1968 г. Ноябрь *Том 96, вып. 3*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

548.0:53

СПИНОВАЯ ДИФФУЗИЯ И ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В КРИСТАЛЛЕ, СОДЕРЖАЩЕМ МАГНИТНУЮ ПРИМЕСЬ

Г. Р. Хуцишвили

Диффузия ядерного спина играет существенную роль при релаксации и динамической поляризации ядер в неметаллическом диамагнитном кристалле с малой концентрацией магнитной примеси (см. работы [1-3]). Исследование диффузии ядерного спина приобрело большой интерес в связи с тем, что метод динамической поляризации (так называемый солид-эффект) оказался самым мощным методом получения поляризованной протонной мишени.

Понятие о диффузии ядерного спина было введено в работах [4,5]. Дальнейшее развитие теория спиновой диффузии получила в работах [6-10].

В настоящем обзоре суммируются результаты теории релаксации ядер в неметаллическом диамагнитном кристалле, содержащем относительно малое количество парамагнитных атомов, и сравниваются результаты этой теории с экспериментальными данными, опубликованными после 1964 г. (более ранние эксперименты рассмотрены в нашем обзоре [3]). В конце обзора рассмотрена роль диполь-дипольного резервуара магнитных ионов в процессе релаксации ядерных спинов.

I

Приведем основные результаты диффузионной теории ядерной магнитной релаксации в случае ядерного спина, равного 1/2 [9,3]. Время ядерной релаксации T_n (время релаксации суммарного ядерного магнитного момента образца) дается формулами *)

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

$$T_n=\frac{0{,}05}{NDb}\left(\frac{\delta}{b}\right)^3=\frac{(\delta R)^3}{C}\quad \text{при}\quad b<\delta. \tag{1б}$$

В этих формулах N — концентрация магнитных ионов, R — радиус сферы, приходящейся на один магнитный ион, причем

$$\frac{4\pi}{3}R^3N=1. \tag{2}$$

Величина C дается формулой

$$C=\frac{2}{5}(\gamma_n g\beta)^2 S(S+1)\frac{\tau}{1+(\tau\gamma_n H)^2}\,. \tag{3}$$

Далее S, g, γ_e представляют собой соответственно эффективный спин, g-фактор и гиромагнитное отношение магнитного иона, β —

*) Почти всюду, под знаками «больше» или «меньше» мы подразумеваем «значительно больше» и соответственно «значительно меньше».

боровский магнетон, γ_n — гиромагнитное отношение ядра, τ — время корреляции величины S_z (ось z выбрана вдоль направления внешнего магнитного поля **H**), $\omega_n = \gamma_n H$ — частота ядерного резонанса.

Отметим, что время непосредственной релаксации ядра, вызываемой находящимся от него на расстоянии r магнитным ионом, дается выражением $T_{\text{неп}}(r) = r^6/C$. Отметим также, что при выводе формулы (3) предполагается, что функция корреляции величины S_z является экспоненциальной с временем корреляции τ.

В большинстве проведенных до сих пор экспериментов выполнено условие $\tau\gamma_n H \gg 1$. В таком случае вместо (3) можно пользоваться более простой формулой

$$C = \frac{2}{5}\frac{(g\beta)^2 S(S-1)}{\tau H^2}. \tag{4}$$

Входящая в формулы (1) величина b дается выражением

$$b = 0{,}68\left(\frac{C}{D}\right)^{1/4}. \tag{5}$$

D представляет собой коэффициент диффузии ядерного спина на таком расстоянии от магнитного иона, на котором смещение ядерной зеемановской частоты, обусловленное локальным полем магнитного иона, пренебрежимо мало. Если пренебречь эффектами угловой анизотропии, то D дается формулой

$$D = l\frac{a^2}{T_2}, \tag{6}$$

где a — расстояние между соседними ядерными спинами, T_2 — время поперечной ядерной релаксации. Для численного коэффициента l в большинстве работ принимают значение 1/30 или 1/50. Проведенная нами оценка показывает (см. работу [3]), однако, что это значение занижено. В частности, для простой кубической решетки получается $l \approx 1/12$. Отметим, что в работе [11] проведен детальный расчет величины D. Численные оценки проведены для простой кубической решетки. Если пренебречь слабой анизотропией, получается $D = 0{,}15\,\hbar\gamma_n^2/a$. Но для простой кубической решетки, при пренебрежении анизотропией, имеем [3] $T_2 = 0{,}65\,a^3/\hbar\gamma_n^2$. Таким образом, приходим к формуле (6) с $l \cong 1/10$.

Формула (1б) получена в рамках модели прямоугольной ямы для диффузионного барьера. δ представляет собой радиус диффузионного барьера и дается формулами

$$\delta \sim \left(2S\frac{\gamma_e}{\gamma_n}\right)^{\alpha} a \quad \text{при } \tau > T_2 \text{ или } S\hbar\gamma_l H > kT, \tag{7а}$$

$$\delta \sim \left[2S\frac{\gamma_e}{\gamma_n} B_s\left(\frac{S\hbar\gamma_e H}{kT}\right)\right]^{\alpha} a \quad \text{при } \tau < T_2; \tag{7б}$$

B_s — функция Бриллюэна, $\alpha = 1/4 \div 1/3$ *).

Если, в частности, $\tau < T_2$ и $S\hbar\gamma_e H < kT$, то

$$\delta \sim \left[\frac{2}{3}S(S+1)\frac{\gamma_e}{\gamma_n}\frac{h\gamma_e H}{kT}\right]^{\alpha} a. \tag{7в}$$

---

*) Точнее, $\alpha = 1/4$, если рассматривать барьер для диффузии спина, и $\alpha = 1/3$, если рассматривать барьер для переходов спина, вызываемых резонансным радиочастотным полем [3]. Эти две величины будем обозначать соответственно через $\delta(1/4)$ и $\delta(1/3)$.

Через τ_l и τ_s обозначим спин-решеточное и спин-спиновое времена релаксации магнитного иона. Величина τ_l зависит от T и H, а также от N *). Величина τ_s почти не зависит от T и H, но зависит от N.

Предположение об экспоненциальной зависимости коррелятора S_z от времени хорошо подтверждается экспериментом в том случае, когда переориентация спина магнитного иона обусловлена его взаимодействием с решеткой. Однако заранее неясно, будет ли предположение об экспоненциальной зависимости справедливым в том случае, когда переориентация спина обусловлена в основном спин-спиновым взаимодействием.

В работе Меликии [13] проведен расчет второго и четвертого моментов фурье-компоненты коррелятора S_z для того случая, когда переориентация спина магнитного иона обусловлена спин-спиновым взаимодействием. Полученная для отношения M_4/M_2^2 формула показывает, что при относительной концентрации магнитной примеси, меньшей 1—2%, зависимость фурье-компоненты коррелятора от частоты является лоренцевой (точнее, можно считать, что эта зависимость дается обрезанной лоренцевой кривой с частотой обрезания, значительно превышающей ω_n), что приводит к экспоненциальной зависимости коррелятора от времени. Для величины τ_s в случае кубического кристалла и $S = 1/2$ получается следующее выражение **):

$$\frac{1}{\tau_s} = \varkappa \frac{\hbar \gamma_e^2}{a^3} f, \tag{8}$$

где f — относительная концентрация магнитной примеси, $\varkappa$ — коэффициент порядка единицы, зависящий от типа решетки и от ориентации внешнего поля относительно осей кристалла. Для простой кубической решетки в случае внешнего поля, направленного вдоль [100], $\varkappa = 1{,}8$.

Примем, что [8, 14]

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_l} + \frac{1}{\tau_s}. \tag{9}$$

Если $\tau_l < \tau_s$, имеем $\tau \simeq \tau_l$, если же $\tau_s < \tau_l$, то $\tau \simeq \tau_s$. Надо, однако, учесть, что в случае $\tau_s < \tau_l$ при релаксации ядер возможен нагрев диполь-дипольного резервуара магнитных ионов. Эту возможность мы пока не будем учитывать (см. гл. VIII).

Критерий справедливости вышеприведенных результатов имеет вид

$$a < \max(b, \delta) < R. \tag{10}$$

Для зависимости T_n от N, H и T получаем (в случае $\tau\gamma_n H \gg 1$)

$$T_n \alpha N^{-1} \tau^{1/4} H^{1/2} \quad \text{при} \quad b > \delta, \tag{11а}$$

$$T_n \alpha N^{-1} \tau H^2 \delta^3 \quad \text{при} \quad b < \delta. \tag{11б}$$

*) Согласно теории спин-решеточной релаксации Кронига — Ван-Флека, τ_l не должно зависеть от N. Согласно же опыту, с ростом N τ_l сперва остается постоянным, а потом убывает (например, в случае рубина τ_l начинает убывать при концентрации хрома около 0,03 ат.%). Подробнее о спин-решеточной релаксации и зависимости τ_l от N см. монографию [12].

**) В обзоре [3] для грубого определения порядка величины τ_s мы пользовались формулой

$$\hbar/\tau_s = \beta^2/8R^3 = \pi N \beta^2/6. \tag{8а}$$

Для простой кубической решетки $R^3 = 3a^3/4\pi f$; таким образом, (8) приводит к значению τ_s на порядок меньшему, чем дает формула (8а).

При произвольном значении величины $\tau\gamma_n H$ получаем

$$T_n \alpha N^{-1}\left[\frac{1+(\tau\gamma_n H)^2}{\tau}\right]^{1/4} \quad \text{при} \quad b > \delta, \tag{12а}$$

$$T_n \alpha N^{-1}\frac{1+(\tau\gamma_n H)^2}{\tau}\delta^3 \quad \text{при} \quad b < \delta. \tag{12б}$$

Учитывая, что с ростом температуры τ убывает (если $\tau_l < \tau_s$) или остается постоянным (если $\tau_s < \tau_l$), получаем, что зависимость T_n от T при некоторой температуре (когда выполнено условие $\tau\gamma_n H \simeq 1$) может обладать минимумом.

Если $b > \delta$, то говорят, что имеет место случай релаксации ограниченной диффузией; если же $b < \delta$, то говорят, что имеет место случай быстрой диффузии. Переход от первой области ко второй происходит при увеличении поля, если фиксирована температура, и при убывании температуры, если фиксировано значение поля.

При произвольном значении величины b/δ T_n дается формулой

$$T_n^{-1} = 4\pi NDF = \frac{3DF}{R^3}, \tag{13}$$

где *)

$$\frac{F}{b} = \frac{2xI_{3/4}(x)}{2xI_{5/4}(x)+I_{1/4}(x)}, \quad x = 1{,}08\left(\frac{b}{\delta}\right)^2. \tag{14}$$

Отметим, что в работе [15] для T_n приводится формула

$$T_n^{-1} = 4\pi NDb\,\frac{I_{3/4}(x)}{I_{-3/4}(x)}. \tag{15}$$

Эта формула неверна, но легко видеть, что в предельных случаях $b \gg \delta$ и $b \ll \delta$ она дает правильные результаты.

Наконец, если имеет место также и посторонняя релаксация ядер (т. е. релаксация, обусловленная не рассматриваемыми магнитными ионами, а другими причинами) с парциальным временем релаксации T_d, то T_n будет даваться формулой

$$T_n^{-1} = T_d^{-1} + 4\pi NDF. \tag{16}$$

При выводе формулы (3) не учтен тот факт, что при сильной поляризации спинов магнитных ионов вероятность релаксации спинов ядер должна убывать. Поэтому формула (3) справедлива, лишь если $S\hbar\gamma_d H < kT$.

Проведенное в работе [15] рассмотрение показывает, что если $S\hbar\gamma_d H > kT$, то в правой стороне формулы (3) появляется дополнительный множитель $\frac{3S}{S+1}B'_S\left(\frac{S\hbar\gamma_d H}{kT}\right)$, что приводит к дополнительному росту T_n с ростом H/T. В случае $S = 1/2$ этот множитель совпадает с множителем $1 - P_0^2$, введенным в работах [16, 17] (P_0 — степень поляризации спинов магнитных ионов). В работе [15] получена также приближенная формула, дающая зависимость радиуса диффузионного барьера δ от H/T и τ/T_2:

$$\delta = \left\{2S\,\frac{\gamma_d}{\gamma_n}\left[B_s^2(y) + B'_s(y)\,\frac{2}{\pi}\,\mathrm{arctg}\,\frac{2\pi\tau}{\beta T_2}\right]^{1/2}\right\}^{\alpha} a, \quad y = \frac{S\hbar\gamma_d H}{kT}, \tag{17}$$

где $\beta = 30 - 50$ (см. работу [18]).

*) $I_p(x) = i^{-p} J_p(ix)$, где J_p — бесселева функция.

При достаточно большом H/T формула (17) переходит в (7а). При достаточно малом τ/T_2 формула (17) переходит в (7б). С другой стороны, при достаточно большом τ/T_2 формула (17) совпадает с (7а) лишь в случае $S = 1/2$. Если же $S > 1/2$, то предельное значение δ при большом τ/T_2, согласно (17), зависит от H/T.

В работе [17] рассмотрен вопрос о соотношении между величинами T_n и τ_l в том случае, когда в спин-решеточной релаксации магнитных ионов существенную роль играет эффект узкого фононного горла. Понятие о радиусе диффузионного барьера δ имеет смысл лишь по порядку величины. Это связано, во-первых, с тем, что диффузионный барьер не является прямоугольным; во-вторых, при введении δ мы пренебрегли эффектами анизотропии (см. ниже). Далее, при получении значения радиуса диффузионного барьера мы приравняли значение локального поля, вызываемого на расстоянии δ магнитным ионом (или разность локальных полей на расстояниях δ и $\delta + a$), локальному полю, вызываемому соседним ядром. Наконец, само значение локального поля было принято равным отношению магнитного момента к кубу расстояния. Далее, в формуле (8), определяющей τ_s, численный коэффициент $\varkappa$ известен лишь в одном частном случае. Отсюда следует, что если выполнено либо условие $\delta > b$, либо условие $\tau_s < \tau_l$ (либо оба условия вместе), наши результаты не могут претендовать на то, чтобы давать абсолютные значения T_n с большой точностью. Они должны давать правильную зависимость T_n от концентрации магнитных ионов, температуры, внешнего поля и правильный порядок величины.

II

В общем случае D является симметричным тензором второго ранга, составляющие которого зависят от ориентации кристалла относительно внешнего поля. Однако в случае кубического монокристалла, а также поликристаллического образца или порошка D сводится к скаляру.

В обзорной статье [3] приведена основанная на теории возмущений формула (4,11), дающая зависимость D для кубического кристалла от его ориентации (см. также [19]).

Отметим две работы [10, 11], посвященные квантовостатистическому выводу уравнения спиновой диффузии Бломбергена. В этих работах получены выражения для тензора коэффициента спиновой диффузии. Выражение для D, полученное в работе [10], учитывает эффекты, обусловленные диффузионным барьером. В отсутствие барьера и в случае кубического кристалла это выражение D сводится к формуле (4,11) обзора [3]. С другой стороны, результат, полученный в работе [11], не сводится в случае кубического кристалла к этой формуле. Однако, как мы указывали выше (см. гл. I), после усреднения по углам результаты почти совпадают (по крайней мере для простой кубической решетки).

Диффузионный барьер является на самом деле анизотропным. Для зависимости δ от ϑ (угол, составляемый вектором, соединяющим магнитный ион и ядро с направлением спина иона) имеем [3]

$$\delta(\vartheta) = \mathrm{const} \cdot |1 - 3\cos^2\vartheta|^{\alpha}, \tag{18}$$

где const зависит от угла между спином иона и внешним полем.

Согласно (18), δ обращается в нуль при так называемом магическом угле $\vartheta_0 = \arccos 3^{-1/2} = 54{,}7^\circ$. Ясно, что при низких температурах для углов ϑ, близких к ϑ_0, будем иметь $\delta < b$, а для других направлений $\delta > b$. Поэтому вблизи магнитного иона диффузия спина будет в основном протекать по направлениям, лежащим внутри узкого конуса.

III

В работе Блумберга [8] было показано, что после сильного насыщения релаксация суммарного ядерного момента образца может, для малых времен t, не быть экспоненциальной. Разберем подробнее этот вопрос.

Пусть к образцу приложено радиочастотное поле, насыщающее ЯМР. Через $2A$ обозначим вероятность в единицу времени переориентации спина ядра под воздействием этого переменного поля. Имеем (см., например, [3])

$$A = \frac{\pi}{2} \gamma_n h_1^2 g\left(H - \frac{\omega}{\gamma_n}\right), \tag{19}$$

где ω — частота, $2h_1$ — амплитуда радиочастотного поля (приложенного перпендикулярно основному полю), $g\left(H - \frac{\omega}{\gamma_n}\right)$ — функция, дающая форму линии ЯМР, интеграл от которой нормирован на единицу *).

Пусть в момент времени $t = 0$ насыщающее поле выключается; чтобы релаксация суммарного ядерного магнитного момента образца $\mathfrak{M}(t)$ была экспоненциальной со временем релаксации T_n, даваемым формулами (1), необходимо, чтобы спиновая диффузия играла существенную роль. Это в свою очередь требует, чтобы при $r \gg \max(b, \delta)$ $\operatorname{grad} M$ не был слишком мал **) (r — расстояние до ближайшего магнитного иона). Отсюда вытекает, что релаксация $\mathfrak{M}(t)$ будет экспоненциальной в том случае, когда при $r \cong \max(b, \delta)$ не происходит полного насыщения резонанса. Так как величина r^6/C дает время непосредственной релаксации на расстоянии r, получаем, что $(Ct)^{1/6}$ есть расстояние от магнитного иона, до которого непосредственная релаксация доходит за время t.

При $r < \delta$ $M(r, t) = M_0$ для всех t. Поэтому, если $b < \delta$, как бы велико ни было A, релаксация $\mathfrak{M}(t)$ будет экспоненциальной для всех t. Действительно, при $r \cong \delta$ M меняется от значения, равного M_0, до малого значения, и поэтому после снятия насыщающего поля спиновая диффузия включается сразу.

Релаксация $\mathfrak{M}(t)$ является экспоненциальной для всех t и тогда, когда $\delta < b$, но $2A < C/b^6$; действительно, в таком случае при $r = b$ нет полного насыщения резонанса.

Если же $\delta < b$ и $2A > C/b^6$, то релаксация $\mathfrak{M}(t)$ при малых t не будет экспоненциальной. Действительно, в начальный момент после выключения насыщающего поля при $r = b$ имеет место почти полное насыщение, и поэтому спиновая диффузия почти не будет происходить. Релаксация станет экспоненциальной лишь при $t > b^6/C$, т. е. после того, как процесс непосредственной релаксации достигнет расстояния b от магнитного иона. Этот случай был рассмотрен нами в обзоре [3], однако использованные при этом качественные рассуждения приводят к неточному результату при $t < \delta^6/C$. Проведем поэтому более строгое рассмотрение.

Пусть выполнены условия $\delta < b$, $2A > C/\delta^6$. В момент $t = 0$ во всем образце, кроме сфер с радиусами δ, вокруг всех магнитных ионов имеет место полное насыщение ядерного резонанса. При $t < b^6/C$ в уравнении (5,1) работы [3] можно пренебречь диффузионным членом, и получаем

$$\frac{\partial M}{\partial t} = -Cr^{-6}(M - M_0).$$

Учитывая, что $M(r > \delta, t = 0) = 0$, имеем при $r > \delta$

$$M(r, t) = M_0[1 - \exp(-Ctr^{-6})]. \tag{20}$$

---

*) При насыщении ЯМР существенную роль играет наличие ядерного диполь-дипольного резервуара [20]. Мы можем, однако, это обстоятельство не учитывать, так как нас ниже интересует релаксация ядер после выключения насыщающего поля.

**) $M(\mathbf{r}, t)$ — составляющая ядерной намагниченности по оси z.

Интеграл $\int\limits_{\delta}^{R} M(r, t)\,dV$ дает ядерный магнитный момент сферы с центром в магнитном ионе и с радиусом R за вычетом сферы с радиусом δ. Учитывая, что магнитный момент сфер с радиусами δ вокруг магнитных ионов не выявляется в экспериментах по ЯМР (ввиду сильного смещения ларморовой частоты), для измеряемого на опыте значения $\mathfrak{M}$ получаем (верхний предел в интеграле можно заменить на бесконечность)

$$\mathfrak{M}(t) = 4\pi N\mathfrak{M}_0 \int\limits_{\delta}^{\infty} [1 - \exp(-Ctr^{-6})]\, r^2 dr$$

($\mathfrak{M}_0 = VM_0$ — равновесный ядерный магнитный момент образца, V — объем). Интегрирование приводит к результату

$$\mathfrak{M}(t) = \frac{4\pi}{3} N\mathfrak{M}_0 (Ct)^{1/2} [\pi^{1/2}\Phi(\mu^{1/2}) - \mu^{-1/2}(1 - e^{-\mu})], \tag{21}$$

где $\Phi(x)$ — интеграл вероятности,

$$\mu = Ct\delta^{-6}. \tag{22}$$

В предельных случаях получаем 21,8

$$\mathfrak{M}(t) = \frac{4\pi}{3} N\mathfrak{M}_0 Ct/\delta^3 \quad \text{при } t < \delta^6/C, \tag{23а}$$

$$\mathfrak{M}(t) = \frac{4\pi}{3} N\mathfrak{M}_0 [(\pi Ct)^{1/2} - \delta^3] \quad \text{при } \delta^6/C < t < b^6/C. \tag{23б}$$

Чтобы наблюдать на опыте неэкспоненциальную релаксацию, кроме выполнения условия $\delta < b$, требуется, чтобы отношение b/R не было слишком малым (в противном случае за время b^6/C величина $\mathfrak{M}(t)$ почти не изменится), т. е. концентрация N не должна быть слишком малой. Но, с другой стороны, b/R должно быть все-таки заметно меньше единицы, иначе вышеприведенное рассмотрение не будет корректным.

IV

Рассмотрим кратко так называемую однородную модель релаксации [8, 22].

Обратное время непосредственной релаксации i-го ядра дается выражением $C\sum\limits_{k} r_{ik}^{-6}$, где r_{ik} расстояние от i-го ядра до k-го магнитного иона; суммирование ведется по всем магнитным ионам образца. В том случае, когда ядерная намагниченность в образце не зависит от положения, спиновая диффузия несущественна и можно усреднить последнее выражение по всем ядрам (данного типа) образца. Это усреднение приводит к выражению

$$\frac{C}{nV}\sum_{ik} r_{ik}^{-6},$$

где n концентрация ядер. Но

$$\sum_{ik} r_{ik}^{-6} = NV\sum_{i} r_{ik}^{-6} = nV\sum_{k} r_{ik}^{-6}.$$

Итак, получаем

$$T_n^{-1} = C\sum_{k} r_{ik}^{-6} = C\,\frac{N}{n}\sum_{i} r_{ik}^{-6}. \tag{24}$$

Физически ясно, что если время диффузии ядерного спина на расстоянии R, т. е. величина R^2/D, достаточно мало, то в большей части образца быстро (за время порядка R^2/D) установится внутреннее равновесие в системе ядерных спинов и ядерная намагниченность не будет зависеть от положения. В таком случае время релаксации ядерного момента образца T_n не будет зависеть от коэффициента спиновой диффузии.

Обозначим через r_m расстояние от магнитного иона до ближайшего ядра (ясно, что $r_m \sim a$). Пусть выполнены условия $\delta > r_m$, $R^2/D < T_{\text{неп}}(\delta) = \delta^6/C$. Для T_n можно применить формулу (24), причем в сумме по i надо просуммировать по ядрам, расположенным на расстоянии $\gg \delta$ от магнитного иона. Переходим к интегрированию, производя замену $\sum\limits_i (\ldots) \to \int (\ldots) n\,dV$ (переход, строго говоря, допустим, если δ/r_m достаточно велико). Получаем

$$T_n^{-1} = 4\pi NC \int\limits_\delta^\infty \frac{dr}{r^4}, \tag{25}$$

или

$$T_n^{-1} = \frac{C}{(\delta R)^3}.$$

Таким образом приходим к результату (1б) *).

Надо, однако, отметить следующее. Учитывая (5), условие $R^2/D < \delta^6/C$ дает $b^2R < \delta^3$, т. е. $b < \delta\,(\delta/R)^{1/2}$. С другой стороны, результат (1б) справедлив при выполнении менее жесткого условия $b < \delta$. Таким образом, однородная модель, хотя и дает в рассматриваемом предельном случае правильный результат для T_n, но приводит к критерию более жесткому, чем истинный критерий.

Формулу (1б) можно переписать в виде

$$T_n^{-1} = [T_{\text{неп}}(\delta)]^{-1} \left(\frac{\delta}{R}\right)^3. \tag{26}$$

В этой формуле $(\delta/R)^3$ дает отношение чисел ядер, расположенных в слоях $0 < r < \delta$ и $\delta < r < R$.

Пусть теперь выполнены условия

$$\delta < r_m, \quad \frac{R^2}{D} < T_{\text{неп}}(r_m) = \frac{r_m^6}{C}.$$

Для нахождения T_n опять можно воспользоваться формулой (24), но в сумме по i минимальное расстояние будет уже равно r_m, и поэтому переходить от суммирования к интегрированию недопустимо.

Рассмотрим случай, когда магнитный ион замещает в решетке одно из тех ядер, релаксация которых исследуется. Тогда входящая в (24) сумма по i может быть выражена через второй момент P линии ядерного резонанса поликристаллического образца или порошка. Имеем (см., например, приложение Б к обзору [3])

$$P = \frac{9}{20}\hbar^2\gamma_n^4 \sum_i r_{ik}^{-6}.$$

Воспользовавшись также формулой (4) для C, легко получить (рассматриваем случай $S = 1/2$)

$$T_n^{-1} = \frac{2N}{3n}\left(\frac{\gamma_e}{\gamma_n}\right)^2 \frac{P}{\tau\omega_n^2}. \tag{27}$$

*) Отметим, что, взяв в формуле (25) в качестве нижнего предела интеграла величину b, мы приходим к результату (1а) без численного множителя 1,6.

Критерий $R^2/D < r_m^6/C$ дает $b^2R < r_m^3$, т. е. $b < r_m\,(r_m/R)^{1/2}$. Однако, по-видимому, для справедливости результата (27) достаточным будет выполнение (кроме условия $\delta < r_m$) менее жесткого условия $b < r_m$.

Результат (27) нельзя получить решением уравнения спиновой диффузии, так как при b, $\delta < r_m$ макроскопическое описание диффузии несправедливо. Во избежание недоразумений, отметим, что относительная концентрация магнитной примеси связана с величиной N/n соотношением

$$f = \nu\frac{N}{n}, \tag{28}$$

где ν — число ядер (о релаксации которых идет речь), приходящихся на один замещаемый примесью атом. Например, для рубина (Al_2O_3 с примесью хрома) $\nu = 1$, для лантано-магниевого двойного нитрата ($La_2Mg_3\,(NO_3)_{12}\cdot 24H_2O$) с примесью церия или неодима $\nu = 24$ (так как речь идет о релаксации протонов).

V

В работах Джеффриса [23,24] для объяснения экспериментальных данных по релаксации протонов в разбавленных парамагнитных солях предлагается так называемая модель сферы влияния.

Рассмотрим сферу с центром в магнитном ионе и радиусом R. Обозначив через r расстояние точки до магнитного иона, разобьем сферу на три области: $0 < r < r_m$, $r_m < r < \delta$ и $\delta < r < R$. Предполагаем, что $r_m < \delta < R$ и, кроме того, что $\delta > b$. Подавляющее большинство ядер находится в области III, а область I вообще не содержит ядер. В области III благодаря спиновой диффузии быстро устанавливается внутреннее равновесие в системе ядерных спинов. В работах [23, 24] допускается, что в области II можно ввести усредненную по r вероятность релаксации ядра; далее принимается, что ядра области III имеют тепловой контакт с магнитным ионом лишь через ядра области II, и вводится соответствующее время кросс-релаксации. Составляя уравнения для изменения во времени поляризаций ядер областей II и III и решая приближенно эти уравнения, получаем, что время релаксации суммарного ядерного момента (которое можно считать совпадающим со временем релаксации ядер области III) выражается формулой

$$T_n^{-1} = \langle T_{\text{неп}}^{-1}(r)\rangle_{r_m,\,\delta}\left(\frac{\delta}{R}\right)^3. \tag{29}$$

В этой формуле $\langle T_{\text{неп}}^{-1}(r)\rangle_{r_m,\,\delta}$ — среднее значение вероятности непосредственной релаксации для интервала $(r_m,\ \delta)$. Расчет этого среднего дает

$$T_n^{-1} = \frac{C}{(r_m R)^3}. \tag{29a}$$

По нашему мнению, введение времени кросс-релаксации между ядрами областей II и III является сомнительным. Однако, поскольку время кросс-релаксации выпадает из конечного результата, это предположение не играет существенной роли.

Слабым пунктом в модели сферы влияния, на наш взгляд [25], является введение усредненной вероятности релаксации для ядер области II. Действительно, в типичных случаях $\delta/r_m = 2 \div 4$ и времена непосредственной релаксации на расстояниях r_m и δ отличаются очень сильно. В области III спиновая диффузия очень существенна, а в области II диффузия подавлена. Поэтому для релаксации ядер области III определяющую роль играет значение вероятности непосредственной релаксации на границе областей II и III, т. е. $T^{-1}_{\text{неп}}$ (δ). Поэтому правильной будет не формула (29), а формула (26), что приводит к результату (1б) (см работу [25]).

Как указывалось выше (см. гл. IV), в случае b, $\delta < r_m$ T_n даетсе формулой (24), в которой при суммировании по i минимальное расстояние равно r_m. Переход от суммы к интегралу приводит к результату (29а) Однако, во-первых, в рассматриваемом случае переход от суммы к интегралу незаконен, во-вторых, в условиях эксперимента [23] $\delta > r_m$.

Отметим, наконец, что в работе [23], с целью уточнения модели сферы влияния, вместо сферической поверхности радиуса δ вводятся две сферические поверхности радиуса δ (1/3) и δ (1/4) (см. гл. I). Однако в этой работе принимается, что δ (1/3) < δ (1/4), тогда как на самом деле выполнено обратное неравенство.

VI

Переходим к рассмотрению результатов экспериментальных работ по ядерной релаксации в кристалле, содержащем магнитную примесь. Мы ограничиваемся рассмотрением тех работ, которые опубликованы в 1965 г. и позднее.

В работе [26] проведено исследование релаксации ядер F^{19} в CaF_2. Измерения проводились в температурном интервале 2—20° К, а также при температурах 63 и 78° К. Применялись поля от 300 до 5500 *э*. Эксперименты проводились как с монокристаллическим образцом, так и с порошком. Природа и концентрация магнитной примеси были неизвестны (концентрация, однако, столь мала, что даже при 2° К заведомо выполнено условие $\tau_l \ll \tau_s$ и поэтому $\tau = \tau_l$).

Авторы измеряли зависимость T_n от температуры, поля, ориентации кристалла и размеров образца. Согласно опыту, при $2 < T < 14°$ К и $H < 2$ *кэ* $T_n \propto HT^{-7/4}$. Этот результат можно приближенно объяснить, если считать, что $\tau\gamma_n H > 1$, $\delta > b$, $\tau < T_2$, и принять, что магнитный ион некрамерсовский и его релаксация является однофононной (это дает $\tau \propto H^{-2}T^{-1}$). Действительно, пользуясь (7в) и (11б), получаем $T_n \propto H^{3/4}T^{-7/4}$ (если считать, что $\alpha = 1/4$). При $14 < T < 20°$ К, а также при $H > 3$ *кэ* зависимость T_n от H оказывается более сильной, что авторы связывают с эффектом узкого фононного горла в релаксации магнитного иона.

Работа [27] посвящена исследованию релаксации протонов в парадибромбензоле. Эксперименты проводились при гелиевых температурах (в интервале 2,7—4,2° К). Природа и концентрация примеси, к сожалению, были неизвестны (концентрация, однако, столь мала, что для всех температур $\tau_l \ll \tau_s$ и $\tau = \tau_l$). Применялись поля от нуля до 140 *э*. При таком слабом поле равновесный протонный сигнал мал, и поэтому трудно измерять T_n по нарастанию сигнала после выключения насыщающего поля. Поляризация протонов достигалась с помощью их теплового перемешивания с ядрами брома в слабом поле H, после чего проводилось измерение протонного сигнала в условиях быстрого прохождения (при этом автор измерял зависимость сигнала от времени пребывания в поле H).

При $T = 4{,}2°$ К была измерена зависимость времени релаксации от поля. Однако в слабом поле применяемая методика определяет время релаксации спиновой температуры (в слабом поле система характеризуется единой спиновой температурой). Это время является комбинацией времен релаксации зеемановского и диполь-дипольного взаимодействий. Зная величину локального поля, можно, пользуясь измеренными значениями времени релаксации спиновой температуры, определить соответствующие значения времени релаксации зеемановского взаимодействия, что и было проведено. Оказалось, что эту поправку нужно применять при поле меньше 20 *э*.

На рис. 1 приведена, в двойном логарифмическом масштабе, полученная зависимость T_n от H. Приведены также две прямые с наклонами 1/2 и 2. Из рисунка видно, что с ростом поля имеет место переход от зависимости $T_n \propto H^{1/2}$ к зависимости $T_n \propto H^2$ (отклонение экспериментальных точек от закона $T_n \propto H^{1/2}$ при поле меньше 2 *э* можно не учитывать, так как при таком слабом поле вышеуказанный пересчет слишком груб). Этот результат легко понять, если принять, что $\tau\gamma_n H > 1$, τ_l не зависит от H и $\tau_l > T_2$ (см. формулы (7а), (11)). Средняя точка этого перехода (точка пересечения двух прямых) соответствует полю 35 *э*. Этому полю соответствует $\delta^3 = 1{,}6\,b^3$ (см. формулы (1а) и (1б)). Пользуясь этим, автор оценивает из опыта величину $\delta^4 D$ и получает для нее разумное значение. Далее, пользуясь известным значением отношения δ/b при поле 35 *э*, он строит кривую зависимости T_n от H согласно формулам (13) и (14). Она изображена на рис. 1. Видно, что согласие теории с опытом хорошее, на основании чего в работе [27] сделано заключение, что модель прямоугольного барьера является хорошим приближением.

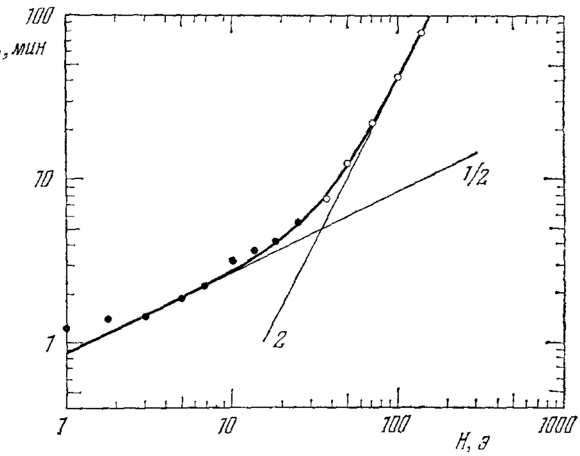

Рис. 1. Зависимость времени релаксации протонов от магнитного поля в парадибромбензоле при $T = 4{,}2°$ К [27].

В этой же работе проведено измерение температурной зависимости T_n в интервале температур 2,7—4,2° К при поле 50 *э*. Отметим, что согласно теории при $\tau\gamma_n H > 1$, $\delta > b$ и $\tau > T_2$ имеем $T_n \propto \tau$ (см. формулы (7а) и (11б)). Экспериментальные данные хорошо ложатся на кривую $T_n \propto T^{-9}$. Отсюда вытекает, что магнитный ион является крамерсовским, а его релаксация — рамановской двухфононной *).

В работе [28] исследуется влияние облучения светом на релаксацию ядер кадмия в соединении CdS, которое является фотопроводником. При облучении светом в зоне проводимости появляются фотоэлектроны, часть которых захватывается дефектами решетки или примесями. Центры, захватившие фотоэлектроны, в том случае, если они парамагнитны, будут вызывать релаксацию ядер основной решетки. Релаксацию могут вызвать и зонные фотоэлектроны, если их концентрация достаточно велика. Таким образом, освещение фотопроводника должно привести к уменьшению времени релаксации ядер основной решетки.

Эксперимент проводился при температуре 4,2° К и при значениях внешнего поля 4; 7,4 и 9,7 *кэ*. Времена релаксации ядер Cd^{111} и Cd^{113} измерялись по скорости восстановления ядерного сигнала после выключения насыщающего поля. Согласно измерениям, для примененного авторами образца T_n (Cd^{113}) $\cong$ 3000 *мин* в темноте. В результате освещения T_n убывает до 30 *мин*. После выключения освещения T_n возрастает

*) Ввиду малой величины внешнего поля однофононная релаксация пренебрежимо мала по сравнению с двухфононной.

до 400 *мин.* Дальнейшее облучение кристалла красным светом восстанавливает первоначальное значение T_n.

Проведенный авторами анализ показывает, что уменьшение T_n при облучении белым светом вызвано парамагнитными центрами, образованными в результате захвата фотоэлектронов дефектами решетки или примесями. Уменьшение T_n, обусловленное зонными фотоэлектронами, пренебрежимо ввиду малости их концентрации. Тот факт, что после выключения освещения белым светом первоначальное значение T_n не восстанавливается, авторы приписывают тому, что при низкой температуре часть электронов остается захваченной дефектами. Освещение кристалла красным светом вызывает освобождение этих электронов (энергия кванта красного цвета недостаточна для образования новых фотоэлектронов). Согласно опыту с ростом внешнего поля T_n медленно растет, что качественно согласуется с диффузионной теорией (в случае $b > \delta$).

Детальное исследование релаксации протонов в разбавленных парамагнитных солях проводилось Джеффрисом с сотрудниками. В одной из работ этой группы [16] проводилось измерение времени релаксации протонов в лантано-магниевом двойном нитрате, в котором один процент атомов лантана замещен атомами неодима (чтобы избавиться от сверхтонкой структуры, вводится изотоп Nd^{142}). Этой концентрации соответствует $N = 1{,}6 \cdot 10^{19}$ *см*$^{-3}$. Измерения проводились в интервале температур 1,3—4,3° К и при напряженности внешнего поля от 1 до 20 *кэ*. Внешнее поле составляло с направлением оси симметрии внутрикристаллического поля угол 40°. В качестве примера укажем, что при температуре 2° К и поле 5 *кэ* $T_n \cong 10^3$ *сек*. Одновременно с T_n измерялось и τ_l.

В условиях этих экспериментов $\delta \gg b$, так что для T_n надо пользоваться формулой (1б). Подставляя τ_l вместо τ в (4), авторы приходят к значениям T_n, превышающим на три порядка экспериментальные данные. Однако в условиях рассматриваемых экспериментов $\tau_s \ll \tau_l$. Но, подставляя τ_s вместо τ в (4), приходим к значениям T_n, на три порядка меньшим экспериментальных данных.

В другой работе группы Джеффриса [29] проводилось измерение времени релаксации протонов в той же соли в температурном интервале 0,5—3° К и в интервале внешнего поля 10—50 *кэ*. Внешнее поле прикладывалось перпендикулярно оси симметрии внутрикристаллического поля. В этой работе измерение τ_l не проводилось. В качестве примера укажем, что при температуре 1,5° К и поле 19,5 *кэ* получено $T_n \cong 40$ часов. Как отмечают авторы, наличие таких больших значений T_n очень выгодно с точки зрения сохранения направления спинов протонов после их динамической поляризации высокочастотным полем.

Отметим очень интересную работу [23], в которой исследуется поляризация протонов, имеющая место при вращении кристалла иттриевого этилсульфата, в котором 2% атомов иттрия замещены атомами иттербия (четный изотоп Yb^{172}). Помимо исследования поляризации, возникающей при вращении, авторы провели также измерение времени релаксации протонов в интервале температур 1,4—4,3° К для внешнего поля 0,05—20 *кэ* и для разных ориентаций кристалла.

Для объяснения результатов, полученных в работах [16, 23, 29], была введена модель сферы влияния, которую мы обсудили достаточно подробно выше (см. гл. V).

В работе [30] проводилось измерение времени релаксации ядер F^{19} в кристалле NaF, содержащем примесь Mn^{2+}. Концентрация примеси варьировала в интервале 10^{18}—10^{19} *см*$^{-3}$. Измерения проводились в интервале температур 2—1380° К и при значениях внешнего поля 3,2, 5,7 и 9,7 *кэ*. Ограничимся рассмотрением результатов, полученных при комнатной температуре и ниже.

Авторы наблюдали магнитный резонанс, обусловленный примесью марганца. Наблюдалась линия, обладающая сверхтонкой структурой, а также широкая бесструктурная линия. Удалось провести насыщение только линии, обладающей сверхтонкой структурой, и поэтому только для вызывающих эту линию центров удалось измерить зависимость τ_l от температуры и поля. Авторы далее показали, что при температурах выше 170° K измеренные кривые зависимости T_n и τ_l от температуры удовлетворяют соотношению, следующему из диффузионной теории ядерной релаксации. Ниже 170° K теоретические значения T_n, получаемые применением измеренных значений τ_l, превышают измеренные значения T_n. Авторы заключают, что при температуре ниже 170° K парамагнитная релаксация, вызывающая релаксацию ядер F^{19}, связана с центрами, обусловливающими широкую бесструктурную линию ЭПР. Авторы считают, что эти центры являются парами или более крупными агрегатами ионов марганца.

Работа [31] посвящена исследованию релаксации ядер In^{115} в p-InSb. Измерения проводились в интервале температур 1—4,2° K для внешнего поля 0,3—10 *кэ* и в интервале концентраций акцепторной примеси 10^{14}—10^{17} $см^{-3}$. Существенно, что образцы содержали также и компенсирующую донорную примесь. Наиболее интересные результаты получены для средних концентраций акцепторной примеси ($2\cdot10^{15}$ — $2\cdot10^{16}$ $см^{-3}$). Авторы показывают, что экспериментальные данные можно объяснить, если принять, что релаксация ядер вызывается изменением во времени локального поля на ядре, обусловленным перескоками (hopping) дырки с одного акцепторного примесного атома на другой. Отметим, что такие перескоки возможны ввиду наличия в образце компенсирующей донорной примеси, благодаря чему некоторая доля акцепторных атомов находится в ионизованном состоянии.

Более подробное исследование этого эффекта проведено в работе [32], где изучена релаксация ядер Si^{29} (спин — 1/2, распространенность — 4,7%) в n-Si. Измерения проведены при температурах 1,3 и 4,2° K и в интервале полей от 50 до 3300 *э*. Во всех образцах концентрация донорной примеси (фосфор) была одинаковой, $N_d = 6\cdot10^{16}$ $см^{-3}$. Концентрация акцепторной примеси (бор) N_a менялась так, что коэффициент компенсации $K = N_a/N_d$ принимал для разных образцов значения 0,13; 0,33 и 0,67. Было проведено измерение зависимости T_n от температуры, внешнего поля и K. Для зависимости T_n от H при $T = 4{,}2°$ K было получено $T_n \propto H^{1/2}$, что согласуется с формулой (11а), если считать, что τ не зависит от H. При гелиевых температурах и концентрации донорной примеси $6\cdot10^{16}$ $см^{-3}$ почти все «лишние пятые» электроны донорных атомов будут локализованы. Однако в компенсированном n-Si часть электронов будет захвачена акцепторными атомами и поэтому часть донорных атомов будет ионизована.

Авторы вводят следующую модель для объяснения экспериментальных данных о зависимости T_n от температуры и K. Рассмотрим пару из нейтрального и ионизованного донорных атомов, расположенную вблизи ионизованного (захватившего электрон) акцепторного атома. В работе [33] проведен расчет вероятности перехода электрона с одного донорного атома на другой. При таком переходе меняется локальное поле, действующее на расположенное вблизи ядро Si^{29}. Авторы работы [32] провели расчет времени непосредственной релаксации ядра Si^{29}, вызываемой перескоком электрона; применив затем результаты теории спиновой диффузии, они получили окончательное выражение для T_n.

Расчет дает, что при малом K (при $K \ll 1$) $T_n^{-1} \propto K$, при большом K (т. е. при $1 - K \ll 1$) $T_n^{-1} \propto 1-K$, а при $K = 0{,}5$ T_n^{-1} проходит через максимум. Эти результаты легко понять. Если $N_a \ll N_d$, то число центров, вызывающих релаксацию ядер, пропорционально концентрации акцепторов N_a; если же $N_a \cong N_d$, то число центров, вызывающих релаксацию, пропорционально концентрации нейтральных доноров, т. е. $N_d - N_a$ *). Результаты эксперимента приближенно ложатся на теоретическую кривую (о хорошем согласии, однако, трудно говорить, так как в опытах K принимает только три значения). Авторы провели также расчет отношения значений T_n для двух температур и получили величину, близкую к измеренной.

В работе [18] проведено измерение температурной зависимости времени релаксации ядер F^{19} в CaF_2 с примесью неодима. Концентрация неодима равнялась $5 \cdot 10^{-3}$ вес. %. Измерения производились во внешнем поле 1,5 *кэ* и в температурном интервале 2—300° К. Применялись две ориентации внешнего поля вдоль направлений [100] и [110]. При $T = 16°$ К T_n проходит через минимум. Измерение времени спин-решеточной релаксации ионов неодима не проводилось.

Для анализа результатов своих измерений автор использует формулу (15). Таким путем автор определяет зависимость τ от T. При температурах ниже 50° К эта зависимость описывается формулой (9), в которой τ_l соответствует резонансному процессу релаксации через промежуточный уровень, расположенный на 65 $см^{-1}$ выше основного.

Интересный переходный эффект был наблюден в работе [34]. Эксперимент проводился с лантано-магниевым двойным нитратом, в котором 1% атомов лантана замещен атомами неодима (изотоп Nd^{142}). Измерения проводились в температурном интервале 1,5—2,5° К. Проводилось насыщение запрещенного перехода системы «ион Nd^{3+} + протон», при котором энергия перехода (деленная на постоянную Планка) равна сумме ларморовых частот иона неодима и протона. Другими словами, подавалось насыщающее микроволновое поле (частота 8,8 *Мгц*), а внешнее поле устанавливалось равным H_- (см. обзор [3]). Известно, что при H_--переходе имеет место отрицательная поляризация протонов, в соответствии с чем в установке, измеряющей резонанс протонов, наблюдался эмиссионный сигнал. При выключении микроволнового поля эмиссионный сигнал убывал, затем сигнал становился положительным и поляризация протонов стремилась к своему равновесному значению. Изменение сигнала во времени происходило по простой экспоненте. Для времени релаксации протонов T_n получилось значение порядка нескольких сотен секунд (450 *сек* при $T = 2{,}02°$ К, 220 *сек* при $T = 2{,}42°$ К).

Во втором эксперименте после достижения стационарной отрицательной поляризации протонов (которая примерно в 300 раз превышала по абсолютной величине равновесную тепловую поляризацию) в результате H_--переходов внешнее магнитное поле было быстро изменено и сделано равным H_+. Как следствие этого имело место убывание эмиссионного сигнала. В момент, когда протонный сигнал становился равным нулю, микроволновое поле выключалось. Измерения показали, что вначале имеет место частичное восстановление эмиссионного сигнала. Максимальный сигнал превышает по абсолютной величине равновесный сигнал в 3—4 раза, притом этот максимум достигается примерно через 100 *сек* после выключения микроволнового поля. Авторы отмечают, что рост сигнала во времени нельзя описать ни одной экспонентой, ни даже

*) Число центров, вызывающих релаксацию ядер, пропорционально N_d $(N_d - N_a)$ N_a. Учитывая, что N_d фиксировано, приходим к указанным результатам.

суммой нескольких экспонент. После достижения максимума эмиссионный сигнал убывает, в некоторый момент времени он обращается в нуль, затем появляется сигнал поглощения, который в пределе стремится к равновесному сигналу. На этой второй стадии изменение сигнала во времени происходит по простой экспоненте, притом постоянная времени совпадает с ранее измеренным значением T_n. Этот эффект наблюдается лишь ниже $2{,}5°$ K.

Авторы дают следующую интерпретацию наблюденному эффекту. Вначале в результате H_--переходов все протоны поляризуются отрицательно. После переключения внешнего поля со значения H_- на значение H_+ имеют место H_+-переходы. Так как вероятность непосредственной переориентации спина протона быстро убывает с ростом расстояния от иона неодима, изменение направления поляризации начинается у протонов, расположенных вблизи магнитных ионов. В момент выключения микроволнового поля протоны, расположенные вблизи ионов неодима, имеют положительную поляризацию, превышающую тепловую; большинство же протонов имеет отрицательную поляризацию, причем суммарный ядерный магнитный момент образца равен нулю. С этого момента начинается ядерная релаксация. Близко расположенные (от ионов) протоны, имеющие положительную поляризацию, превышающую тепловую, релаксируют быстро. Релаксация же большинства протонов связана со спиновой диффузией и протекает медленнее. Отсюда ясно, что сначала у образца появится отрицательная средняя поляризация, при этом процесс не будет экспоненциальным во времени. Затем благодаря спиновой диффузии станет заметным вклад релаксации большинства протонов. Суммарный ядерный магнитный момент образца начнет убывать (по абсолютной величине), пройдет через нуль и затем будет стремиться к равновесному значению. Ясно, что этот процесс будет экспоненциальным со временем релаксации T_n.

В работе [35] проведено измерение времени релаксации ядер F^{19} в образцах CaF_2 с примесью Tb^{3+}, Tm^{3+} и Sm^{3+}. Измерения проводились в температурном интервале 28—300° K, частота переменного поля равнялась 29,5 *Мгц* (соответствующее значение внешнего поля было равно 7,3 *кэ*), внешнее поле было направлено вдоль оси [111]. Предварительные измерения показали, что при комнатной температуре времена релаксации во всех образцах были заметно меньше, чем в достаточно чистом образце CaF_2. Это указывает на то, что во всех этих образцах релаксация ядер F^{19} обусловлена в основном введенной магнитной примесью.

Опишем результаты, полученные для образца с концентрацией Tb^{3+} $1{,}9\cdot 10^{19}$ *см*$^{-3}$. При такой концентрации и при $T > 28°$ K $\tau_l \ll \tau_s$, $\tau = \tau_l$. Согласно опыту время релаксации T_n обладает минимумом при температуре 41° K. Считая, что минимуму соответствует значение $\omega_n\tau$, равное единице, авторы определили значение τ при 41° K. Используя полученное значение τ и соответствующее измеренное значение T_n, авторы, пользуясь формулой (1а) ($\delta < b$ при 41° K), определили значение коэффициента диффузии D. Пользуясь, далее, полученным значением D и измеренными значениями T_n, авторы определили зависимость τ_l от T для интервала температур 28—300° K. Авторы отмечают, что полученная ими кривая $\tau_l(T)$ и кривая $\tau_l(T)$, полученная в работе [36] в температурном интервале 2—10° K методом импульсного насыщения ЭПР, удовлетворительно «сшиваются».

Аналогичные результаты были получены для образца CaF_2 с примесью Tm^{3+}. В случае образца с примесью самария, для температурной зависимости T_n получилась кривая с одним максимумом и одним минимумом. Причина такого поведения кривой $T_n(T)$ неясна.

Работа [37] посвящена измерению зависимости T_n от температуры, внешнего поля и ориентации кристалла в условиях, когда поляризация спина магнитного иона велика и в $T_{неп}$ надо учесть множитель $1-P_0^2$ (см. гл. I). Измерения проводились с лантано-магниевым двойным нитратом, в котором 0,01% атомов лантана замещена атомами диспрозия ($S = 1/2$, изотоп Dy^{162}). Применялись внешние поля в интервале 5,7—20 *кэ*, температура менялась в интервале 1,1—1,9° K, внешнее поле прикладывалось параллельно и перпендикулярно оси симметрии внутрикристаллического поля.

Согласно теории имеем (при $\omega_n\tau \gg 1$)

$$C \propto \frac{1-P_0^2}{\tau H^2}.$$

Это дает

$$T_n^{-1} \propto \left[\frac{1-P_0^2}{\tau H^2}\right]^{\mu}, \tag{30}$$

где $\mu = 1/4$ при $b > \delta$ и $\mu = 1$ при $b < \delta$. Концентрация диспрозия столь мала, что можно принять $\tau = \tau_l$.

Полученные из эксперимента значения отношений T_n (20 *кэ*)/T_n (12 *кэ*) (при $T = 1{,}1°$ K) и T_n (1,1° K)/T_n (1,9° K) (при $H = 20$ *кэ*) в параллельной и перпендикулярной ориентациях сравнивались со значениями этих отношений, вытекающими из формулы (30). Автор, однако, не проводил измерений τ_l. Значения τ_l были получены экстраполяцией данных работы [38]. Сравнение показывает, что измеренные значения этих отношений во всех случаях располагаются между теоретическими значениями, соответствующими $\mu = 1/4$ и $\mu = 1$.

В работе [39] проведено измерение температурной зависимости времени релаксации ядер F^{19} в кристаллах BaF_2 и SrF_2, содержащих примесь Mn^{2+}. Проводилось также измерение температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации ионов Mn^{2+}. Измерения проводились в поле 3,3 *кэ* и в области температур от гелиевых до 79° K. Концентрация Mn^{2+}, измеренная по интенсивности ЭПР, варьировала для разных образцов в интервале $(2 \div 8)\cdot 10^{17}$ *см*$^{-3}$. Однако измерение концентрации оптическим методом привело к существенно бо́льшим величинам. Это указывает на то, что значительная часть ионов марганца объединена в пары или более крупные «кластеры».

Результаты измерений дают, что кривая T_n (T) обладает минимумом. Минимумы имеют место при температурах около 30° и 50° K для BaF_2 и соответственно SrF_2. Эти температуры приблизительно удовлетворяют условию $\omega_n\tau_l = 1$, если для τ_l воспользоваться измеренными значениями. При температурах выше 25° K экспериментальные данные качественно согласуются с теоретическими результатами. При более низких температурах согласия нет, что авторы связывают с наличием «кластеров» ионов марганца, либо с наличием другой примеси.

Работа [21] посвящена исследованию релаксации протонов в твердых органических веществах, содержащих примесь свободных радикалов. В качестве матрицы применялись тетрагидрофуран (C_4H_8O), толуол ($C_6H_5 - CH_3$), дифенил ($C_6H_5 - C_6H_5$) и *о*-терфенил (C_6H_4 $(C_6H_5)_2$), в качестве свободных радикалов — DPPH (дифенил-пикрил-гидразил) и BPA (бис-дифенил-*p*-хлор-фенилалил). Радикалы растворяли в матрице выше температуры ее плавления. В результате быстрого охлаждения до 77° K получалась хорошая однородность в распределении радикалов. Специально проведенные исследования показали, что толуол и *о*-терфенил получаются в стеклообразном, а тетрагидрофуран и дифенил — в поликристаллическом состоянии.

Измерения проводились на частоте 14,5 *Мгц*, температура варьировалась в интервале 4,2—77° К (большинство измерений проводилось при 77° К), концентрация радикалов N варьировалась в интервале 10^{18}—10^{19} $см^{-3}$. Авторы измеряли восстановление $\mathfrak{M}(t)$ во времени после импульсного насыщения резонанса протонов. Во всех случаях наблюдались области $\mathfrak{M}(t) \propto t$, $\mathfrak{M}(t) \propto t^{1/2}$ — const, а также экспоненциальная область. Далее, согласно измерениям, коэффициенты при t и соответственно при $t^{1/2}$, а также вероятность релаксации T_n^{-1} в экспоненциальной области пропорциональны концентрации радикалов N. Таким образом, пользуясь формулами (23а), (23б) и (1а), можно из экспериментальных данных определить величины C, D и δ, для которых получаются разумные значения. Для коэффициента спиновой диффузии получаются значения в интервале 10^{-14}—10^{-16} $см^2сек^{-1}$. Малые значения D объясняются тем, что для твердых органических веществ расстояние между протонами соседних молекул сравнительно велико. В связи с этим авторы отмечают, что для твердых органических веществ формула (6) неприменима, так как в отличие от D величина T_2 в основном определяется внутримолекулярными взаимодействиями.

Для величин b и δ получаются довольно большие значения. Например, для дифенила (с примесью BPA) авторы получают при 77° К $b = 34$ Å, $\delta = 17$ Å. В связи с этим справедливость теории при примененных концентрациях несколько сомнительна. Действительно, например, при $N = 10^{18}$ $см^{-3}$ получается, что $R = 62$ Å и, таким образом, величина b/R больше половины.

Работа [40] посвящена исследованию релаксации и динамической поляризации протонов в лантано-магниевом двойном нитрате, в котором 0,1% атомов лантана замещены атомами неодима (изотоп Nd^{142}). Образцы облучали протонами с энергией 146 *Мэв*. Измерения проводились при температурах 4,2 и 1,3° К в полях 2,5 и 9,2 *кэ*. Интегральная доза облучения менялась до $3 \cdot 10^{12}$ *протонов*/$см^2$.

Была исследована линия ЭПР, возникающая в результате облучения. Для g-фактора было получено значение 2,002 (g-фактор линии, обусловленной ионом неодима, равен 2,7, так что эти две линии не перекрываются). Ширина линии не зависит от температуры и дозы облучения, но быстро растет с ростом поля. Далее оказалось, что интегральная интенсивность сигнала ЭПР, а значит, и концентрация центров, возникающих благодаря облучению (и ответственных за ЭПР), пропорциональны дозе облучения. Оценка показывает, что максимальной дозе соответствует концентрация центров порядка $3 \cdot 10^{19}$ $см^{-3}$.

Измерения показали, что динамическая поляризация протонов убывает с ростом дозы облучения. Этот факт авторы связывают с возникновением добавочного канала релаксации протонов дефектными центрами и, кроме того, смещением зеемановских частот протонов, расположенных вблизи этих центров.

Было проведено измерение зависимости времени релаксации протонов от дозы облучения в поле 9,2 *кэ* и при температуре 1,3° К. При всех дозах релаксация протонов оказалась в пределах ошибок опыта экспоненциальной. Измерения показали, что скорость релаксации протонов T_n^{-1} является линейной функцией дозы; другими словами, добавочная скорость релаксации протонов (по сравнению со скоростью релаксации в необлученном образце) пропорциональна концентрации дефектных центров, образованных облучением. Этот факт указывает на то, что добавочная релаксация протонов связана с переориентацией спинов дефектных центров, обусловленных их спин-решеточной (а не спин-спиновой) релаксацией.

Оценка дает $b \cong 2$ Å *), $\delta \cong 16$ Å (оценка δ получена из наблюденного уменьшения динамической поляризации протонов в результате облучения), так что для добавочной скорости релаксации нужно пользоваться формулой (16). Как утверждают авторы, их данные хорошо согласуются с этой формулой.

Заканчивая обзор экспериментальных работ, отметим, что в отношении многих из них мы были вынуждены ограничиться качественным сравнением с теорией. Это вызвано тем, что во многих экспериментах проводилось измерение только величины T_n, но не величины τ_l. Во многих экспериментах зависимость T_n от поля не измерялась. Наконец, в некоторых экспериментах концентрация и даже тип магнитной примеси были неизвестны.

VII

Особняком стоят весьма изящные эксперименты Кессемейера и Норберга [41] по исследованию релаксации ядер, обусловленной магнитной примесью, во вращающемся кристалле.

Остановимся сперва на вопросе о ширине линии ЯМР во вращающемся кристалле (см., например, работы [42, 43], а также [41]).

Внешнее поле, как и всюду в настоящем обзоре, предполагаем значительно бо́льшим, чем локальное поле, так что выполнено условие $\omega_n \gg \sigma$ ($\sigma = P^{1/2}$ — статическая среднеквадратичная ширина линии ЯМР).

Хорошо известно, что в сильном поле форма и ширина линии ЯМР определяются секулярной частью энергии ядерного диполь-дипольного взаимодействия, т. е. той частью, которая коммутирует с оператором зеемановской энергии. Эта секулярная часть состоит из двух сумм по парам ядер **). Первая сумма содержит члены, пропорциональные $I_i^z I_i^z$, а вторая сумма (так называемая flip — flop-часть) содержит члены, пропорциональные $I_i^+ I_j^- + I_i^- I_j^+$.

Через Ω обозначим угловую скорость вращения кристалла, а через θ угол между направлениями внешнего поля и оси вращения. Введем, далее, величину

$$\Lambda(\theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1).$$

При вращении кристалла секулярная часть диполь-дипольного взаимодействия будет функцией времени. Простой расчет показывает, что ее можно представить в виде суммы трех членов, среди которых один не зависит от времени и пропорционален $\Lambda(\theta)$, а остальные два зависят от времени. Далее, оказывается, что члены, зависящие от времени, убывают при росте Ω и становятся пренебрежимо малыми при выполнении условия $\Omega \gg \sigma/2\pi$. Таким образом, если угол θ выбрать равным магическому углу $\arccos 3^{-1/2} = 54{,}7°$, то секулярная часть диполь-дипольного взаимодействия станет очень малой при больших Ω. Соответственно этому ширина линии ЯМР должна убывать с ростом Ω и стремиться к нулю, когда $\Omega \gg \sigma/2\pi$. Последнее заключение, однако, справедливо, лишь если ширина линии ЯМР обусловлена только диполь-дипольным взаимодействием. Если же в ширину ЯМР некоторый вклад вносит какое-либо спин-спиновое взаимодействие, инвариантное относительно вращения, то при больших Ω ширина будет стремиться не к нулю, а к конечному пределу.

*) Для расчета b нужно знать время спин-решеточной релаксации дефектного центра τ_l. Измерение показало, что при температуре 1,3° K в поле 2,5 *кэ* $\tau_l \cong 2\cdot 10^{-3}$ *сек*. Принимая, что дефект является крамерсовским и его спин-решеточная релаксация обусловлена однофононным процессом (это дает $\tau_l \propto H^{-4}$), авторы нашли, что в поле 9,2 *кэ* $\tau_l \cong 10^{-5}$ *сек*.

**) Пара нетождественных ядер дает только члены первого рода.

Мы не будем разбирать результаты экспериментов по исследованию формы и ширины линии ЯМР во вращающемся кристалле. Отметим только, что такие эксперименты дают возможность получить сведения о вращательно-инвариантных химических сдвигах.

Переходим к вопросу о релаксации ядер во вращающемся кристалле [41]. Согласно формулам (1) и (5) время релаксации T_n зависит от трех величин: δ, C и D. Радиус диффузионного барьера δ не меняется при вращении кристалла. Легко, далее, видеть, что относительное изменение величины C при вращении кристалла порядка Ω/ω_n, и поэтому можно считать, что C также не меняется. С физической точки зрения это связано со следующим обстоятельством. Величина C описывает непосредственную релаксацию ядра магнитным ионом; в этом процессе ядро и магнитный ион обмениваются энергией, равной $\hbar\omega_n$, которая значительно превышает квант $\hbar\Omega$, связанный с вращением. С другой стороны, коэффициент спиновой диффузии D связан с flip — flop-переходами пар соседних ядер. При flip — flop-переходе пары ядер энергия этой пары меняется на величину порядка σ. Если $\Omega > \sigma/2\pi$, вероятность flip — flop-перехода, а поэтому и коэффициент спиновой диффузии D должны быть меньше, чем в статическом случае.

Расчет величины D для вращающегося кристалла проводится аналогично расчету ширины линии ЯМР. Энергия взаимодействия, обусловливающая flip — flop-переходы, представляет собой ту часть секулярного диполь-дипольного взаимодействия, которая является суммой по парам ядер от выражения, пропорционального $I_i^+I_j^- + I_i^-I_j^+$. Для вращающегося кристалла эта энергия взаимодействия опять сводится к члену, не зависящему от времени и пропорциональному $\Lambda(\theta)$, и к двум членам, зависящим от времени и убывающим при росте Ω. Таким образом, получим, что при угле θ, равном магическому, коэффициент диффузии D будет убывать при росте Ω и стремиться к нулю при больших Ω. Точнее, если в вероятность flip — flop-перехода некоторый вклад вносит спин-спиновое взаимодействие, инвариантное относительно вращения, то при больших Ω $D(\Omega)$ будет стремиться не к нулю, а к конечному пределу.

В работе [41] проведен расчет величины $D(\Omega)/D(0)$ как функции Ω для чистого диполь-дипольного взаимодействия между ядрами. Введя, далее, согласно (4) величину $b(\Omega) = 0{,}68C\,[D(\Omega)]^{-1/4}$, можно, пользуясь формулами (13) и (14), получить выражение для $T_n(\Omega)$.

Согласно (1а) в пределе релаксации, ограниченной диффузией,

$$\frac{T_n(\Omega)}{T_n(0)} = \left[\frac{D(0)}{D(\Omega)}\right]^{3/4}.$$

В пределе быстрой диффузии время релаксации T_n не зависит от коэффициента диффузии, а поэтому и от Ω. Однако, так как $D(\Omega)$ убывает с ростом Ω, при достаточно большом Ω всегда будет иметь место случай релаксации ограниченной диффузией.

При постановке эксперимента возникает трудность с выполнением условия $\Omega > \sigma/2\pi$. Например, для ЯМР F^{19} в CaF_2 $\sigma/2\pi \cong 10$ *кгц*. Но при Ω, большем 10 *кгц*, имеется опасность разрыва кристалла. Поэтому желательно экспериментировать с веществом, для которого σ сравнительно мало. Для этого надо, чтобы резонирующие ядра имели малое гиромагнитное отношение, среднее расстояние между ними было сравнительно велико и большинство других ядер имело спин, равный нулю. Желательно, кроме того, иметь дело с ядрами со спином, равным половине, чтобы избавиться от квадрупольных эффектов.

Эксперименты проводились на ядрах P^{31} в Mg_3P_2, Zn_3P_2, AlP и на ядрах Al^{27} в AlP. Величина $\sigma/2\pi$ для ядер P^{31} в Mg_3P_2 и Zn_3P_2 равна соответственно 0,88 и 1,02 *кгц*. В качестве образцов применялись порошки. Точность установления угла θ равным магическому составляла $\pm 0,5°$. Угловая скорость Ω варьировалась в интервале от 2 до 8 *кгц*. Измерения проводились при комнатной температуре на частотах 15,9 и 25,0 *Мгц*. Соответствующие значения резонансного поля ядра P^{31} равны 9225 и 16 825 *э*.

В экспериментах проводилось импульсное насыщение ЯМР и через время τ после насыщения подавался 90°-ный импульс. Величина сигнала была пропорциональна z-составляющей намагниченности через время τ после снятия насыщения. Зависимость сигнала от τ оказалась экспоненциальной, что дает возможность определить величину T_n (Ω). Природа и концентрация магнитной примеси были неизвестны. Однако при комнатной температуре заведомо имеет место случай релаксации ограниченной диффузией.

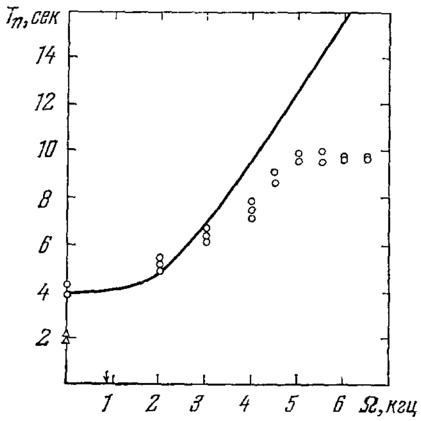

Рис. 2. Зависимость времени релаксации T_n от угловой скорости вращения Ω для ядер P^{31} в Mg_3P_2 в поле 16 825 *э* [41].

На рис. 2 приведена зависимость T_n (Ω) от Ω для ядер P^{31} в Mg_3P_2 в поле 16 825 *э*. Сплошной линией изображена теоретическая кривая, рассчитанная для диполь-дипольного взаимодействия.

Таким образом, мы видим, что согласно опыту с ростом Ω $T_n(\Omega)$ вначале растет, потом этот рост замедляется и T_n (Ω) стремится к конечному пределу. Согласно вышесказанному это означает, что в вероятность flip — flop-перехода определенный вклад вносит некоторое спин-спиновое взаимодействие, инвариантное относительно вращения. Согласно рис. 2 $T_n(\infty)/T_n(0) \cong 2,5$. Это дает $D(\infty)/D(0) \simeq 0,3$.

Авторы предполагают, что добавочное взаимодействие является обменным взаимодействием между ядрами, обусловленным электронами, и имеет вид

$$\hbar \sum_{i<j} J_{ij} I_i I_j.$$

Величину J для ближайших ядер можно оценить, воспользовавшись асимптотическим значением $D(\infty)/D(0)$. Для ядер P^{31} в Mg_3P_2 получается $J \cong 0,33$ *кгц*.

VIII

В гл. II мы считали, что в случае $\tau_s < \tau_l$ при переориентации спина ядра его зеемановская энергия переходит в энергию диполь-дипольного резервуара (ДДР) системы магнитных ионов. Надо, однако, учесть, что при малой концентрации магнитной примеси теплоемкость ДДР будет меньше теплоемкости ядерных зеемановских взаимодействий. Вследствие этого участок «ДДР системы магнитных ионов — решетка» может оказаться «узким горлом» в процессе передачи энергии от ядерных спинов к решетке.

В работе Буишвили [44] проведено рассмотрение релаксации ядер в кристалле с магнитной примесью с учетом возможности изменения температуры ДДР магнитных ионов. Автор ограничивается рассмотрением однородной задачи (ядерная намагниченность предполагается не зависящей от положения). Приведем общий ход рассмотрения, проведенного в этой работе, и проанализируем полученные в ней результаты. Отметим, что это рассмотрение справедливо для произвольных значений величин S и I.

Гамильтониан системы запишем в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_I + \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_l + \mathcal{H}_{Id} + \mathcal{H}_{dl}, \tag{31}$$

где $\mathcal{H}_I$, $\mathcal{H}_d$, $\mathcal{H}_l$ — соответственно гамильтонианы зеемановской системы ядер, ДДР магнитных ионов (секулярная часть) и решетки (принимается, что зеемановские степени свободы магнитных ионов находятся в равновесии с решеткой); $\mathcal{H}_{Id}$ — оператор энергии взаимодействия спинов ядер и магнитных ионов, $\mathcal{H}_{dl}$ — оператор энергии взаимодействия спинов магнитных ионов с решеткой.

Квантовые уравнения движения имеют вид (квадратные скобки означают коммутатор)

$$\frac{d\mathcal{H}_I}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[\mathcal{H}_I, \mathcal{H}_{Id}] = K_I, \quad \frac{d\mathcal{H}_l}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[\mathcal{H}_l, \mathcal{H}_{dl}] = K_l, \tag{32}$$
$$\frac{d\mathcal{H}_d}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[\mathcal{H}_d, \mathcal{H}_{Id} + \mathcal{H}_{dl}] = K_d.$$

Следуя Зубареву[45], статистическую матрицу системы в стационарном неравновесном состоянии можно записать в виде

$$\rho = Q^{-1}\exp\left(-\left[\beta_I\mathcal{H}_I + \beta_d\mathcal{H}_d + \beta_l\mathcal{H}_l - \int_{-\infty}^{0} e^{\varepsilon t}\,dt\,\langle(\beta_I - \beta_l)K_I(t) + \right.\right.$$
$$\left.\left. + (\beta_d - \beta_l)K_d(t)\rangle\right]\right), \tag{33}$$

где Q равно «шпуру» экспоненты, β_I, β_d, β_l — обратные температуры соответственно ядерной зеемановской системы, ДДР и решетки; $K(t)$ обозначает оператор K в гейзенберговском представлении; предельный переход $\varepsilon \to +0$ надо провести после вычисления интеграла.

Среднее значение K можно выразить формулой

$$\overline{K} = \mathrm{Sp}(\rho K). \tag{34}$$

Ограничиваясь случаем высоких температур, можно провести в (33) разложение экспоненты в ряд*) и ограничиться членами первого порядка малости. Проведя расчет $\overline{K}_I$ и $\overline{K}_d$ и выражая далее $\overline{\mathcal{H}_I}$ и $\overline{\mathcal{H}_d}$ через β_I и β_d, получим систему уравнений (точка означает дифференцирование по времени)

$$\dot{\beta}_I = -\frac{\beta_I - \beta_l}{T_I} + \frac{\beta_d - \beta_l}{T_{Id}}, \quad \dot{\beta}_d = \frac{\beta_I - \beta_l}{T_{dI}} - \frac{\beta_d - \beta_l}{T_{dI}}, \tag{35}$$

где

$$T_I^{-1} = \langle\mathcal{H}_I^2\rangle^{-1}\int_0^1 d\lambda \int_{-\infty}^{0} e^{\varepsilon t}\frac{\langle e^{-\beta_l\mathcal{H}_l}K_I K_I(t, \lambda\beta_l)\rangle}{\langle e^{-\beta_l\mathcal{H}_l}\rangle}\,dt, \tag{36a}$$

$$T_d^{-1} = \langle\mathcal{H}_d^2\rangle^{-1}\int_0^1 d\lambda \int_{-\infty}^{0} e^{\varepsilon t}\frac{\langle e^{-\beta_l\mathcal{H}_l}K_d K_d(t, \lambda\beta_l)\rangle}{\langle e^{-\beta_l\mathcal{H}_l}\rangle}\,dt, \tag{36б}$$

*) Экспоненту (33) разлагаем по всем величинам, кроме $\beta_l H_l$.

$$T_{Id}^{-1} = -\langle \mathcal{H}_I^2 \rangle^{-1} \int_0^1 d\lambda \int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t} \frac{\langle e^{-\beta_l \mathcal{H}_l} K_I K_d (t, \lambda\beta_l) \rangle}{\langle e^{-\beta_l \mathcal{H}_l} \rangle} dt, \tag{37а}$$

$$T_{dI}^{-1} = -\langle \mathcal{H}_d^2 \rangle^{-1} \int_0^1 d\lambda \int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t} \frac{\langle e^{-\beta_l \mathcal{H}_l} K_d K_I (t, \lambda\beta_l) \rangle}{\langle e^{-\beta_l \mathcal{H}_l} \rangle} dt, \tag{37б}$$

$$K(t, \gamma) = e^{-\gamma \mathcal{H}_l} K(t)\, e^{\gamma \mathcal{H}_l}; \tag{38}$$

знак $\langle\ \rangle$ означает

$$\langle A \rangle = \frac{\mathrm{Sp}\, A}{\mathrm{Sp}\, 1}. \tag{39}$$

T_I и T_d можно представить в следующем виде:

$$T_I^{-1} = T_{Il}^{-1} + T_{Id}^{-1}, \quad T_d^{-1} = T_{dl}^{-1} + T_{dI}^{-1}, \tag{40}$$

где

$$T_{Il}^{-1} = -\langle \mathcal{H}_I^2 \rangle^{-1} \int_0^1 d\lambda \int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t} \frac{\langle e^{-\beta_l \mathcal{H}_l} K_I K_l (t, \lambda\beta_l) \rangle}{\langle e^{-\beta_l \mathcal{H}_l} \rangle} dt, \tag{41а}$$

$$T_{dl}^{-1} = -\langle \mathcal{H}_d^2 \rangle^{-1} \int_0^1 d\lambda \int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t} \frac{\langle e^{-\beta_l \mathcal{H}_l} K_d K_l (t, \lambda\beta_l) \rangle}{\langle e^{-\beta_l \mathcal{H}_l} \rangle} dt. \tag{41б}$$

Отметим, что

$$\frac{T_{dI}}{T_{Id}} = \frac{\langle \mathcal{H}_d^2 \rangle}{\langle \mathcal{H}_I^2 \rangle} = \frac{(2I+1)^n \,\mathrm{Sp}\, \mathcal{H}_d^2}{(2S+1)^N \,\mathrm{Sp}\, \mathcal{H}_I^2} = \frac{c_d}{c_I}, \tag{42}$$

где c_I, c_d — теплоемкости соответственно ядерной зеемановской системы и ДДР магнитных ионов.

Расчет дает

$$T_I^{-1} = \frac{2\pi}{5} (\gamma_n g\beta)^2 S(S+1) \frac{N}{n} f(\omega_n) \sum_i r_{ik}^{-6}. \tag{43}$$

Суммирование имеет место по ядрам; r_{ik} — расстояние от i-го ядра до k-го магнитного иона. $f(\omega)$ дается формулой

$$f(\omega) = (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\langle S_n^z S_n^z (t) \rangle}{\langle (S_n^z)^2 \rangle} e^{i\omega t} dt. \tag{44}$$

Примем, что

$$\frac{\langle S_n^z S_n^z (t) \rangle}{\langle (S_n^z)^2 \rangle} = e^{-\frac{|t|}{\tau}}, \tag{45}$$

где τ дается формулой (9), тогда

$$T_I^{-1} = \frac{2}{5} (\gamma_n g\beta)^2 S(S+1) \frac{\tau}{1+(\omega_n \tau)^2} \sum_i r_{ik}^{-6} \frac{N}{n},$$

или (сравнивая с формулой (24))

$$T_I^{-1} = C \frac{N}{n} \sum_i r_{ik}^{-6} = C \sum_k r_{ik}^{-6}. \tag{46}$$

Легко далее получить соотношение

$$\frac{c_d}{c_I}=\frac{NS(S+1)}{nI(I+1)}\left(\frac{\omega_d}{\omega_n}\right)^2, \tag{47}$$

где величина ω_d, играющая роль среднего кванта ДДР, дается формулой

$$\omega_d^2=\frac{\langle\mathcal{H}_d^2\rangle}{\hbar^2\langle(\sum_k S_k^z)^2\rangle}. \tag{48}$$

Картина релаксации схематически изображена на рис. 3. I, d, l обозначают соответственно ядерную зеемановскую систему, ДДР магнитных ионов и решетку (зеемановские степени свободы магнитных ионов объединены с решеткой). T_{Il} и T_{dl} играют роль парциальных времен релаксации соответственно I- и d-систем с решеткой.

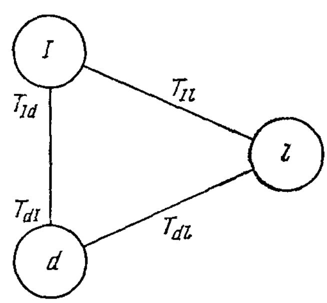

Рис. 3. Схематическая картина релаксации с учетом диполь-дипольного резервуара магнитных ионов.

Уравнения типа (35) встречаются в работах [46, 47], где проведен анализ их решений *). Из (35) следует, что релаксации β_I и β_d описываются суммами двух экспонент $e^{-\lambda_+t}$ и $e^{-\lambda_-t}$, где ($\lambda_+>\lambda_-$)

$$\lambda_\pm=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{T_d}+\frac{1}{T_I}\right)\pm$$
$$\pm\frac{1}{2}\left[\left(\frac{1}{T_d}-\frac{1}{T_I}\right)^2+\frac{4}{T_{Id}T_{dI}}\right]^{1/2}. \tag{49}$$

Из нижесказанного будет видно, что для всех проведенных экспериментов можно считать выполненным условие $T_d \ll T_I$.

Ограничимся рассмотрением частных случаев [44, 25]. При этом нас интересует релаксация лишь β_I.

Случай I: $T_{Id}\gg T_{Il}$. β_I релаксирует с временем релаксации λ_-^{-1}, где

$$\lambda_-=T_I^{-1}=T_{Il}^{-1}. \tag{50}$$

Ядерные спины релаксируют непосредственно с решеткой (точнее, через зеемановские степени свободы магнитных ионов). ДДР магнитных ионов не участвует в релаксации ядер.

Случай II: $T_{dI}\gg T_{dl}$. Приняв, кроме того, что $T_d \ll T_I$, получаем, что β_I релаксирует с одним временем релаксации λ_-^{-1}, где

$$\lambda_-=T_I^{-1}=T_{Id}^{-1}+T_{Il}^{-1}. \tag{51}$$

Теплоемкость ДДР в этом случае достаточно велика, и он не нагревается при релаксации ядер.

Случай III: $T_{dI}\ll T_{Il}$, $T_{dI}\ll T_{dl}$, $T_{dI}\ll T_{Id}$. β_I и β_d сперва быстро релаксируют к общему значению, равному $(c_I+c_d)^{-1}[c_I\beta_I(0)+c_d\beta_d(0)]$, с временем релаксации λ_+^{-1}, где

$$\lambda_+=T_{dI}^{-1}+T_{Id}^{-1}\cong T_{dI}^{-1}. \tag{52}$$

Далее, β_I и β_d, оставаясь равными друг другу, релаксируют к β_l с временем

*) Надо, однако, отметить, что по сравнению с соответствующими уравнениями работ [46, 47] уравнения (35) (но не формулы (40)) отличаются перестановкой T_{Id} и T_{dI}.

релаксации λ_-^{-1}, где *)

$$\lambda_- = \frac{c_d}{c_I} T_{dl}^{-1} + T_{Il}^{-1}. \qquad (53)$$

Обычно λ_+^{-1} будет очень мало, и поэтому на опыте будет наблюдаться лишь одно время релаксации λ_-^{-1}.

В случае III системы I и d связаны друг с другом значительно сильнее, чем с решеткой. При этом нагрев ДДР при релаксации ядер будет существенным, что вызывает замедление релаксации.

Возможны два подслучая:

Подслучай IIIa: $c_d/c_I \gg T_{dl}/T_{Il}$. Вероятность релаксации равна

$$\lambda_- = \frac{c_d}{c_I} T_{dl}^{-1}. \qquad (53a)$$

Подслучай IIIб: $c_d/c_I \ll T_{dl}/T_{Il}$.

$$\lambda_- = T_{Il}^{-1}. \qquad (53б)$$

В последнем случае нагрев ДДР настолько силен, что ядра релаксируют непосредственно с решеткой.

Процесс релаксации описывается четырьмя величинами с размерностью времени: T_{dI}, T_{Id}, T_{dl}, T_{Il}. Выше был проведен расчет только величины T_I (формула (46)). Для полного решения задачи надо найти величины, описываемые формулами (37) и (41). Посмотрим, однако, какие можно вывести общие заключения [25]. Известно, что $T_{dl} \cong \tau_l/2$ [20]. Поэтому T_{dl} либо не меняется, либо убывает с ростом N (см. гл. I). Учитывая (40) и тот факт, что **) $c_d \propto N^2$, получаем $T_{dI}/T_{Id} \propto N^2$. Отсюда можно, по-видимому, заключить, что величина T_{dI} растет с ростом N ***). Можно считать, что с ростом N величина T_{Il}/T_{Id} растет. Действительно, при достаточно малом N процесс релаксации ядер не затрагивает ДДР, поэтому $T_{Il} < T_{Id}$; при достаточно большом N имеет место обратная ситуация.

Далее, τ_l всегда столь мало, что надо во всех случаях ожидать выполнения условий $T_{dl} \ll T_{Il}$, T_{Id}. Во всех проведенных экспериментах концентрация магнитных ионов столь мала, что условие $c_d \ll c_I$ будет выполнено. Согласно (42) получаем, что $T_{dI} \ll T_{Id}$. Существенную роль для дальнейшего играют значения величин (T_{Il}/T_{Id}) и (T_{dl}/T_{dI}). Пусть N_1 и N_2 суть решения соответственно уравнений $T_{Il} = T_{Id}$ и $T_{dl} = T_{dI}$. N_1 и N_2 являются функциями температуры и внешнего поля. Они, кроме того, существенно зависят от типа магнитной примеси и основного вещества. Учитывая вышесказанное, имеем:

при $N < N_1$ $T_{Il} < T_{Id}$, при $N > N_1$ $T_{Il} > T_{Id}$,

при $N < N_2$ $T_{dl} > T_{dI}$, при $N > N_2$, $T_{dl} < T_{dI}$.

Пусть $N_2 < N_1$; тогда при $N < N_1$ имеет место случай I, а при $N > N_1$ — случай II ****). Таким образом, если $N_2 < N_1$, то нет такой области N, в которой нагрев ДДР играет существенную роль при релаксации ядер. Пусть теперь $N_1 < N_2$. Тогда при $N < N_1$ имеет место

---

*) В более общем случае, при произвольном значении отношения c_d/c_I, имеем

$$\lambda_- = \frac{c_d}{c_I + c_d} T_{dl}^{-1} + \frac{c_I}{c_I + c_d} T_{Il}^{-1}.$$

**) Для регулярного распределения магнитных ионов $c_d \propto N^3$ (см. работу [48]). Однако в случае их хаотического распределения расчет приводит к $c_d \propto N^2$ (на это обстоятельство нам указал Л. Л. Буишвили).

***) Величина T_{Id}, конечно, убывает с ростом N, но есть все основания считать, что это убывание происходит не быстрее чем N^{-2}.

****) Точнее, при $N < N_2$ имеет место случай I·$\widetilde{\text{II}}$ ($\widetilde{\text{II}}$ означает случай, противоположный случаю II, т. е. выполнение условия $T_{dl} > T_{dI}$), при $N_2 < N < N_1$ имеет место случай I·II, а при $N > N_1$ — случай $\widetilde{\text{I}}$ · II.

случай I, при $N_1 < N < N_2$ — случай III, а при $N > N_2$ — случай II. Таким образом, если $N_1 < N_2$, для промежуточных значений N нагрев ДДР будет играть существенную роль при релаксации ядер.

Отметим, однако, что все эти рассуждения имеют смысл, лишь если N_1 и N_2 достаточно малы, так как вся теория справедлива только при достаточно малой концентрации магнитной примеси.

IX

В гл. VI мы провели сравнение диффузионной теории ядерной релаксации с данными экспериментальных работ, опубликованных в 1965 г. и позднее. В обзоре [3] было проведено сравнение теории с более ранними экспериментами. С некоторыми из них теоретические результаты согласуются хорошо. С другими имеет место лишь качественное согласие. Имеются и такие эксперименты, с данными которых теория в том виде, в каком она изложена в гл. I, довольно сильно расходится. Надо отметить, что теория расходится главным образом с теми низкотемпературными измерениями, в которых применяются довольно большие концентрации магнитных ионов ($N/n > 10^{-4}$). Расхождение теории с опытом, по-видимому, обусловлено тем, что в теории надо учитывать возможность нагрева ДДР магнитных ионов. Для этого надо рассчитать величины T_{Id}, T_{dI}, T_{Il}, T_{dl} и проводить после этого количественный анализ, основанный на результатах, изложенных в гл. VIII. Однако, вообще говоря, расчеты надо провести с учетом спиновой диффузии. Несогласие теории с опытом в случае гелиевых температур и больших N, возможно, вызвано частично и другой причиной, а именно тем, что в этих условиях величина δ/R недостаточно мала и нарушается один из критериев применимости нашего теоретического рассмотрения. Возможно также, что расхождение теории с опытом отчасти вызвано неучетом анизотропии диффузионного барьера.

Отметим в заключение еще раз, что со многими экспериментами, проведенными при достаточно малой концентрации магнитной примеси, теория (в том виде, в каком она изложена в гл. I) согласуется неплохо.

Недавно появились интересные экспериментальные работы [49, 50], согласно которым в рубине с концентрацией хрома 0,05 ат.% ($N/n = 5\cdot 10^{-4}$) связь зеемановской системы ядер Al^{27} с ДДР ионов хрома значительно сильнее их связи с решеткой. Согласно вышеуказанному (см. гл. VIII), ядерная зеемановская система и ДДР будут находиться в равновесии друг с другом и вместе релаксировать к равновесию с решеткой. Действительно, в работе [49] было показано, что скорость релаксации ядер хорошо описывается формулой (53а). Эксперимент был проведен при температуре 4,2° К и на частоте 9 *Мгц*.

В работе [50] проводилось насыщение линии ЭПР в рубине в условиях кросс-релаксации. Известно, что кросс-релаксация приводит к изменению температуры ДДР магнитных ионов, что в свою очередь, ввиду сильной связи, должно вызвать изменение температуры зеемановской системы ядер Al^{27}. Эксперимент проводился при температуре 1,8° К и на длине волны 1,2 *см*. Параллельно проводилось измерение сигнала ЯМР ядер Al^{27}. Было показано, что имеет место усиление сигнала ЯМР, притом максимальное усиление достигает величины порядка 20—25.

Представляет значительный интерес проведение дальнейших экспериментов по исследованию релаксации ядер в условиях сильной связи ядерной зеемановской системы с ДДР магнитных ионов.

Институт физики
АН ГрузССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. C. D. Jeffries, Dynamic Nuclear Orientation, Interscience, New York, 1963 (см. перевод: К. Джеффрис, Динамическая ориентация ядер, М., «Мир», 1965.)
2. A. Abragam, M. Borghini, Progress in Low Temperature Physics, vol. 4, (edited by C. J. Gorter), North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1964, стр. 384.
3. Г. Р. Хуцишвили, УФН **87** (2), 211 (1965).
4. N. Bloembergen, Physica **16**, 386 (1949).
5. S. Hatton, B. V. Rollin, Proc. Roy. Soc. **A199**, 222 (1949).
6. Г. Р. Хуцишвили, Тр. Ин-та физ. АН ГССР **2**, 115 (1954); **4**, 3 (1956); ЖЭТФ **31**, 424 (1956).
7. P. G. de-Gennes, J. Phys. Chem. Sol. **3**, 345 (1958).
8. W. E. Blumberg, Phys. Rev. **119**, 79 (1960).
9. Г. Р. Хуцишвили, ЖЭТФ **42**, 1311 (1962).
10. Л. Л. Буишвили, Д. Н. Зубарев, ФТТ **7**, 722 (1965).
11. I. S. Lowe, S. Gade, Phys. Rev. **156**, 817 (1967).
12. Н. В. Карлов, А. А. Маненков, Квантовые усилители, М., Изд-во ВИНИТИ, 1966.
13. М. Г. Меликия, ФТТ **10**, 858 (1968).
14. Г. Р. Хуцишвили, ФТТ **5**, 2713 (1963).
15. M. E. Rorschach, Physica **30**, 381 (1964).
16. T. J. Schmugge, C. D. Jeffries, Phys. Rev. **138**, A1785 (1965).
17. M. Borghini, Compt. Rend. **262**, 337 (1966).
18. R. Burnett, Physica **32**, 433 (1966).
19. E. R. Andrew, K. M. Swanson, B. R. Williams, Proc. Phys. Soc. **77**, 361 (1961); B. Josephson, M. W. P. Stranberg, J. Phys. Chem. Sol. **23**, 67 (1962).
20. Б. Н. Провоторов, ЖЭТФ **41**, 1582 (1961); **42**, 882 (1962); ФТТ **4**, 2940 (1962).
21. J. Haupt, W. Müller-Warmuth, Zs. Naturf. **22a**, 643 (1967).
22. Л. Л. Буишвили, А. В. Кессених, ФТТ **6**, 3016 (1964).
23. K. H. Langley, C. D. Jeffries, Phys. Rev. **152**, 358 (1966).
24. C. D. Jeffries, Proc. Phys. Soc. **88**, 257 (1966).
25. Г. Р. Хуцишвили, ЖЭТФ **52**, 1579 (1967).
26. S. M. Day, E. Otsuka, B. Josephson, Phys. Rev. **137**, A108 (1965).
27. M. Goldman, Phys. Rev. **138**, A1675 (1965).
28. T. Kushida, A. H. Silver, Phys. Rev. **137**, A1501 (1965).
29. T. E. Gunter, C. D. Jeffries, Phys. Rev. **159**, 290 (1967).
30. G. A. Persyn, A. W. Noble, Phys. Rev. **140**, A1610 (1965).
31. J. Hofland, A. Honig, Phys. Rev. Lett. **14**, 700 (1965).
32. D. Jerome, J. M. Winter, J. Phys. Chem. Sol. **27**, 129 (1966).
33. A. Miller, E. Abrahams, Phys. Rev. **120**, 745 (1960).
34. J. Ramakrishna, F. N. H. Robinson, Proc. Phys. Soc. **87**, 945 (1966).
35. T. L. Guzzle, P. P. Mahendro, Phys. Rev. **150**, 361 (1966).
36. R. W. Bierig, M. J. Weber, S. I. Warshaw, Phys. Rev. **134**, A1504 (1964).
37. M. Odehnal, Compt. Rend. **264**, 334 (1967).
38. G. H. Larson, C. D. Jeffries, Phys. Rev. **141**, 461 (1966).
39. J. B. Horak, A. W. Noble, Phys. Rev. **153**, 372 (1967).
40. J. Butterworth, J. Orchard-Webb, J. Riley, M. R. Wigan, Proc. Phys. Soc. **91**, 605 (1967).
41. H. Kessemeier, R. E. Norberg, Phys. Rev. **155**, 321 (1967).
42. S. Clough, K. W. Gray, Proc. Phys. Soc. **79**, 457 (1962); **80**, 1382 (1962).
43. E. R. Andrew, G. S. Jenks, Proc. Phys. Soc. **80**, 663 (1962).
44. Л. Л. Буишвили, ЖЭТФ **49**, 1868 (1965).
45. Д. Н. Зубарев, ДАН СССР **140**, 92 (1961); **164**, 537 (1965).
46. Л. Л. Буишвили, Г. Р. Хуцишвили, О. Д. Чейшвили, ЖЭТФ **39**, 726, (1960).
47. Г. Р. Хуцишвили, в сб. «Электронные и ионные процессы в твердых телах» т. 2, Тбилиси, Изд-во «Мецниереба», 1965, стр. 63.
48. J. H. Van-Vleck, J. Chem. Phys. **5**, 320 (1937).
49. R. L. Kyhl, B. D. Nageswara-Rao, Phys. Rev. **158**, 284 (1967).
50. В. А. Ацаркин, А. Е. Мефед, М. И. Родак, Письма ЖЭТФ **6**, 942 (1967).