{\delta^6}{C}, \frac{1}{2A}\right) < t < \frac{b^6}{C}. \quad (5,40б)$$

\*)  $r$  означает расстояние до ближайшего магнитного иона.

\*\*) Если при  $r \approx \max(b, \delta)$  насыщение ядерного резонанса является полным, то при  $r > \max(b, \delta) M \approx 0$ ,  $\text{grad } M \approx 0$  и диффузия спина не будет иметь места.

\*\*\*) По-другому формулы (5,40) можно записать в виде

$$\mathfrak{M}(t) = \frac{\mathfrak{M}_0}{R^3} \max\left[\delta^3, \left(\frac{C}{2A}\right)^{1/2}, (Ct)^{1/2}\right] \quad \text{при } 0 < t < \frac{b^6}{C}.$$

При  $t > b^2/C$  релаксация  $\mathfrak{M}(t)$  будет экспоненциальной с временем релаксации  $T_n$ .

Из вывода формул (5,40) ясно, что эти формулы являются приближенными; они верны с точностью до коэффициентов порядка единицы (в связи с этим отметим, что в работе <sup>19</sup> в формуле (5,40б) стоит добавочный множитель  $\pi^{1/2}$ ).

11. Во всем нашем рассмотрении принималось, что непосредственная релаксация ядер обусловлена диполь-дипольным взаимодействием спинов ядра и магнитного иона. В случае локального электронного центра ( $F$ -центр в щелочно-галогидном кристалле, донорный или акцепторный центр в полупроводнике) волновая функция электрона распространяется до достаточно больших расстояний; поэтому не исключено, что если внешнее магнитное поле достаточно мало, в некоторых случаях непосредственная релаксация ядра будет обусловлена сверхтонким взаимодействием. Вопрос рассмотрен в работе <sup>27</sup>. Принимается, что  $T_n^{\text{неп}}(r)$  пропорционально  $e^{ar}$ , где  $a$  связано с радиусом волновой функции локального электронного центра.

#### § 6. ВЫНУЖДЕННАЯ ДИНАМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЯДЕР С УЧЕТОМ СПИНОВОЙ ДИФФУЗИИ

Учет спиновой диффузии в вынужденной динамической поляризации был впервые проведен в работе <sup>28</sup> (см. также <sup>4, 6</sup>) без учета, однако, наличия диффузионного барьера. Мы провели рассмотрение спиновой диффузии в вынужденной динамической поляризации с учетом диффузионного барьера <sup>22, 29</sup>.

Ограничиваемся случаем  $S = I = 1/2$ .

В случае вынужденной динамической поляризации  $z$ -составляющая ядерной намагниченности  $M(\mathbf{r}, t)$  удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \frac{M_0 - M}{T_d} + D \Delta M - C \sum_m |\mathbf{r} - \mathbf{r}_m|^{-6} (M - M_0) - 2AM - \\ - \Gamma_{\pm} \sum_m |\mathbf{r} - \mathbf{r}_m|^{-6} \left( M_{\mp} \frac{\gamma_e}{\gamma_n} M_0 \right). \quad (6,1)$$

Рассмотрим случай, когда переходы, соответствующие полям  $H_+$ ,  $H^*$  и  $H_-$ , не перекрываются и на образец наложено поле, близкое к  $H_+$  или  $H_-$ . Верхний знак в уравнении (6,1) берется для случая  $H_+$ , нижний — для случая  $H_-$ -перехода. В дальнейшем будем опускать знак  $\pm$  у  $\Gamma$ .

Физический смысл последнего члена уравнения (6,1) очевиден: он определяет изменение ядерной намагниченности, вызванное  $H_{\pm}$ -переходами. При  $H_{\pm}$ -переходе микроволновое поле «стремится», чтобы  $M$  стало равно  $\pm \frac{\gamma_n}{\gamma_e} M_0$ . Физический смысл остальных членов уравнения (6,1) был разобран выше.

Перепишем (6,1) следующим образом:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D \Delta M - (C + \Gamma) \times \\ \times \sum_m |\mathbf{r} - \mathbf{r}_m|^{-6} \left[ M - (C + \Gamma)^{-1} \left( C \pm \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \Gamma \right) M_0 \right] + \frac{M_0 - M}{T_d} - 2AM.$$

Выше мы видели, что из (5,1) следует (5,17). Аналогично теперь получаем

$$\frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial t} = 4\pi N D \bar{F} \left[ \left( C \pm \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \Gamma \right) (C + \Gamma)^{-1} \mathfrak{M}_0 - \mathfrak{M} \right] + \frac{\mathfrak{M}_0 - \mathfrak{M}}{T_d} - 2A\mathfrak{M}, \quad (6,2)$$

где

$$\bar{b} = 0,68 \left( \frac{C + \Gamma}{D} \right)^{1/4} = b \left( \frac{C + \Gamma}{C} \right)^{1/4}, \quad (6,3)$$

$$\bar{F} = F(\bar{b}, \delta); \quad (6,4)$$

при этом под функцией  $F(\bar{b}, \delta)$  понимается функция (5,25). Более общо, если не пользоваться моделью прямоугольной ямы для функции  $D(r)$ , под  $\bar{F}$  следует понимать результат замены  $b \rightarrow \bar{b}$  в зависимости  $F$  от  $b$ . Для справедливости (6,2) необходимо выполнение условия (ср. с (5,31))

$$a \ll \max(\bar{b}, \delta) \ll R. \quad (6,5)$$

Если  $C > \Gamma$ , то  $\bar{b} \approx b$ . В случае же  $C < \Gamma$   $\bar{b} \approx 0,68 \left( \frac{\Gamma}{D} \right)^{1/4}$ ; при этом  $\bar{b}$  представляет собой то расстояние от магнитного иона, до которого эффективна непосредственная вынужденная динамическая поляризация.

Пусть  $A = 0$  (т. е. к образцу не приложено насыщающее ядерный резонанс радиочастотное поле \*)). Уравнение (6,2) можно переписать следующим образом:

$$\frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial t} = \frac{\mathfrak{M}_s - \mathfrak{M}}{T_s}, \quad (6,6)$$

где

$$\mathfrak{M}_s = \frac{T_d^{-1} + 4\pi N D \bar{F} (C + \Gamma)^{-1} \left( C \pm \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \Gamma \right)}{T_d^{-1} + 4\pi N D \bar{F}} \mathfrak{M}_0, \quad (6,7)$$

$$T_s^{-1} = T_d^{-1} + 4\pi N D \bar{F}. \quad (6,8)$$

Решение (6,6) дает

$$\mathfrak{M}(t) = \mathfrak{M}_s + [\mathfrak{M}(0) - \mathfrak{M}_s] e^{-t/T_s}. \quad (6,9)$$

Отсюда вытекает, что  $\mathfrak{M}_s$  представляет собой стационарное значение момента образца, а  $T_s$  — время установления стационарной динамической поляризации.

Пользуясь (5,29) и (6,8), имеем

$$\frac{T_n}{T_s} = \frac{T_d^{-1} + 4\pi N D \bar{F}}{T_d^{-1} + 4\pi N D F}. \quad (6,10)$$

Введем, далее, коэффициент усиления ядерной поляризации следующей формулой \*\*):

$$\eta = \frac{\mathfrak{M}_s}{\mathfrak{M}_0} - 1. \quad (6,11)$$

Тогда получаем

$$\eta = \eta_m \frac{\Gamma}{C + \Gamma} \frac{4\pi N D \bar{F}}{T_d^{-1} + 4\pi N D F} = \eta_m \frac{\Gamma}{C + \Gamma} \left( 1 - \frac{T_s}{T_d} \right), \quad (6,12)$$

где

$$\eta_m = \pm \frac{\gamma_e}{\gamma_n} - 1. \quad (6,13)$$

Формула (6,12) показывает, что  $\eta$  растет при убывании  $C$  и при росте  $T_d$ , что легко понять. Уменьшение  $C$  означает уменьшение роли ядерной

\*) На опыте радиочастотное поле с частотой, равной частоте ядерного резонанса, прикладывается для измерения степени поляризации ядер. Предполагаем, что амплитуда этого поля настолько мала, что  $2AT_n \ll 1$ . В таком случае можно в уравнении (6,2) пренебречь членом  $2A\mathfrak{M}$ .

\*\*)  $\eta = q - 1$ , где  $q$  — величина, введенная в § 3.

релаксации, обусловленной магнитными ионами; рост  $T_d$  означает уменьшение роли посторонней ядерной релаксации. Уменьшение же роли ядерной релаксации должно усилить эффект вынужденной динамической поляризации.

Если можно пренебречь посторонней релаксацией, (6,12) упрощается:

$$\eta = \eta_m \frac{\Gamma}{C + \Gamma}. \quad (6,12a)$$

Отметим, что максимальный коэффициент усиления поляризации  $\eta_m$  получается таким же, как и в простой модели, не учитывающей спиновую диффузию (см. § 3).

В предельных случаях из формул (6,8) и (6,12) получаем следующие результаты (пользуемся выражениями функции  $F(b, \delta)$  в двух предельных случаях, (см. формулы (5,26)), а также пользуемся формулой (6,3)).

При  $\bar{b} > \delta$

$$\eta = \eta_m \frac{\Gamma}{C + \Gamma} \frac{8,5N (C + \Gamma)^{1/4} D^{3/4}}{T_d^{-1} + 8,5N (C + \Gamma)^{1/4} D^{3/4}}, \quad (6,14a)$$

$$T_s^{-1} = T_d^{-1} + 8,5N (C + \Gamma)^{1/4} D^{3/4}, \quad (6,15a)$$

что совпадает с результатами предыдущих работ<sup>4, 28</sup>.

При  $\bar{b} < \delta$

$$\eta = \eta_m \frac{\Gamma}{C + \Gamma} \frac{4,2N (C + \Gamma) \delta^{-3}}{T_d^{-1} + 4,2N (C + \Gamma) \delta^{-3}}, \quad (6,14b)$$

$$T_s^{-1} = T_d^{-1} + 4,2N (C + \Gamma) \delta^{-3}. \quad (6,15b)$$

Так как  $\Gamma$  растет с ростом микроволновой мощности, при достаточно большой мощности  $\bar{b}$  будет значительно превышать  $\delta$  и диффузионный барьер будет несуществен. Диффузионный барьер будет существен при не слишком больших мощностях микроволнового поля (если притом  $b < \delta$ ) и будет приводить к убыванию поляризации ядер.

Отметим, что в настоящем параграфе мы предполагали, что  $\hbar \gamma_e H \ll \ll 2kT$ . Если это условие не выполнено, нужно в последнем члене уравнения (6,1) заменить выражение  $\frac{\gamma_e}{\gamma_n}$  выражением  $\text{th} \left( \frac{\hbar \gamma_e H}{2kT} \right) / \text{th} \left( \frac{\hbar \gamma_n H}{2kT} \right)$ . Легко видеть, что все полученные нами результаты останутся справедливыми, за исключением того, что формула (6,13) заменится формулой

$$\eta_m = \pm \frac{\text{th} \frac{\hbar \gamma_e H}{2kT}}{\text{th} \frac{\hbar \gamma_n H}{2kT}} - 1. \quad (6,16)$$

Если  $H_{\pm}$ -переходы перекрываются, можно обобщить рассмотрение, проведенное в настоящем параграфе, оставив в уравнении (6,1) как член, пропорциональный  $\Gamma_+$ , так и член, пропорциональный  $\Gamma_-$ . Легко видеть, что при этом результаты (6,4), (6,8) остаются справедливыми, а (6,3) и (6,12) заменяются следующими формулами (рассматриваем случай  $\hbar \gamma_e H \ll 2kT$ ):

$$\bar{b} = 0,68 \left( \frac{C + \Gamma_+ + \Gamma_-}{D} \right)^{1/4}, \quad (6,17)$$

$$\eta = \frac{\left( \frac{\gamma_e}{\gamma_n} - 1 \right) \Gamma_- - \left( \frac{\gamma_e}{\gamma_n} + 1 \right) \Gamma_+}{C + \Gamma_+ + \Gamma_-} \frac{4,2N L F}{T_d^{-1} + 4,2N D F}. \quad (6,18)$$

Если пренебречь единицей по сравнению с  $\frac{\gamma_e}{\gamma_n}$ , формула (6,18) упрощается:

$$\eta = \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \frac{\Gamma_+ - \Gamma_-}{C + \Gamma_+ + \Gamma_-} \frac{4\pi N D \bar{F}}{T d^3 + 4\pi N D \bar{F}}. \quad (6,19)$$

Последние результаты, на наш взгляд, применимы в случае широкой, неоднородно уширенной линии электронного парамагнитного резонанса.

В § 3 мы указывали, что проведенное там рассмотрение вынужденной динамической поляризации справедливо лишь при выполнении условия  $\omega_n \tau \gg 1$ . Поэтому для широкой, однородно уширенной линии электронного парамагнитного резонанса наше рассмотрение неприменимо. Этот вопрос недавно рассмотрен в работе <sup>14</sup>.

### § 7. СРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ С ОПЫТОМ

Переходим к сравнению экспериментальных данных по ядерной магнитной релаксации с теорией.

Первые эксперименты по исследованию спиновой диффузии были поставлены Бломбергенем <sup>1</sup>. Эксперименты проводились в температурном интервале 1—300° К при частотах переменного поля 9,5 и 30,5 Мгц. Время релаксации измерялось по временной зависимости сигнала ядерного резонанса после выключения переменного поля, насыщающего ядерный резонанс. Были проведены эксперименты с калиево-алюминиевыми и цезиево-алюминиевыми квасцами, со щелочно-галогидными кристаллами, с CaF<sub>2</sub> и т. д. Наиболее детальные измерения были проведены с калиево-алюминиевыми квасцами, в которых малая доля атомов алюминия была замещена атомами хрома. Проводилось измерение зависимости времени релаксации протонов от температуры, внешнего поля и концентрации атомов хрома. Для зависимости от  $N$  и  $T$  было получено  $T_n \propto N^{-1} \tau_e^\beta$ , где  $\beta = 0,5 \div 0,7$ . Но, к сожалению, значения  $\tau_e$  брались из данных других работ. В экспериментах с CaF<sub>2</sub> (с примесью железа) время релаксации ядер оказалось, в пределах ошибок опыта, независимым от ориентации кристалла относительно внешнего поля, что согласуется с теорией (см. § 5, п. 8).

В работе <sup>30</sup> проведены эксперименты с монокристаллами LiF. Было обнаружено, что облучение кристалла рентгеновскими лучами вызывает уменьшение времени релаксации как ядер Li<sup>7</sup>, так и ядер F<sup>19</sup>, что обусловлено возникновением  $F$ -центров. В этой же работе проведено измерение зависимости  $T_n$  от ориентации кристалла относительно внешнего поля. Эти измерения проводились при комнатной температуре, при этом выполнялось условие  $b > \delta$ . Кроме анизотропии  $T_n$  проводилось измерение анизотропии ширины ядерного резонанса. Оказалось, что  $T_n$  растет с ростом ширины ядерного резонанса, что соответствует формуле (5,33).

В работе <sup>31</sup> проведено измерение зависимости от поля времени релаксации ядер F<sup>19</sup> в LiF. Измерения проводились при температурах 300 и 77° К; при этом  $\tau_e \ll \tau_s$ ,  $\delta \ll b$ . Было получено, что  $T_n \propto H^{1/2}$ , что согласуется с теоретическим результатом (5,27а) (при рассматриваемых температурах электронная релаксация является двухфононной и поэтому  $\tau_e$  не зависит от  $H$ ). В работе <sup>19</sup> проведены эксперименты с NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> с малой примесью (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Проводилось измерение временного хода восстановления протонного сигнала после выключения радиочастотного поля, насыщающего протонный резонанс. Измерения проводились при комнатной температуре; при этом  $\delta < b$ . Было получено, что при малых временах  $t$  протонный сигнал пропорционален  $t^{1/2}$ , что, согласно (5,40б), следует из теории,

если  $\delta < b$ . При использовании (5,40б) была определена величина  $C$  и далее оценено  $\tau_e$ . Был также проведен эксперимент с образцом, в который не вводилась магнитная примесь. Для этого образца релаксация оказалась экспоненциальной для всех  $t$ ; этот факт можно объяснить, считая, что в этом образце релаксация протонов не обусловлена магнитными ионами.

Работа <sup>16</sup> посвящена исследованию анизотропии времен ядерной релаксации в некоторых щелочно-галлоидных кристаллах с малой примесью железа. Измерения проведены при комнатной температуре, в поле 4400 э. В этих условиях  $\delta \ll b$ . Согласно теории зависимость  $T_n$  от ориентации кристалла дается формулой (5,33). Согласно вышесказанному (см. § 4 и § 5, п. 8) анизотропия  $T_n$  должна быть заметной в случае решетки, содержащей два типа ядер со спинами. Для кристаллов LiF результаты эксперимента согласуются с теорией \*) (согласие имеет место как для ядер  $\text{Li}^7$ , так и для ядер  $\text{F}^{19}$ ). В случае NaCl и KBr анизотропия времени релаксации не наблюдается, что авторы связывают с преобладанием квадрупольного механизма релаксации.

В работе <sup>32</sup> измерены времена релаксации протонов и ионов церия в лантано-магниево-двойном нитрате, в котором 0,5% лантана замещено церием. Измерения проводились в температурном интервале 1,5—2,1° K, в поле 13,5 кэ. Получено  $T_n \propto T^{-2}$ ,  $\tau_e \propto T^{-7}$ . Результат не согласуется с теорией (так как в условиях эксперимента  $\delta > b$ ,  $\tau_s < \tau_e$ ); однако нужно отметить, что температурный интервал слишком мал, чтобы делать заключения о температурной зависимости времен релаксации.

В работе <sup>6</sup> проведено измерение времени релаксации протонов в лантано-магниево-двойном нитрате, в котором малая доля атомов лантана замещена атомами церия. Концентрация церия варьировалась в интервале 0,05—10%. Измерения проводились в температурном интервале 1,6—4,2° K и в поле 3650 э. Измерялась зависимость времени релаксации протонов от концентрации церия и температуры. Параллельно  $T_n$  измерялось  $\tau_e$ . Было получено, что  $T_n \propto N^{-2}\tau_e^{1/2}$  (причем  $\tau_e \propto T^{-14}$ ), что противоречит теории.

Работа <sup>17</sup> посвящена измерению времени релаксации ядер  $\text{F}^{19}$  в LiF, который подвергался облучению  $\gamma$ -лучами от  $\text{Co}^{60}$ , что приводило к образованию  $F$ -центров. Измерения проводились при комнатной температуре, частота переменного поля равнялась 6,4 Мгц. Измерялась зависимость времени релаксации ядер  $\text{F}^{19}$  от концентрации  $F$ -центров при двух ориентациях внешнего поля, а именно при  $H$ , направленном вдоль [100] и [110]. Для этих же ориентаций кристалла проводилось измерение формы и ширины линии резонанса  $\text{F}^{19}$ . Концентрация  $F$ -центров определялась оптическими методами. Было получено, что при  $N < 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$   $T_n \propto N^{-1}$ . Проводя численную оценку сумм, входящих в формулу (5,33), авторы получили, что при этих концентрациях отношение значений  $T_n$  для двух ориентаций кристаллов хорошо согласуется с теорией. Далее, было получено, что при  $N > 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$   $T_n$  перестает зависеть от  $N$ , что авторы связывают с образованием скоплений  $F$ -центров вблизи дислокационных линий.

В работе <sup>33</sup> проведены эксперименты с кристаллом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с примесью  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; относительная концентрация  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  составляла 0,035%. Спин ядра  $\text{Al}^{27}$  равен 5/2. Из-за квадрупольных эффектов шесть зеемановских уровней ядра  $\text{Al}^{27}$  неэквидистантны и в спектре ядерного резонанса получается пять линий. В первом приближении квадрупольное расщепление

\*) Авторы, однако, не учли, что входящая в формулу (5,26а) величина  $b$  зависит от  $D$  (см. формулу (5,9)). Поэтому они принимают, что  $T_n \propto D^{-1}$ , в то время как на самом деле  $T_n \propto D^{-3/4}$ .

пропорционально  $1 - 3 \cos^2 \vartheta$ , где  $\vartheta$  — угол между внешним полем и осью симметрии внутрикристаллического электрического поля. Поэтому при  $\vartheta = \vartheta_0 = \arccos \frac{1}{\sqrt{3}} = 54^\circ 44'$  зеемановские уровни будут приблизительно равно-

отстоящими. Авторы показали, что в таком случае  $T_n$  должно определяться, если  $b > \delta$ , той же формулой (5,26а), что и в случае ядерного спина  $1/2$ . Измерение проведено при  $T = 80^\circ \text{ К}$  и  $H = 9 \text{ кэ}$ . Полученное значение  $T_n = 0,8 \text{ сек}$  хорошо согласуется с формулой (5,26а). Однако численные оценки, проведенные авторами, показывают, что для выбранных ими значений физических величин  $b$  на самом деле меньше, чем  $\delta$ .

Работа <sup>28</sup> посвящена измерению времен релаксации протонов и ядер  $\text{P}^{31}$  в  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  как функций температуры (в интервале  $4,2 - 375^\circ \text{ К}$ ) и внешнего поля. Проводилось также измерение анизотропии времени релаксации протонов. Экспериментальные данные хорошо согласуются во всем температурном интервале с диффузионной теорией, не учитывающей барьера (т. е. со случаем  $\delta < b$ ). Но, как указывает автор, при  $T = 4,2^\circ \text{ К}$   $b$  на самом деле меньше  $\delta$ .

В работах Кессениха, Луцикова, Маненкова и Тарана <sup>34, 35</sup> (см. также <sup>12</sup>) проведено измерение времени релаксации протонов в облученных полиэтиленах. Параллельно  $T_n$  проводилось также измерение времени спин-решеточной релаксации магнитного центра. Измерения проводились при  $77, 4,2$  и  $1,6^\circ \text{ К}$ . Внешнее магнитное поле равнялось  $3450 \text{ э}$ . Концентрация парамагнитных центров варьировалась в интервале  $(2,8 \div 8,5) \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Измерение  $T_n$  проводилось по временной зависимости протонного сигнала после выключения высокочастотного поля, вызывающего динамическую поляризацию. Проводилось также измерение  $T_n$  по наблюдению за восстановлением сигнала после выключения радиочастотного поля, насыщающего протонный резонанс.

Для зависимости  $T_n$  от концентрации магнитных центров было получено  $T_n^{-1} \propto N^\beta$ , где  $\beta = 1 \div 2$ .

Формула (2,10) дает (подставляем  $g = 2$ )  $C = 0,87 \tau^{-1} \cdot 10^{-47} \text{ см}^6 \times \text{сек}^{-1}$ . Оценка (4,14а) приводит (берем  $a = 2,3 \text{ \AA}$ ) к  $\delta = 15 \text{ \AA}$ .

Проведем сравнение теории с опытом для образцов с  $N = (5,2 \div 5,9) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  при  $T = 4,2^\circ \text{ К}$ . Формула (2,1) дает  $R \approx 35 \text{ \AA}$ . Согласно (2,11) получаем  $\tau_s \approx 4 \cdot 10^{-6} \text{ сек}$ , что значительно меньше  $\tau_e$  (при  $T = 4,2^\circ \text{ К}$   $\tau_e \approx 0,4 \text{ сек}$ ); поэтому  $\tau = \tau_s$ . При этом  $C = 2 \cdot 10^{-42} \text{ см}^6 \times \text{сек}^{-1}$ . Принимая, что  $D = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$ , согласно (5,9) получаем  $b \approx 2 \text{ \AA}$ . Используя, наконец, формулу (5,26б), получаем  $T_n \approx 70 \text{ сек}$ , что хорошо согласуется с экспериментальным значением ( $40 \div 80 \text{ сек}$ ).

Далее, согласно этой же работе, при гелиевых температурах время релаксации  $T_n$  обратно пропорционально температуре. Легко видеть, что такая зависимость приблизительно вытекает из теории, если  $\tau_s$  значительно меньше  $T_2$  (см. формулу (5,27г)). Согласно опыту, линия протонного резонанса имеет гауссову форму и ширину (между точками, соответствующими половине максимума), равную  $17,5 \text{ э}$ , что дает  $T_2 \approx 6 \cdot 10^{-6} \text{ сек}$ . Учитывая, что вышеприведенная оценка  $\tau_s$  груба, и учитывая также, что

неизвестно, начиная с каких значений  $\frac{\tau}{T_2}$  справедлива оценка (4,14б), можем вывести заключение, что в отношении температурной зависимости нет противоречия теории с опытом (отметим, однако, что если  $\delta$  оценить по формуле (4,14б), для вышеприведенных образцов при  $4,2^\circ \text{ К}$  получим  $T_n \approx 6 \text{ сек}$ , что заметно меньше экспериментального значения).

В работе <sup>36</sup> проведено измерение времени релаксации протонов в лантано-магниево-нитрате, в котором  $0,8\%$  атомов лантана замещено атомами церия. Измерения проводились в температурном интервале  $0,3 - 1,7^\circ \text{ К}$ ;



внешнее поле равнялось 3,5 кэ. В результате измерения получено, что  $T_n^{-1} \propto T^{1,45}$ ; другими словами, с убыванием температуры  $T_n$  растет несколько быстрее, чем это предсказывает теория.

Джеффрис с сотрудниками провели измерение времени релаксации протонов в лантано-магниево-двойном нитрате, в котором один процент атомов лантана замещен атомами неодима<sup>4</sup> (при этом, чтобы избавиться от сверхтонкой структуры, вводится изотоп  $\text{Nd}^{142}$ ). Этой концентрации соответствует  $N = 1,6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Измерения проводились в температурном интервале 1,3—4,2° К и в интервале внешнего поля от одного до двадцати килоэрстед. Внешнее поле составляло угол 40° с направлением оси симметрии внутрикристаллического поля.  $T_n$  измерялось по временной зависимости протонного сигнала после выключения высокочастотного поля, вызывающего динамическую поляризацию. Проводилось также измерение  $\tau_e$ .

В условиях этих экспериментов  $\delta \gg b$ . Сравнивая результаты опытов с теорией, Джеффрис приходит к заключению, что диффузионная теория приводит к значениям  $T_n$ , превышающим на три порядка экспериментальные данные. Если, однако, учесть, что в условиях рассматриваемых экспериментов  $\tau_s \ll \tau_e$ , получим, что на самом деле теоретические значения  $T_n$  на два порядка меньше экспериментальных данных.

В работе<sup>37</sup> исследуется резонанс ядер  $\text{F}^{19}$  в монокристалле  $\text{CaF}_2$ , содержащем примесь атомов марганца. Проведено измерение угловой анизотропии ширины линии ядерного резонанса. Далее, исследован временной ход восстановления сигнала ядерного резонанса после выключения насыщающего поля. При комнатной температуре получены область  $t^{1/2}$  и область экспоненциального возрастания сигнала, что согласуется с теорией (условие  $\delta < b$  выполнено). Найденное из эксперимента значение  $T_n$  приблизительно согласуется с формулой (5,26а).

Таким образом, мы видим, что диффузионная теория находится в согласии с экспериментами, проведенными при сравнительно высоких температурах (когда  $b > \delta$ ). Что касается экспериментов, проведенных при гелиевых температурах (когда  $b < \delta$ ), с некоторыми из них диффузионная теория качественно согласуется, с другими же она находится в противоречии. Это несогласие, возможно, связано с тем, что в условиях этих экспериментов  $\delta/R$  недостаточно мало и поэтому нарушается критерий применимости нашего рассмотрения. Несогласие, возможно, вызвано также примененными нами приближениями, в частности грубостью оценок (4,14), и учетом анизотропии диффузионного барьера.

Что касается вынужденной динамической поляризации ядер, то мы в настоящее время лишены возможности сравнивать результаты диффузионной теории с опытом, так как большинство экспериментов проведено в условиях, когда  $H_+$ - и  $H_-$ -переходы перекрываются (причем уширение электронного парамагнитного резонанса не является чисто неоднородным). В последних работах группы Джеффриса<sup>4</sup> применяются микроволновые поля с длиной волны около 4 мм, в связи с чем перекрытие не имеет места. Однако в обзоре<sup>4</sup> не приводятся данные о зависимости коэффициента усиления ядерной поляризации и времени нарастания вынужденной динамической поляризации (см. формулы (6,8) и (6,12)) от температуры, внешнего поля, концентрации магнитных атомов и микроволновой мощности. В недавнем обзоре Абрагама и Боргини<sup>14</sup> экспериментальные данные о динамической поляризации также не приводятся в столь подробном виде, чтобы можно было провести детальное сравнение теории с опытом.

Отметим, наконец, работы, в которых исследуется поляризация ядер в жидкости, адсорбированной на твердом теле, содержащем магнитные

центры, при подаче переменного поля, вызывающего запрещенные переходы <sup>9, 38, 39</sup>. В результате запрещенных переходов имеет место непосредственная поляризация ядер жидкости, расположенных вблизи твердой поверхности; эта поляризация, далее, переносится внутрь жидкости, но не медленной спиновой диффузией, а гораздо более быстрой молекулярной диффузией.

## § 8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Во введении мы уже отмечали, что интерес к исследованию спиновой диффузии сильно возрос в связи с успехами метода вынужденной динамической поляризации ядер. В связи с этим отметим, что в работах группы Джеффриса достигнута степень поляризации протонов, равная 70% <sup>4</sup>. Образцом служил лантано-магниево-двойной нитрат, в котором 1% ионов лантана замещен ионами неодима. Условия эксперимента были следующие:  $H = 20$  кэ,  $T = 1,5^\circ$  К, внешнее поле перпендикулярно оси симметрии внутрикристаллического поля, частота микроволнового поля 74 кМгц, микроволновая мощность около 100 Мвт.

Уже (или, точнее, наконец) появились сообщения о первых экспериментах с мишенью, содержащей поляризованные протоны. В работе Абрагама и сотрудников <sup>40</sup> измерялась спиновая корреляция при рассеянии поляризованных падающих протонов (с энергией 20 Мэв) на протонах поляризованной мишени (лантано-магниево-двойной нитрат, в котором 0,3% лантана замещено церием) со степенью поляризации протонов, равной 20%.

В работе Берклиевской группы <sup>41</sup> исследовалось рассеяние  $\pi$ -мезонов с энергией 250 Мэв на протонах поляризованной мишени (лантано-магниево-двойной нитрат, в котором 1% лантана замещен неодимом) со степенью поляризации протонов около 25% \*).

Надо, однако, отметить что лантано-магниево-двойной нитрат является далеко не идеальной протонной мишенью. Хотя эта мишень содержит достаточно большое количество атомов водорода ( $3,7 \cdot 10^{22}$  см<sup>-3</sup>), интерпретации экспериментов будет мешать тот факт, что значительно больше протонов содержится в других ядрах мишени.

С этой точки зрения в качестве мишеней более выгодны разные углеводородные соединения (полиэтилен, полистирол), содержащие в качестве магнитных центров примесь свободных радикалов. Однако пока что для таких веществ не удалось получить сильную поляризацию протонов.

Идеальной мишенью для ядерных исследований является твердый водород. Были поставлены эксперименты, в которых проводилось облучение твердого H<sub>2</sub> ( $\gamma$ -квантами, рентгеновскими лучами); таким образом получается решетка H<sub>2</sub>, в которой внедрено малое количество атомарного водорода. Однако дальнейшие эксперименты показали, что микроволновое поле, которое должно вызывать запрещенные переходы, не приводит к поляризации протонов (молекул H<sub>2</sub> \*\*). Объяснение этого факта заключается в следующем (см., например, <sup>4</sup>). Основным состоянием молекулы H<sub>2</sub> (состояние с вращательным квантовым числом  $K$  равным нулю) есть парасостояние, в котором суммарный спин двух протонов равен нулю. Ясно, что и речи не может быть о переворачивании спина одного из протонов молекулы квантом микроволнового поля; действительно, такой пере-

\*) Подробное описание экспериментов, проведенных с протонами поляризованной мишени, читатель найдет в обзорах <sup>4, 14</sup>.

\*\*) Отметим, что резонансные частоты протонов атомарного и молекулярного водорода сильно отличаются. Действительно, в случае атомарного водорода энергия сверхтонкого взаимодействия спинов электрона и протона гораздо больше зеемановской энергии протона.

ход представляет собой пара—орто-преобразование, и требуемая для него энергия на много порядков превышает энергию кванта микроволнового поля.

Однако хорошо известно, что при охлаждении водорода до гелиевых температур можно сохранить в нем в течение достаточно большого промежутка времени значительное количество ортоводорода (отметим, что в рассматриваемом случае это будет затруднено, так как атомарный водород будет являться катализатором, ускоряющим орто—пара-конверсию), и можно ставить вопрос о поляризации спинов протонов, входящих в молекулы ортоводорода. Но в ортосостоянии вращательное квантовое число молекулы  $K = 1$ . Ввиду малой массы протонов это вращение является быстрым, и оно вызывает достаточно быструю релаксацию протонных спинов. Как мы видели в § 3, быстрая релаксация ядер (т. е. малое  $T_n$ ) разрушает динамическую поляризацию.

Дело обстоит совершенно по-другому в случае твердого  $D_2$  или  $HD$ . Основным состоянием молекулы  $D_2$  является ортосостояние, притом суммарный спин двух протонов равен двум с вероятностью  $5/6$  и нулю с вероятностью  $1/6$ . В случае же молекулы  $HD$  вообще нет ограничений, связанных с симметрией. Твердый  $D_2$  и твердый  $HD$  имеют большие перспективы для применения в качестве поляризованных мишеней, если только не помешает тот факт, что электронное спин-решеточное время релаксации велико ввиду отсутствия спин-орбитального взаимодействия. За подробностями и ссылками по вопросу о поляризации чисто водородных мишеней отсылаем к обзорам <sup>4, 14</sup>.

# ПРИЛОЖЕНИЕ А

При выводе формулы (2,7) мы следуем монографии <sup>3</sup>.

Из оператора энергии диполь-дипольного взаимодействия магнитного иона и ядра выделим член  $V$ , пропорциональный  $S_z I_+$ :

$$V = \hbar A S_z I_+, \quad (A,1)$$

где

$$A = -\frac{3}{2} \frac{\hbar \gamma_e \gamma_n}{r^3} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{-i\varphi}. \quad (A,2)$$

Введем функцию корреляции оператора  $AS_z$

$$G(t) = A^2 \langle S_z(0) S_z(t) \rangle \quad (A,3)$$

и ее фурье-преобразование

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(t) e^{-i\omega t} dt. \quad (A,4)$$

Согласно общей теории магнитной релаксации, для времени релаксации ядра имеем

$$[T_n^{\text{неп}}(r, \vartheta)]^{-1} = 2J(\omega_n). \quad (A,5)$$

Таким образом,

$$[T_n^{\text{неп}}(r, \vartheta)]^{-1} = \frac{9}{2} \frac{(\hbar \gamma_e \gamma_n)^2 \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta}{r^6} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle S_z(0) S_z(t) \rangle e^{-i\omega_n t} dt. \quad (A,6)$$

Примем, что корреляция является экспоненциальной, с временем корреляции  $\tau$ . Тогда

$$\langle S_z(0) S_z(t) \rangle = \frac{1}{3} S(S+1) e^{-\frac{|t|}{\tau}} \quad (A,7)$$

и получаем формулу (2,7) основного текста.

Однако, если  $\frac{\hbar \gamma_e H}{kT}$  не мало, формула (А,7) неверна. Действительно, в этом случае  $\langle S_z \rangle \neq 0$ ,  $\langle S_z^2 \rangle \neq \frac{1}{3} S(S+1)$ .

Это обстоятельство легко учесть<sup>42</sup>. Действительно, при  $t=0$  коррелятор  $\langle S_z(0) S_z(t) \rangle$  равен  $\langle S_z^2 \rangle$ , а при  $t=\infty$  он обращается в  $\langle S_z \rangle^2$ . Принимая, что коррелятор меняется во времени экспоненциально, можем написать

$$\langle S_z(0) S_z(t) \rangle = \langle S_z \rangle^2 + (\langle S_z^2 \rangle - \langle S_z \rangle^2) e^{-\frac{|t|}{\tau}}. \quad (\text{А,8})$$

Для  $J(\omega)$  получаем

$$J(\omega) = A^2 \left[ 2\pi\delta(\omega) \langle S_z \rangle^2 + \frac{2\tau}{1+(\tau\omega)^2} (\langle S_z^2 \rangle - \langle S_z \rangle^2) \right]. \quad (\text{А,9})$$

С другой стороны,

$$\begin{aligned} \langle S_z \rangle &= -SB_s \left( \frac{S\hbar\gamma_e H}{kT} \right), \\ \langle S_z^2 \rangle - \langle S_z \rangle^2 &= S^2 B_s' \left( \frac{S\hbar\gamma_e H}{kT} \right) \end{aligned} \quad (\text{А,10})$$

( $B_s$  представляет собой функцию Бриллюэна, штрих означает дифференцирование по аргументу).

Согласно (А,5), (А,9) и (А,10) в правых сторонах формул (2,7) и (2,9) появится дополнительный множитель

$$\frac{3S}{S+1} B_s' \left( \frac{S\hbar\gamma_e H}{kT} \right). \quad (\text{А,11})$$

Изменение величины  $S$  на множитель (А,11) приведет к соответствующему изменению величины  $T_n$  (см. формулы (5,26)). Таким образом, при  $\hbar\gamma_e H > 2kT$  будет иметь место добавочное увеличение  $T_n$  с ростом отношения  $\frac{H}{T}$ .

В работе<sup>42</sup> с помощью формул (А,9) и (А,10) проведен расчет зависимости радиуса диффузионного барьера  $\delta$  от  $\frac{\tau}{T_2}$  и получена формула более точная, чем наши формулы (4,14).

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Приведем некоторые результаты известной работы Ван-Флека, посвященной теории ширины линии магнитного резонанса в жесткой решетке<sup>18</sup>. Будем рассматривать случай ядерного резонанса (при этом можно ограничиться учетом диполь-дипольного взаимодействия спинов).

Среднеквадратичная ширина линии ядерного резонанса ядер данного типа (со спином  $I$  и гиромагнитным отношением  $\gamma_n$ ) дается формулой

$$\begin{aligned} S = \langle (\Delta\omega)^2 \rangle &= \frac{3}{4} I(I+1) \hbar^2 \gamma_n^4 \sum_j' r_{ij}^{-6} (1 - 3 \cos^2 \vartheta_{ij})^2 + \\ &+ \frac{1}{3} \hbar^2 \gamma_n^2 \sum_k I_k (I_k + 1) \gamma_k^2 r_{ik}^{-6} (1 - 3 \cos^2 \vartheta_{ik})^2; \end{aligned} \quad (\text{Б,1})$$

здесь суммирование в первом слагаемом имеет место по всем ядрам, тождественным с ядром  $i$  (штрих означает, что в сумме опущен член  $j=i$ );  $r_{ij}$  — расстояние между ядрами  $i$  и  $j$ ;  $\vartheta_{ij}$  — угол, составляемый вектором  $r_{ij}$  с внешним магнитным полем. Суммирование во втором слагаемом имеет место по ядрам, не тождественным с ядром  $i$ ;  $I_k$ ,  $\gamma_k$  — соответствующие спин и гиромагнитное отношение.

Для кубического кристалла можно вывести формулу<sup>18, 18</sup>

$$\sum_j' r_{ij}^{-6} (1 - 3 \cos^2 \vartheta_{ij})^2 = \frac{1}{2} (a_p + b_p \Lambda), \quad (\text{Б,2})$$

где

$$\Lambda = \lambda_1^4 + \lambda_2^4 + \lambda_3^4; \quad (\text{Б,3})$$

$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ —направляющие косинусы внешнего магнитного поля относительно кубических осей кристалла; величины  $a_p, b_p$  даются формулами

$$\begin{aligned} a_p &= \sum_j' r_{ij}^{-p} [7 - 9(\mu_{1ij}^4 + \mu_{2ij}^4 + \mu_{3ij}^4)], \\ b_p &= \sum_j' r_{ij}^{-p} [-9 + 15(\mu_{1ij}^4 + \mu_{2ij}^4 + \mu_{3ij}^4)] \end{aligned} \quad (\text{Б}, 4)$$

( $\mu_{1ij}, \mu_{2ij}, \mu_{3ij}$ —направляющие косинусы вектора  $\mathbf{r}_{ij}$  относительно кубических осей). Рассмотрим случай кристалла кубической системы, в котором все ядра, обладающие спинами, тождественны. (Б,1) и (Б,2) дают

$$S = \frac{3}{8} I(I+1) \hbar^2 \gamma_n^4 (a_6 + b_6 \Lambda). \quad (\text{Б}, 5)$$

Величины  $a_p, b_p$  зависят от того, является ли кубическая решетка простой ( $\Gamma_c$ ), объемноцентрированной ( $\Gamma_c^v$ ) или гранецентрированной ( $\Gamma_c^f$ ). Численная оценка дает для решетки  $\Gamma_c$

$$S = 12,4 \hbar^2 \gamma_n^4 a^{-6} I(I+1) (\Lambda - 0,19) \quad (\text{Б}, 6a)$$

и для решетки  $\Gamma_c^f$

$$S = 5,7 \hbar^2 \gamma_n^4 a^{-6} I(I+1) (2,12 - \Lambda); \quad (\text{Б}, 6b)$$

при этом  $a$  есть расстояние между ближайшими ядрами.

В случае порошка или поликристалла кубической системы нужно провести усреднение выражения  $(1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})^2$  (либо надо в (Б,5) заменить  $\Lambda$  на  $3/5$ ). В результате получаем

$$S = \frac{3}{5} I(I+1) \hbar^2 \gamma_n^4 \sum_j' r_{ij}^{-6} = \frac{3}{8} I(I+1) \hbar^2 \gamma_n^4 \left( a_6 + \frac{3}{5} b_6 \right). \quad (\text{Б}, 7)$$

Численные оценки дают

$$\sum_j' r_{ij}^{-6} = g a^{-6}, \quad (\text{Б}, 8)$$

где  $g=8,4$  для решетки  $\Gamma_c$ ,  $14,2$  для решетки  $\Gamma_c^v$  и  $14,4$  для решетки  $\Gamma_c^f$ . Таким образом, получаем

$$S = \frac{3}{5} I(I+1) \hbar^2 \gamma_n^4 g a^{-6}. \quad (\text{Б}, 9)$$

Для гауссовой линии функция распределения по  $\Delta\omega = \omega - \omega_n$  имеет вид (учитывая, что  $\varphi(0) = T_2$ )

$$\varphi(\Delta\omega) = \frac{T_2}{\pi} \exp \left\{ -\frac{T_2^2 (\Delta\omega)^2}{\pi} \right\}. \quad (\text{Б}, 10)$$

Таким образом, для гауссовой линии имеем

$$S = \langle (\Delta\omega)^2 \rangle = \frac{\pi}{2T_2^2}. \quad (\text{Б}, 11)$$

Отметим, что для негауссовой линии выражение  $ST_2^2$  зависит от ориентации кристалла относительно внешнего поля.

(Б,9) и (Б,11) дают в случае гауссовой линии (для порошка)

$$T_2 = \left[ \frac{5\pi}{6I(I+1)g} \right]^{1/2} \frac{a^3}{\hbar \gamma_n^2}. \quad (\text{Б}, 12)$$

В случае спина  $I=1/2$  получаем для решетки  $\Gamma_c$

$$T_2 = 0,65 \frac{a^3}{\hbar \gamma_n^2}, \quad (\text{Б}, 13a)$$

а для решеток  $\Gamma_c^v$  и  $\Gamma_c^f$

$$T_2 = 0,49 \frac{a^3}{\hbar \gamma_n^2}. \quad (\text{Б}, 13b)$$

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

Из оператора энергии диполь-дипольного взаимодействия ядер  $i$  и  $j$  выделим член  $V_{ij}$ , вызывающий flip—flop-переходы <sup>1, 3</sup>:

$$V_{ij} = -\frac{(\hbar \gamma_n)^2}{4r_{ij}^3} (I_i^+ I_j^- + I_i^- I_j^+) (1 - 3 \cos^2 \vartheta_{ij}). \quad (\text{B},1)$$

При flip—flop-переходе пары тождественных ядер число конечных состояний на единичный интервал частоты равно  $\frac{T_2}{\sqrt{2}\pi}$  \*). Для вероятности (за единицу времени) flip—flop-перехода пары ядер  $(i, j)$  получим

$$W_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \left( \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \left| V_{ij} \right| \mp \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right) \right|^2 \frac{T_2}{\sqrt{2}\pi}.$$

Так как  $I=1/2$ , это дает

$$W_{ij} = \frac{1}{8\sqrt{2}} \hbar^2 \gamma_n^4 r_{ij}^{-6} (1 - 3 \cos^2 \vartheta_{ij})^2 T_2. \quad (\text{B},2)$$

Рассмотрим кристалл, в котором все ядра, обладающие спинами, тождественны. Формула (B,1) дает (подставляем  $I=1/2$ )

$$S = \frac{9}{16} \hbar^2 \gamma_n^4 \sum_j' r_{ij}^{-6} (1 - 3 \cos^2 \vartheta_{ij})^2. \quad (\text{B},3)$$

Согласно (B,2) и (B,3) имеем

$$\sum_j' W_{ij} = \frac{\sqrt{2}}{9} S T_2. \quad (\text{B},4)$$

Предполагая, что линия ядерного резонанса имеет гауссову форму, применяем (B,11) и получаем

$$\sum_j' W_{ij} = \frac{\pi}{9\sqrt{2}T_2}. \quad (\text{B},5)$$

Согласно формуле (4,7), для определения коэффициента спиновой диффузии  $D$  нужно вычислить вероятность  $W$  flip—flop-перехода пары ближайших тождественных ядер. Легко сообразить, что  $W$  будет равно отношению выражения (B,5) к величине  $g$ , которая фигурирует в формуле (B,7) (величина  $g$  играет роль эффективного числа ближайших соседей). Эта процедура, однако, справедлива лишь в том случае, если проводить усреднение по направлениям (в частности, эта процедура точна для порошка или поликристалла кубической системы).

В результате получаем для решеток  $\Gamma_c$

$$D = \frac{a^2}{34T_2},$$

а для решеток  $\Gamma_c^v$  и  $\Gamma_c^f$

$$D = \frac{a^2}{53T_2}.$$

\*) Учитываем, что  $\varphi(0) = \frac{T_2}{\pi}$  (см. приложение Б). Множитель  $\sqrt{2}$  получается вследствие того, что для системы двух тождественных ядер суммарная ширина состояния в  $\sqrt{2}$  раз больше, чем для одного ядра (это утверждение, однако, является точным только для распределения Гаусса). По-другому это утверждение доказывается следующим образом. Число конечных состояний на единичный интервал частоты равно

$$\int \int \delta(\omega_i - \omega_j) \varphi(\omega_i - \omega_n) \varphi(\omega_j - \omega_n) d\omega_i d\omega_j = \int [\varphi(\Delta\omega)]^2 d\omega = \frac{T_2}{\sqrt{2}\pi},$$

где для  $\varphi(\Delta\omega)$  мы воспользовались формулой (B,10).

В большинстве работ по спиновой диффузии пользуются следующей оценкой:

$$D = \frac{a^2}{30T_2} \quad (\text{В},6)$$

# ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Для кубического кристалла (4,11), (Б,2) и (В,3) дают (рассматриваем кристалл, в котором все ядра, обладающие спинами, тождественны)

$$D = \frac{\lambda \sqrt{\pi}}{72 \sqrt{2}} \hbar \gamma_n^2 \frac{a_4 + b_4 \Lambda}{\sqrt{a_6 + b_6 \Lambda}} \quad (\text{Г},1)$$

Численная оценка величин  $a_4$ ,  $b_4$ ,  $a_6$ ,  $b_6$  приводит к следующим результатам (рассматриваем случай гауссовой линии,  $\lambda = 1$ ): для решетки  $\Gamma_c$

$$D = 9,3 \cdot 10^{-2} \frac{\hbar \gamma_n^2}{a} \frac{\Lambda + 0,27}{\sqrt{\Lambda - 0,19}} \quad (\text{Г},2a)$$

а для решетки  $\Gamma_c^f$

$$D = 5,3 \cdot 10^{-2} \frac{\hbar \gamma_n^2}{a} \frac{4,04 - \Lambda}{\sqrt{2,13 - \Lambda}} \quad (\text{Г},2б)$$

Для решетки  $\Gamma_c$  (например,  $\text{F}^{19}$  в решетке  $\text{CaF}_2$ ) из формулы (Г,2a) следует, что отношение значений  $D$  при внешнем поле, направленном соответственно вдоль [100], [110] и [111], равно 1 : 1 : 1,15, т. е. анизотропия  $D$  мала.

При переходе к порошку (или поликристаллу) нужно в формулах (Г,2) заменить  $\Lambda$  на 3/5. Применяя, далее, формулы (Б,13), получаем значения  $D$  для порошков или поликристаллов кубической системы. В частности, для решетки  $\Gamma_c$

$$D = \frac{a^2}{12T_2} \quad (\text{Г},3a)$$

а для решетки  $\Gamma_c^f$

$$D = \frac{a^2}{13,5T_2} \quad (\text{Г},3б)$$

Мы считаем, что эти оценки коэффициента  $D$  являются более точными, чем оценка (4,8). Действительно, оценки (Г,3) учитывают тот факт, что flip — flop-переходы имеют место не только для ближайших тождественных ядер.

# ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Приведем основные результаты, полученные в работе Буишвили и Зубарева <sup>23</sup>, в которой дан квантостатистический вывод уравнения Бломбергена (5,1).

Рассматривается кристалл, в котором ядра, обладающие спинами, тождественны. Гамильтониан системы записывается в виде (переменное поле отсутствует)

$$\mathcal{H} = -\hbar \gamma_n H \sum_i I_i^z + \frac{1}{2} \sum_{ij}' U^{\alpha\beta}(i, j) I_i^\alpha I_j^\beta + \sum_{im} V^{\alpha\beta}(i, m) I_i^\alpha S_m^\beta + \mathcal{H}_e \quad (\text{Д},1)$$

Индексы  $i, j$  нумеруют ядра, индекс  $m$  нумерует магнитные ионы, под дважды повторяющимся греческим индексом подразумевается суммирование от единицы до трех ( $x, y, z$ );  $U^{\alpha\beta}$ ,  $V^{\alpha\beta}$  — операторы, явный вид которых легко определить, если воспользоваться формулой энергии диполь-дипольного взаимодействия (отметим, что диагональные составляющие тензоров  $U^{\alpha\beta}$ ,  $V^{\alpha\beta}$  вещественны, а недиагональные составляющие чисто мнимы);  $\mathcal{H}_e$  гамильтониан решетки и магнитных ионов (за исключением гамильтониана их диполь-дипольного взаимодействия с ядрами).

Применяя метод статистического оператора неравновесной системы, развитый в работе <sup>24</sup>, для  $z$ -составляющей ядерной намагниченности авторы получают уравнение

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left( D_{\alpha\beta} \frac{\partial M}{\partial x_\beta} \right) - L(r) (M - M_0) \quad (\text{Д},2)$$

При отсутствии диффузионного барьера тензор  $D_{\alpha\beta}$  дается формулой

$$D_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_j' x_{ij}^\alpha x_{ij}^\beta W_{ij}, \quad (\text{Д},3)$$

где

$$W_{ij} = \frac{\sqrt{\pi}}{16h^2 \sqrt{S}} [U^{zz}(i, j)]^2. \quad (\text{Д},4)$$

В случае гауссовой линии ядерного резонанса расчет выражения (Д,4) приводит к формуле (В,2). Далее, в случае кубического кристалла можно в (Д,3) заменить  $x_{ij}^\alpha x_{ij}^\beta$  на  $1/3 r_{ij}^2 \delta_{\alpha\beta}$ . Таким образом, (Д,3) сводится к  $D_{\alpha\beta} = D \delta_{\alpha\beta}$ , где  $D$  дается формулой (4,9).

При учете диффузионного барьера каждый член суммы в (Д,3) умножается на соответствующую экспоненту, показатель которой пропорционален квадрату разности резонансных частот ядер  $i$  и  $j$ .

Входящая в (Д,2) величина  $L$  дается формулой

$$L(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2h^2} \sum_{mm'} V^{-z}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_m) V^{+z}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{m'}) K_{mm'}(\omega_n). \quad (\text{Д},5)$$

где

$$V^{\pm z} = V^{xz} \pm iV^{yz}, \quad K_{mm'}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle S_m^z(0) S_{m'}^z(t) \rangle e^{-i\omega t} dt. \quad (\text{Д},6)$$

Можно показать, что

$$-\frac{1}{2h^2} \sum_m V^{-z}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_m) V^{+z}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_m) K_{mm}(\omega_n) = \frac{15}{2} C \sum_m |\mathbf{r}-\mathbf{r}_m|^{-6} \sin^2 \vartheta_m \cos^2 \varphi_m$$

( $\vartheta_m$ ,  $\varphi_m$  — полярный угол и азимут вектора  $\mathbf{r}-\mathbf{r}_m$  относительно внешнего поля  $\mathbf{H}$ ). Таким образом, если провести усреднение по углу  $\vartheta_m$ , диагональная часть  $L(\mathbf{r})$  сводится к члену  $C \sum_m |\mathbf{r}-\mathbf{r}_m|^{-6} (M-M_0)$  уравнения (5,4).

Аналогично, недиагональная часть  $L(\mathbf{r})$  сводится к выражению

$$\frac{15}{2} C \sum_{mm'} |\mathbf{r}-\mathbf{r}_m|^{-3} |\mathbf{r}-\mathbf{r}_{m'}|^{-3} \sin \vartheta_m \cos \vartheta_m \sin \vartheta_{m'} \cos \vartheta_{m'} e^{i(\varphi_m - \varphi_{m'})}.$$

Этот результат можно также получить, применяя путь, приведенный в приложении А, если вместо формулы (А,1) взять выражение, просуммированное по магнитным ионам:

$$V = \hbar \sum_m A_m S_m^z I^+,$$

где  $A_m = -\frac{3}{2} \frac{\hbar \gamma_e \gamma_n}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_m|^3} \sin \vartheta_m \cos \vartheta_m e^{-i\varphi_m}$ .

Однако недиагональной частью  $L(\mathbf{r})$  можно пренебречь при не слишком большой концентрации магнитных ионов.

## ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Приведем вывод формулы (5,26а), данный Де-Наном<sup>25</sup> (см. также<sup>3, 26</sup>).

1. Исходим из уравнения (5,1). Рассматривая стационарный случай при наличии насыщающего поля и ограничиваясь одним членом в сумме по магнитным ионам, получаем уравнение

$$D \Delta M - C r^{-6} (M - M_0) - 2AM = 0,$$

или

$$\Delta M - \beta r^{-6} (M - M_0) - L^{-2} M = 0, \quad (\text{Е},1)$$

где

$$L = \left( \frac{D}{2A} \right)^{1/2}. \quad (\text{Е},2)$$



Решаем (Е,1) при граничных условиях

$$M(0) = M_0, \quad M(\infty) = 0.$$

Ниже мы увидим, что всегда выполнено условие  $b \ll L$ . При  $r \gg b$  можно в (Е,1) пренебречь релаксационным членом, и уравнение принимает вид

$$\Delta M - L^{-2}M = 0, \quad (\text{Е,3})$$

центрально-симметричное решение которого, удовлетворяющее условию  $M(\infty) = 0$ , пропорционально  $\frac{1}{r} \exp\left(-\frac{r}{L}\right)$ . Для определения коэффициента пропорциональности нужно это решение сплести с решением (Е,1) при малых  $r$ . С другой стороны, при  $b \ll r \ll L$  член  $L^{-2}M$  в (Е,1) роли не играет и решение равно  $M_0 \frac{b}{r}$  (см. (5,14); так как диффузионный барьер не учитываем,  $F=b$ ). Итак, при  $r \gg b$

$$M(r) = M_0 \frac{b}{r} \exp\left(-\frac{r}{L}\right). \quad (\text{Е,4})$$

Множитель  $\exp\left(-\frac{r}{L}\right)$  вызван наличием насыщающего поля. Этот множитель играет роль для значений  $r$  порядка и больше  $L$ . Существенно, что эти расстояния значительно превышают  $b$ .

2. Опишем вокруг каждого из магнитных ионов сферу радиуса  $b$ . Примем, что внутри этих сфер ядерные спины постоянно находятся в равновесии с решеткой, а в объеме вне этих сфер можно пренебречь непосредственной релаксацией. Таким образом, вместо уравнения (Е,1) получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial M}{\partial t} &= D \Delta M - 2AM \quad \text{при } |\mathbf{r} - \mathbf{r}_m| \geq b, \\ M &= M_0 \quad \text{при } |\mathbf{r} - \mathbf{r}_m| \leq b. \end{aligned} \quad (\text{Е,5})$$

3. Рассмотрим стационарный случай. Решаем уравнение (Е,3) при  $r > b$  с условиями

$$M(b) = M_0, \quad \left. \frac{dM}{dr} \right|_R = 0.$$

Центрально-симметричное решение можно записать в виде

$$M(r) = \frac{1}{r} [c_1 \operatorname{sh} kr + c_2 \operatorname{ch} kr], \quad k = \frac{1}{L} = \left(\frac{2A}{D}\right)^{1/2}. \quad (\text{Е,6})$$

Граничные условия дают

$$c_1 = \frac{b}{kb + \Delta} M_0, \quad \frac{c_2}{c_1} = \Delta = \frac{kR - \operatorname{th} kR}{1 - kR \operatorname{th} kR}. \quad (\text{Е,7})$$

Определяем  $T_n$  формулой (см. (5,22))

$$T_n = (2A_{1/2})^{-1}. \quad (\text{Е,8})$$

Согласно смыслу  $A_{1/2}$ , понимая в (Е,6) под  $k$

$$k = \left(\frac{2A_{1/2}}{D}\right)^{1/2} = (DT_n)^{-1/2}, \quad (\text{Е,9})$$

должны иметь

$$\int_b^R M(r) r^2 dr = \frac{1}{2} \int_b^R M_0 r^2 dr,$$

что дает

$$k^2 = \frac{6b\Delta}{(kb + \Delta) R^3}. \quad (\text{Е,10})$$

Допустим, что  $kR \ll 1$  (это допущение будет оправдано ниже); тогда имеем  $\Delta = 1/3 (kR)^3$  и простые преобразования дают

$$k^2 = \frac{3b}{R^3}. \quad (\text{Е,11})$$

Учитывая, что  $b \ll R$ , получаем  $kR \ll 1$  (и тем более  $kb \ll 1$ ). (Е,9), (Е,11) и (2,4) дают

$$T_n = \frac{R^3}{3Db} = \frac{1}{4\pi NDb} \quad (Е,12)$$

Таким образом, получаем формулу (5,26а) основного текста.

4. В работе <sup>25</sup> проведено также рассмотрение чисто релаксационной задачи, решаются уравнения (Е,5) в отсутствие члена  $2AM$ . Результат рассмотрения показывает, что суммарный ядерный магнитный момент образца релаксирует экспоненциально, с временем релаксации, даваемым формулой (Е,12).

### ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

Приведем вывод выражения  $T_n$  при  $b \ll \delta$ , данный в работе <sup>19</sup>.

Если отношение  $\delta/b$  достаточно велико, диффузия в слое  $\delta < r < R$  будет происходить значительно быстрее, чем непосредственная релаксация ядер, расположенных на расстоянии порядка  $\delta$  от магнитного иона. В таком случае в системе ядер, расположенных в шаровом слое  $\delta < r < R$  (речь идет о всех шаровых слоях вокруг каждого из магнитных ионов образца), установится внутреннее равновесие, и затем этот слой будет постепенно приходить в равновесие с решеткой. Вследствие этого в слое  $\delta < r < R$  ядерная намагниченность  $M$  будет функцией только  $t$ , но не  $r$ . Время релаксации ядерного магнитного момента образца можно получить, усредняя  $\frac{C}{r^6}$  по всем ионам, расположенным на расстоянии  $r > \delta$  от ядра. Итак,

$$T_n^{-1} = \int_{\delta}^{\infty} \frac{C}{r^6} N dV = \frac{4\pi N}{3} C \delta^{-3}.$$

Применяя (2,4), получим формулу (5,26б).

### ПРИЛОЖЕНИЕ З

Для лучшего выяснения физической сущности решения задачи с диффузионным барьером проведем решение уравнения (5,4) при следующем виде функции  $D(r)$ :

$$D(r) = \begin{cases} D_i & \text{при } r < \delta, \\ D & \text{при } r > \delta. \end{cases} \quad (3,1)$$

Введем обозначения:

$$\beta_i = \frac{C}{D_i}, \quad \beta = \frac{C}{D}. \quad (3,2)$$

При  $r > \delta$  решение дается выражением (5,6); при  $r < \delta$  решение дается аналогичной формулой, но аргументом функций  $I_{\pm 1/4}$  будет  $\frac{\beta_i^{1/2}}{2r^2}$ , а соответствующие коэффициенты обозначим через  $A_i, B_i$ .

Граничные условия имеют вид  $M(0) = M_0, \quad M(\infty) = 0$ . При  $r = \delta$  надо сплечь выражения  $M(r)$  и  $D(r) dM/dr$ . Совокупность этих четырех условий определяет коэффициенты  $A, B, A_i, B_i$ .

Условие  $M(0) = M_0$  дает  $A_i = B_i$ . Из формулы (5,8) опять имеем, что условие  $M(\infty) = 0$  дает  $A = \frac{\pi \beta^{1/8}}{4\Gamma(5/4)}$ . Далее, вместо величины  $B$  введем по формуле (5,10)

величину  $F$ . После применения условий  $M(0) = M_0$  и  $M(\infty) = 0$  остаются две неопределенные постоянные  $A_i, F$ , которые определяются из условий сшивания.

В общем случае получаются довольно громоздкие формулы, поэтому ограничимся рассмотрением случая  $\delta \ll \beta_i^{1/4}$ . Тогда при  $r < \delta$

$$M(r) = M_0 \left[ 1 - A_i \frac{2^{1/2} r^{1/2}}{\pi^{1/2} \beta_i^{1/4}} \exp \left( -\frac{\beta_i^{1/2}}{2r^2} \right) \right], \quad \frac{dM}{dr} = -M_0 A_i \frac{2^{1/2} \beta_i^{1/4}}{\pi^{1/2} r^{5/2}} \exp \left( -\frac{\beta_i^{1/2}}{2r^2} \right), \quad (3,3)$$

(при дифференцировании возникает еще один член, которым, однако, можно пренебречь).

Составляя условия сшивания  $M$  и  $D(r)$   $dM/dr$  при  $r=\delta$  и исключая из этих двух соотношений  $A_i$ , получаем связь между внешними значениями  $M$  и  $dM/dr$  при  $r=\delta$ :

$$M'(\delta+0) = -\frac{\beta}{\beta_i^{1/2} \delta^3} [M_0 - M(\delta)] \quad (3,4)$$

(вместо  $M(\delta+0)$  можно писать  $M(\delta)$ , так как  $M(r)$  непрерывно при  $r=\delta$ ).

Если  $D_i$  стремится к нулю, т. е.  $\beta_i$  стремится к бесконечности, (3,4) дает  $M'(\delta+0)=0$ . Другими словами, если при  $r<\delta$   $D(r)=0$ , для внешнего решения получаем граничное условие (5,23) при  $r=\delta$ .

Пусть теперь выполнены условия

$$b = 0,68\beta^{1/4} \ll \delta \ll \beta_i^{1/4}.$$

Тогда при  $r<\delta$  пользуемся формулой (3,3), а при  $r>\delta$  — формулой (5,12):

$$M(r) = M_0 \left( \frac{F}{r} - \frac{\beta}{12r^4} \right). \quad (3,5)$$

Составляя условия сшивания и опять исключая величину  $A_i$ , получим соотношение

$$\frac{F - \frac{\beta}{3\delta^3}}{1 - \frac{F}{\delta} + \frac{\beta}{12\delta^4}} = \frac{\beta}{\beta_i^{1/2} \delta}, \quad (3,6)$$

выражающее в неявном виде  $F$  через  $\beta$ ,  $\beta_i$ ,  $\delta$ .

В пределе, когда  $D_i \rightarrow 0$ ,  $\beta_i \rightarrow \infty$ , (3,6) дает

$$F = \frac{\beta}{3\delta^3}, \quad (3,7)$$

т. е. получаем (5,26б).

Выражая  $A_i$  через  $F$ , легко получить формулу для  $M(r)$  при  $r$  меньших, но близких к  $\delta$ :

$$M(r \leq \delta) = M_0 \left\{ 1 - \left( 1 - \frac{3F}{4\delta} \right) \exp \left[ -\frac{\beta_i^{1/2} (\delta - r)}{\delta^3} \right] \right\}. \quad (3,8)$$

Из последней формулы следует, что убывание  $M(r)$  от значения, равного  $M_0$ , к значению  $M(\delta) \ll M_0$  в основном происходит в слое  $\left( \delta - \frac{\delta^3 D_i^{1/2}}{C^{1/2}}, \delta \right)$ . В пределе, когда  $D_i \rightarrow 0$ , толщина этого слоя стремится к нулю.

*Добавления при корректуре.* 1. Изложенная в § 5 диффузионная теория ядерной релаксации не согласуется главным образом с низкотемпературными измерениями, когда применяются образцы с такими концентрациями магнитных ионов, что выполняется  $\tau_s \ll \tau_l$  (см. § 7). Возможно поэтому, что теория расходится с опытом потому, что мы принимали (см. § 2) при  $\tau_s < \tau_l$   $\tau \approx \tau_s$ . Надо, однако, учесть, что при малой концентрации магнитной примеси энергия электронных спин-спин-взаимодействий будет меньше энергии ядерных спинов к решетке. Тогда при  $\tau_s < \tau_l$  эффективное  $\tau \neq \tau_s$ , а будет промежуточным между  $\tau_s$  и  $\tau_l$ , что (см. § 7) приведет к улучшению согласия теории с экспериментальными данными группы Джеффриса.

2. В недавней работе М. Гольдмана (Phys. Rev. A138, 1675 (1965)) исследована релаксация протонов в парадибромобензоле. Природа и концентрация магнитной примеси были неизвестны (концентрация примеси, однако, столь мала, что для всех  $T$   $\tau_l \ll \tau_s$  и  $\tau = \tau_l$ ). При  $T = 4,2^\circ \text{K}$  была определена зависимость времени релаксации протонов  $T_2$  от поля (в интервале от нуля до 140 э). Получено, что с ростом поля зависимость  $T_2 \propto H^{1/2}$  сменяется зависимостью  $T_2 \propto H^2$ . Этот результат согласуется с (5,27а), (5,27б) и (4,14а), если принять, что  $\tau_l$  не зависит от  $H$  и  $\tau_l > T_2$ . В работе отмечается, что полученная на опыте зависимость  $T_2(H)$  хорошо соответствует теоретической кривой для модели прямоугольной ямы.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. N. Bloembergen, *Physica* **15**, 386 (1949).
2. A. Abragam, *Phys. Rev.* **98**, 1729 (1955).
3. A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, Oxford, 1961 (см. перевод: А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, М., ИЛ, 1963).
4. C. D. Jeffries, *Dynamic Nuclear Orientation*, Interscience Publ., New York, 1963.
5. Г. Р. Хуцишвили, *УФН* **71**, 9 (1960).
6. O. S. Leifson, C. D. Jeffries, *Phys. Rev.* **122**, 1781 (1961).
7. E. Erb, J. L. Motchane, J. Uehersfeld, *Compt. rend.* **246**, 2121, 3050 (1958); *J. phys. et radium* **19**, 843 (1958).
8. A. Abragam, W. G. Proctor, *Compt. rend.* **246**, 2253 (1958).
9. J. L. Motchane, *Ann. de phys.* **7**, 139 (1962).
10. M. Abraham, M. A. H. McCousland, F. N. H. Robinson, *Phys. Rev. Letts.* **2**, 449 (1959).
11. А. В. Кессених, А. А. Маненков, *ФТТ* **5**, 1143 (1963).
12. А. В. Кессених, Кандидатская диссертация (Казань, 1964).
13. А. В. Кессених, А. А. Маненков, Г. И. Пятницкий, *ФТТ* **6**, 827 (1964).
14. A. Abragam, M. Borghini, *Progr. Low Temp. Phys.*, vol. 4 (ed. by C. J. Gorter), North-Holland Publ., Amsterdam, 1964.
15. Б. Н. Провоторов, *ЖЭТФ* **41**, 1582 (1961).
16. E. R. Andrew, K. M. Swanson, B. R. Williams, *Proc. Phys. Soc.* **77**, 36 (1961).
17. B. Josephson, M. W. P. Strandberg, *J. Phys. Chem. Sol.* **23**, 67 (1962).
18. J. H. Van-Vleck, *Phys. Rev.* **74**, 1168 (1948).
19. W. E. Blumberg, *Phys. Rev.* **119**, 79 (1960).
20. Г. Р. Хуцишвили, *Тр. Ин-та физ. АН ГрузССР* **2**, 115 (1954); **4**, 3 (1956); *ЖЭТФ* **31**, 424 (1956).
21. Г. Р. Хуцишвили, *ЖЭТФ* **42**, 1311 (1962).
22. G. R. Khutsishvili, *Paramagnetic Resonance* (ed. by W. Low), vol. 2, Academic Press, New York, 1963, стр. 486.
23. Л. Л. Буишвили, Д. Н. Зубарев, *ФТТ* **7**, 722 (1965).
24. Д. Н. Зубарев, *ДАН СССР* **140**, 92 (1961).
25. P. G. de Gennes, *J. Phys. Chem. Sol.* **3**, 345 (1958).
26. E. D. Jones, *Dissertation* (University of Washington, Seattle, 1962).
27. Л. Л. Буишвили, *ФТТ* **3**, 2452 (1961); **5**, 1574 (1963).
28. J. Winter, *Quantum Electronics* (ed. by C. H. Townes), Columbia University Press, New York, 1960.
29. Г. Р. Хуцишвили, *ЖЭТФ* **43**, 2179 (1962).
30. R. V. Pound, *J. Phys. Chem.* **57**, 743 (1953).
31. J. Winter, *Comp. rend.* **249**, 2192 (1959).
32. M. Borghini, *Proc. VII Conf. Low. Temp. Phys.*; North-Holland Publ., Amsterdam, 1961, стр. 152.
33. W. W. Simmons, W. J. O'Sullivan, W. A. Robinson, *Phys. Rev.* **127**, 1168 (1962).
34. А. В. Кессених, В. И. Лушиков, А. А. Маненков, Ю. В. Таран, *ФТТ* **5**, 443, 1640 (1963).
35. А. В. Кессених, В. И. Лушиков, А. А. Маненков, Ю. В. Таран, *Преприят ОИЯИ*, P-1518 (1964).
36. Б. С. Неганов, Л. Б. Парфенов, В. И. Лушиков, Ю. В. Таран, *ЖЭТФ* **45**, 395 (1963).
37. А. Г. Ахмедов, Р. А. Даутов, *ФТТ* **6**, 529 (1964).
38. J. Korringa, D. O. Seevers, H. C. Torrey, *Phys. Rev.* **127**, 1143 (1962).
39. J. Uehersfeld, *Compt. rend.* **256**, 3655 (1963).
40. A. Abragam, M. Borghini, P. Catillon, J. Coustham, P. Robeau, J. Thirion, *Phys. Letts.* **2**, 310 (1962).
41. O. Chamberlain, G. Schulz, G. Shapiro, C. D. Jeffries, *Bull. Amer. Phys. Soc.* **8**, 38 (1963); G. Schulz et al., *Bull. Amer. Phys. Soc.* **8**, 325 (1963).
42. H. E. Rorschach, *Physica* **30**, 38 (1964).