

ДИПОЛЬНОЕ МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В ЯДЕРНЫХ СПИН-СИСТЕМАХ**В. Г. Показаньев, Г. В. Скроцкий, Л. И. Якуб****СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение	485
2. Теория дипольного ядерного упорядочения	487
а) Спиновая температура (488). б) Охлаждение спин-системы при адиабатическом размагничивании (493). в) Адиабатическое охлаждение во вращающейся системе координат (494).	
3. Теория упорядоченных спиновых конфигураций, обусловленных магнитным диполь-дипольным взаимодействием.	498
а) Классический метод Латтинжера и Тисы (498). б) Спин-волновое приближение (499). в) Приближение поля Вейсса (499). г) Приближение случайных фаз (499). 1) Метод Латтинжера и Тисы. Постановка задачи. (500). 2) Базисные конфигурации (501). 3) Вычисление характеристических значений (502). 4) Сильное и слабое условия (503). 5) Спиновые упорядоченные конфигурации, обусловленные усеченным магнитным диполь-дипольным взаимодействием (504). 5.1) Магнитное поле H_0 параллельно оси [001] (504). 5.2) Магнитное поле H_0 параллельно оси [011] (504). 5.3) Магнитное поле H_0 параллельно оси [111] (505). 6) Возможные направления обобщения рассмотренной теории (506).	
4. Экспериментальное наблюдение дипольного ядерного упорядочения	506
а) Способы наблюдения ядерного упорядочения (507). б) Описание эксперимента (509). в) Экспериментальные результаты (510). 1) Антиферромагнетизм (510). 2) Ферромагнетизм (512).	
5. Заключение	513
Цитированная литература	514

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время благодаря значительным успехам в развитии термодинамики спиновых систем, криогенной техники, техники динамической поляризации ядер и теории ЯМР в твердых телах появилась возможность осуществить и наблюдать упорядочение в системе ядерных спинов в твердых диамагнитных диэлектриках. Условия, при которых можно ожидать возникновения упорядоченных ядерных структур благодаря ядерному магнитному диполь-дипольному взаимодействию (т. е. спонтанное возникновение ядерного антиферро- и ферромагнетизма), до недавнего времени считались фантастическими прежде всего вследствие малости величины магнитных моментов μ ядер. Оценка температуры перехода T_N , которую можно сделать на основании очевидного соотношения $k_B T_N \approx \mu H_L$, $H_L = \mu/a^3$ (здесь a — среднее расстояние между ядрами в кристалле, H_L — напряженность локального поля, а k_B — постоянная Больцмана), показывает, что следует ожидать температур перехода $T_N \sim 10^{-6} - 10^{-7}$ °К. Более надежную оценку температуры фазового перехода (температуры Кюри) и энергии дипольного магнитного взаимодействия можно сделать по ширине линий ядерного магнитного резонанса

(ЯМР). Для хорошо изученных методом ЯМР кристаллов LiF и CaF, в которых основным взаимодействием между ядерными спинами является магнитное дипольное взаимодействие, эта ширина $\delta\nu$ равна нескольким килогерцам. Отсюда, согласно соотношению $\hbar\delta\nu = k_B T_N$, находим, что $T \sim 10^{-7}$ °K ($k_B/h \approx 2 \cdot 10^{10}$ гц).

Удивительное исключение составляет кристаллический He³, спин-спиновые взаимодействия в котором имеют обменную природу. Ожидаемая температура перехода, как показывают оценки, в этом случае составляет несколько тысячных долей градуса¹. Для всех других ядерных спинов взаимодействия имеют магнитную природу. Это могут быть как прямые дальнедействующие магнитные диполь-дипольные взаимодействия, так и косвенные взаимодействия, которые осуществляются посредством электронов. Последние взаимодействия имеют тензорный характер и величина их существенным образом зависит от электронной структуры кристалла, его симметрии и т. д. Можно ожидать, что в некоторых случаях энергия косвенных взаимодействий может быть того же порядка, что и энергия обменных взаимодействий в He³.

В зависимости от характера взаимодействия для T_N получаются значения, представленные в табл. I. Для сравнения в ней приведены значения температур перехода для электронных спин-систем.

Таблица I

Частицы	Магнитный момент, μ_B	Тип взаимодействия	H , э	T_N , °K
Электроны	1	Обменное	$\lesssim 10^7$	10^3
		Дипольное	$\lesssim 10^4$	1
Ядра	10^3	Обменное	$\lesssim 10^4$	10^{-3}
		Косвенное	$\lesssim 10^4$	10^{-3}
		Дипольное	$\lesssim 10$	$10^{-6} - 10^{-7}$

Современные методы криогенной техники позволяют понизить температуру кристалла в достаточных для проведения эксперимента объемах до 10^{-3} °K. Это дает возможность экспериментального изучения магнитного перехода в He³ и в некоторых системах с косвенным взаимодействием. Попытки охлаждения образца до температур 10^{-7} °K могут вызвать только улыбку. Более того, в этом случае можно даже усомниться в справедливости описания состояния решетки твердого тела при помощи понятия температуры. Действительно, еще задолго до охлаждения образца до такой температуры все физические свойства кристалла, кроме связанных с электронными и ядерными спинами, перестают изменяться заметным образом. Энтропия решетки приближается к постоянному значению и ее изменение становится неуловимым⁴. Это делает невозможным измерение таких низких температур, а следовательно, и их применение. Последним прибежищем энтропии остаются ядерные спины. При понижении температуры только их энергия и энтропия еще изменяются заметным образом и тем самым позволяют измерять сверхнизкие температуры.

Существенное увеличение времени ядерной спин-решеточной релаксации, происходящее при охлаждении образца, свидетельствует об увеличивающейся изоляции спин-системы от решетки и справедливости ее самостоятельного термодинамического рассмотрения. Поэтому, естественно, возникает мысль о возможности получения упорядоченных состояний ядер путем охлаждения не решетки всего кристалла в целом, а только ядерной спин-системы. Оказывается, что для этого нет необходимости

охлаждать кристаллы до предельно низких температур. Время спин-решеточной релаксации становится достаточно большим уже при температуре, составляющей несколько десятых градуса Кельвина.

Эта простая идея, практически сформулированная в первых работах ^{2, 5}, привела к возникновению нового направления в физике твердого тела — теории ядерного антиферро- и ферромагнетизма ^{6, 15}.

Изучение упорядоченных состояний, возникающих под действием только дипольных магнитных взаимодействий, интересно прежде всего потому, что в этом случае точно известен закон взаимодействия между частицами ⁵. Этот случай является в своем роде уникальным *). Для него можно, по крайней мере в принципе, провести количественные сравнения между вычисленными и измеренными на опыте физическими величинами, характеризующими эти состояния. Это нельзя сделать для других известных случаев электронного и ядерного магнитного упорядочения, для которых природа упорядочения не всегда достаточно хорошо известна. Таким образом открывается возможность строгой проверки приближений, обычно делаемых в статистической теории. Это, в свою очередь, должно весьма плодотворно сказаться и на развитии исследований, и в области электронного упорядочения.

Первый успешный эксперимент был произведен группой ученых во Французском ядерном центре Сакле под руководством Анатолия Абрагама в 1969 г. Им впервые наблюдалось антиферромагнитное состояние ядер фтора в CaF_2 . В настоящее время это состояние достаточно хорошо изучено методами ядерного магнитного резонанса на различном образе ориентированных по отношению к внешнему магнитному полю кристаллах CaF_2 и LiF , как при положительных, так и при отрицательных спиновых температурах. Недавно ¹³ появилось сообщение о наблюдении в CaF_2 ядерной ферромагнитной структуры.

Для того чтобы получить упорядоченное состояние системы ядерных спинов, понадобилось использовать весь арсенал средств современной теории ядерного магнитного резонанса. Это состояние необходимо было не только получить, но и наблюдать происходящие в системе ядерных спинов фазовые переходы. Это также требовало больших творческих усилий и привело, в свою очередь, к рождению новых методов изучения магнитных свойств твердого тела.

Настоящий обзор имеет целью познакомить читателя с современным состоянием проблемы ядерного упорядочения, обусловленного диполь-дипольным магнитным взаимодействием, основами теории этого явления и некоторыми методами его наблюдения.

2. ТЕОРИЯ ДИПОЛЬНОГО ЯДЕРНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ

Для правильного понимания результатов описываемых ниже весьма сложных экспериментов необходимо ясно представлять себе, каким образом можно охладить систему спинов до необходимой температуры, а также уметь рассчитывать возможные структуры спинового упорядочения, обусловленные диполь-дипольным взаимодействием. Последнее необходимо не столько для определения температуры перехода, сколько для

*) Известны кристаллы, содержащие редкоземельные ионы, электронные взаимодействия между которыми являются чисто диполь-дипольными, а обменные взаимодействия по сравнению с ними пренебрежимо малы ¹⁴. Температуры перехода в этих случаях оказываются 0,1—1 °К. Однако рассматриваемые ниже эффекты в таких случаях полностью маскируются благодаря очень сильному, по сравнению с ядерным, спин-решеточному взаимодействию.

предсказания возможных типов упорядоченных структур. Следует заметить, что в противоположность случаю электронного упорядочения реализующиеся упорядоченные ядерные структуры существенным образом зависят не только от величины, но и от знака спиновой температуры, а также от типа кристаллической решетки образца и ориентации магнитного поля относительно кристаллических осей.

а) **Спиновая температура.** Понятие спиновой температуры в настоящее время широко используется в физике твердого тела. Ему посвящена достаточно большая литература. Его физическое содержание освещено в превосходном обзоре Поулза^{3а}, термодинамика процессов в^{3б}, серьезное обоснование и различные применения в электронной теории твердого тела в работах^{3в, 5, 6}.

В последующем нам придется широко использовать это понятие, поэтому мы напомним читателю некоторые его аспекты.

Первоначально спиновая температура рассматривалась только как некий удобный параметр, формально вводимый для характеристики заселенностей спиновых магнитных подуровней в магнитных полях, больших по сравнению с локальным полем H_L . Строго говоря, такую связь можно установить только для случая двухуровневых систем ($s = 1/2$), хотя возможность введения понятия отрицательной абсолютной температуры значительно шире. Оно непротиворечивым образом согласуется с определением температуры в термодинамике и естественным образом его обобщает.

Для системы N спинов ($s = 1/2$), находящихся в тепловом равновесии, заселенности нижнего N_1 и верхнего N_2 подуровневой двухуровневой системы связаны соотношением

$$N_1 = N_2 e^{\Delta E / k_B T_s}, \quad (1)$$

где $\Delta E / k_B$ — отсчитываемое от нижнего подуровня расстояние в единицах температуры. Если принять, что соотношение (1) справедливо не только в случае теплового равновесия, то приходится считать, что температура T_s спин-системы может не только отличаться от температуры T_L остальных степеней свободы кристалла (решетки), но и принимать отрицательные значения в случае инверсии заселенностей ($N_1 < N_2$).

В тепловом равновесии температура спин-системы, разумеется, равна температуре T_L решетки. Это равновесие можно нарушить многими способами, в частности, радиочастотным (РЧ) полем резонансной частоты, если его амплитуда достаточна, чтобы успевать изменять первоначальную разность заселенностей подуровней за время, меньшее времени спин-решеточной релаксации. В частности, для достижения состояния с $T_s < 0$ можно использовать так называемый 180° рч импульс, изменяющий направление намагниченности системы на противоположное.

Такое формальное введение понятия отрицательной абсолютной температуры, обладающее наглядностью, во многих случаях оказывается удобным, однако по существу является не более чем обозначением

$$\frac{1}{T_s} = \frac{k_B}{\Delta E} \ln \frac{N_1}{N_2}$$

и не несет какой-либо новой информации о состоянии спиновой системы, так как по существу можно обойтись и без него.

Нетрудно видеть, что существующие общие методы статистической физики содержат возможность введения не только положительных, но и отрицательных температур.

Средняя внутренняя энергия термодинамической системы

$$\langle U \rangle = N \frac{\sum_{n=1}^q \varepsilon_n e^{-\varepsilon_n / k_B T_s}}{\sum_{n=1}^q e^{-\varepsilon_n / k_B T_s}} = -N \frac{\partial}{\partial \beta_s} \ln \sum_{n=1}^q e^{-\beta_s \varepsilon_n}, \quad \beta_s = \frac{1}{k_B T_s} \quad (2)$$

конечна при $T_s > 0$ и расходится при любых $T_s < 0$, если число энергетических уровней q бесконечно. Однако если число уровней конечно, то энергия конечна и при $T_s < 0$. Последнее имеет место для системы невзаимодействующих спинов s , обладающих $2s + 1$ подуровнями. Так как спиновая подсистема всегда является только частью системы с бесконечным спектром, то для ее выделения в самостоятельную термодинамическую подсистему необходимо, чтобы ее связь с остальными степенями свободы была каким-либо образом разорвана или существенно затруднена.

В тех случаях, когда это имеет место, спин-систему можно характеризовать внутренней энергией, энтропией и другими термодинамическими функциями. Считая, что энтропия спин-системы задана как функция внутренней энергии, можно определить спиновую температуру T_s общим образом, при помощи известного термодинамического соотношения

$$\left(\frac{\partial \langle S \rangle}{\partial \langle U \rangle} \right)_\alpha = \frac{1}{T_s}, \quad (3)$$

где производная берется при постоянных значениях всех внешних параметров α . Равновесная энтропия S спин-системы также определяется известным образом:

$$\langle S \rangle = -k_B \text{Sp} (\rho \ln \rho)$$

через оператор спиновой плотности

$$\rho = \frac{\exp(-\mathcal{H}/k_B T_s)}{\text{Sp} \exp(-\mathcal{H}/k_B T_s)},$$

где \mathcal{H} — гамильтониан системы спинов. Такое определение спиновой температуры справедливо, когда недиагональные элементы матрицы плотности (в энергетическом представлении) исчезают, т. е. спустя время спин-спиновой релаксации τ_2 после выключения радиочастотного импульса⁶. В течение времени, большего или порядка τ_2 , в системе спинов успевает установиться состояние внутреннего равновесия, и ее можно описывать при помощи спиновой температуры. При этом последняя может быть существенно отлична от температуры решетки T_L , если время спин-решеточной релаксации $\tau_2 \gg \tau_1$. Это условие практически всегда выполняется в твердых телах, где спин-спиновые взаимодействия значительно сильнее спин-решеточных⁵.

Энтропию системы $N = N_1 + N_2$ спинов ($s = 1/2$), распределенных по двум уровням, легко вычислить по формуле Больцмана

$$S = k_B \ln \frac{N!}{(N - N_2)! N_2!},$$

которая, как легко убедиться, преобразуется при помощи формулы Стирлинга к виду

$$S = -k_B N \left[\left(1 - \frac{N_2}{N}\right) \ln \left(1 - \frac{N_2}{N}\right) + \frac{N_2}{N} \ln \frac{N_2}{N} \right]. \quad (4)$$

Внутренняя энергия U системы спинов, если положить $\varepsilon_1 = 0$, $\varepsilon_2 = \Delta E$, равна

$$U = N_2 \Delta E = \frac{N_2}{N} N \Delta E. \quad (5)$$

Функция $S(U)$ имеет максимум при $N_2/N = N_1/N = 1/2$ и обращается в нуль при $N_2 = 0$ и $N_2 = N$, т. е. когда все спины сосредоточены на нижнем или верхнем подуровне (рис. 1). Согласно определению T_s (формулы (3) и (5)) максимуму энтропии соответствует (в зависимости от того, с какой стороны к нему подходить) температура $T_s = \pm\infty$, а в точках $N_2 = 0$ и $N_2 = N$ температура $+0$ и -0 соответственно.

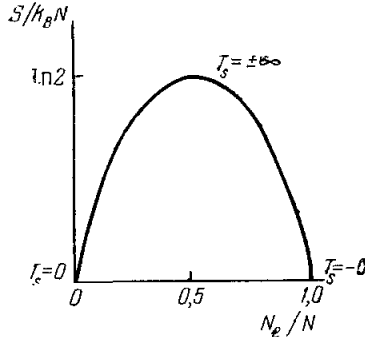


Рис. 1. Зависимость энтропии S системы N спинов ($s = 1/2$) от их внутренней энергии U в относительных единицах ($U/N\Delta E = N_2/N$).

В тепловом равновесии согласно (3), (4) и (5) ($T_s = T_L = T$)

$$\ln \frac{1 - (N_2/N)}{N_2/N} = \frac{\Delta E}{k_B T},$$

откуда для заселенностей нижнего N_1 и верхнего N_2 подуровней находим

$$N_1 = \frac{N}{1 + e^{-\Delta E/k_B T}}, \quad N_2 = \frac{N}{1 + e^{\Delta E/k_B T}}$$

и, как следовало ожидать, $N_1 = N_2 e^{\Delta E/k_B T}$ и $N_1(T) = N_2(-T)$. Внутренняя энергия равна

$$\langle U \rangle = \frac{N\Delta E}{1 + e^{\Delta E/k_B T}}. \quad (6)$$

Теперь легко найти зависимость теплоемкости c_s спин-системы от температуры

$$c_s = \frac{d\langle U \rangle}{dT} = Nk_B \left(\frac{\Delta E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\Delta E/k_B T}}{(1 + e^{\Delta E/k_B T})^2}.$$

Для низких температур $T < \Delta E/k_B$

$$c_s = Nk_B \left(\frac{\Delta E}{k_B T} \right)^2 e^{-\Delta E/k_B T}.$$

Теплоемкость системы спинов имеет широкий максимум для $T_m \approx \Delta E/2k_B$, положение которого зависит от расстояния между подуровнями и, таким образом, от напряженности поля (рис. 2). Для ядерных подуровней в поле $H_0 \sim 10^4$ э, $\Delta E/k_B \sim 10^{-2}$ °К максимум находится при температуре $5 \cdot 10^{-3}$ °К.

Для низких температур дебаевская теплоемкость решетки кристалла ⁴

$$c_L = 234k_B N \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3,$$

поэтому (при $T = T_s$)

$$\frac{c_s}{c_L} = \frac{5}{234} \frac{\Theta^3 (\Delta E)^2}{k_B^3} \frac{e^{-\Delta E/k_B T}}{T^5},$$

где Θ — температура Дебая.

Отношение теплоемкостей имеет максимум для температуры $\Delta E/5k_B$. В нем и вблизи него теплоемкость спин-системы на много порядков превышает теплоемкость решетки. Поэтому при достаточно низких температурах не только электронные моменты возможных парамагнитных примесей, но даже и магнитные моменты ядер могут существенным образом сказываться на тепловых свойствах кристалла. При сверхнизких температурах они и в диамагнитных веществах являются определяющими.

Описание состояния системы с помощью таким уже общим образом введенного понятия (положительной и отрицательной) спиновой температуры является вполне последовательным, непротиворечивым³ и, как мы увидим, необходимым. Тем не менее здесь оно пока не содержит ничего существенно нового по сравнению с описанием на языке заселенностей.

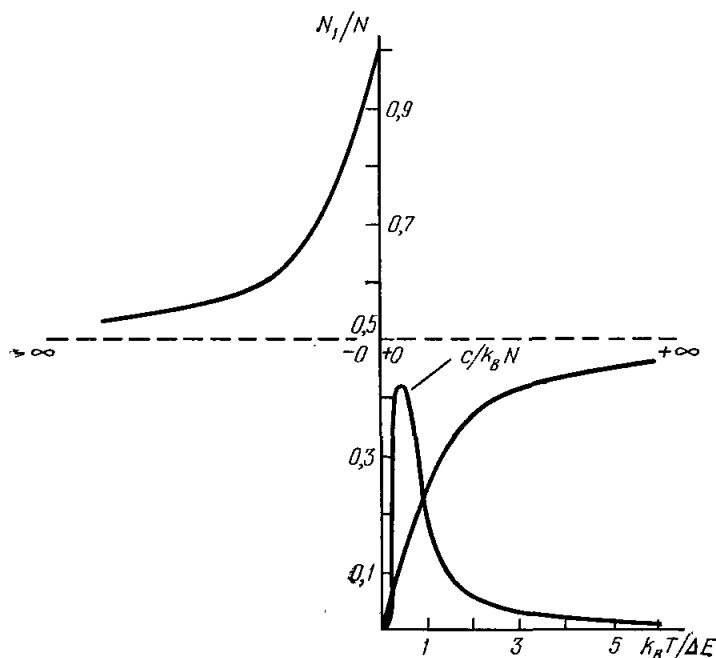


Рис. 2. Зависимость относительной населенности нижнего уровня N_1 двухуровневой спиновой системы и ее теплоемкости c от температуры T в постоянном магнитном поле ($H_0 = \Delta E / 2\mu$).

Состояния с $N_1/N = 0$ и 1 следует характеризовать температурами $+0$ и соответственно -0 . Состояниям с $N_1/N = 0,5$ соответствуют температуры $\pm\infty$ в зависимости от того, по какому пути к ним приближаться. Теплоемкость имеет максимум при $T_m \sim \Delta E / 2k_B$.

Понятие спиновой температуры приобретает новую физическую окраску прежде всего при распространении этой концепции на случай таких слабых магнитных полей, для которых взаимодействие спинов с магнитным полем сравнимо или меньше спин-спинового взаимодействия. Толчком к этому послужили первые эксперименты с системой спинов Li^7 в кристаллах LiF^5 , которые характеризуются большим временем спин-решеточной релаксации ($\tau_1 \sim 5$ мин). Экспериментально было обнаружено, что если такой кристалл намагнитить в сильном магнитном поле H_0 , а затем за время, много меньшее τ_1 , понизить это поле до значения, меньшего напряженности локального поля H_L , и, подождав несколько секунд ($t > \tau_2$), вернуть в прежнее поле, то намагниченность ядер Li^7 практически не будет отличаться по своей величине и направлению от первоначальной. Это казалось непонятным, поскольку с точки зрения теории в нулевом поле спин-спиновые взаимодействия с характерным временем $\tau_2 \ll \tau_1$ должны были полностью разрушить ядерную поляризацию, которая могла быть восстановлена в сильном поле только по истечении времени τ_1 . Аналогичный эксперимент был проведен и с системой, начальная намагниченность которой была противоположна полю, что соответствует отрицательной температуре спинов. После возвращения кристалла

в сильное поле восстанавливалась величина и антипараллельная ориентация намагниченности.

Объяснение этих опытов было дано Абрагамом и Проктором², предположившими, что за время спин-спиновой релаксации τ_2 система достигает состояния внутреннего равновесия, характеризуемого больцмановским распределением заселенностей. Это справедливо и в случае слабых магнитных полей, когда энергия спин-системы определяется, в основном, спин-спиновым взаимодействием. Тогда, если уменьшать магнитное поле до нуля быстро по сравнению с τ_1 , но медленно по сравнению с τ_2 , так чтобы в каждый момент успевало установиться внутреннее равновесие в спин-системе, будет иметь место адиабатическое размагничивание, сопровождающееся сохранением ее общей энтропии. Отсюда следует, что упорядоченность спинов в поле H_0 при $H_0 \rightarrow 0$ сохраняется, но уже в этих же создаваемых локальных полях. При этом температура спин-системы T_s (в нулевом поле) оказывается меньше температуры решетки. Как мы увидим далее, здесь уже просматривается идея о возможности перехода спин-системы в упорядоченное состояние в отсутствие внешнего магнитного поля, поскольку концепция спиновой температуры непосредственно приводит к возможности понижения энергии спиновой системы.

Если спиновая система до размагничивания имела отрицательную температуру, то с помощью аналогичных рассуждений можно прийти к выводу, что при адиабатическом размагничивании температура спин-системы увеличивается (уменьшаясь по абсолютной величине, т. е. приближаясь к нулю со стороны отрицательных значений). Это означает, что упорядочение спинов в локальных полях возможно как при положительной, так и отрицательной температуре, что чрезвычайно интересно и важно, так как для одной и той же энтропии ядерной спиновой системы свойства упорядоченного состояния оказываются сильно зависящими от знака температуры. Это приводит к тому, что для положительных температур может быть изучена нижняя ветвь энергетического спектра системы, а для отрицательных — его верхняя ветвь. Последнее было бы невозможно, если бы ядерная спин-система все время оставалась в равновесии с охлаждаемой решеткой, так как последняя может иметь только положительную температуру. В этом состоит одна из важных особенностей ядерного спинового упорядочения.

Уменьшение энтропии спин-системы как с положительной, так и отрицательной температурами в локальных полях соответствует уменьшению абсолютной величины T_s . Такой процесс мы будем называть охлаждением. Имея в виду эту «симметрию» в поведении системы с положительной и отрицательной температурами, знак температуры в дальнейшем будем указывать только по мере необходимости.

Дальнейшим важным обобщением понятия спиновой температуры, которым мы будем пользоваться, является определение и введение его во вращающейся системе координат^{3,5,6}. Систему спинов, находящуюся во внешнем однородном магнитном поле H_0 и вращающуюся вокруг него с частотой ω в радиочастотном поле H_1 , удобно рассматривать в системе координат, вращающейся с частотой $\omega \sim \gamma H_0$ около направления поля H_0 . В этой системе координат, в соответствии с теоремой Лармора, исчезает (или почти исчезает) поле H_0 , а радиочастотное поле воспринимается как статическое. Прецессия спинов в этой системе координат происходит около направления поля H_1 . При переходе во вращающуюся систему координат изменяется гамильтониан системы, а следовательно, и спиновая температура.

Важным расширением понятия спиновой температуры является подробно рассматриваемое ниже разделение ядерной спиновой системы

(во вращающейся системе координат) на две независимые подсистемы — зеемановскую и дипольную, каждую из которых можно характеризовать своей температурой. Этим двум подсистемам соответствуют энергия спинов во внешнем постоянном магнитном поле и энергия диполь-дипольного магнитного взаимодействия между ядерными спинами, которое снимает вырождение, расщепляя каждый зеемановский уровень в полосу.

Концепция спиновой температуры в сильных и слабых магнитных полях и вращающихся системах координат не только полезна и удобна при описании спиновых систем. Она позволяет в ряде случаев сделать такие новые важные выводы, о которых вряд ли можно было бы догадаться, не вводя этого понятия.

б) Охлаждение спин-системы при адиабатическом размагничивании. Процесс адиабатического размагничивания можно использовать для охлаждения спин-системы, если она надежно изолирована от решетки. Однако, как показывает опыт, таким образом еще нельзя достигнуть необходимой достаточно низкой температуры. Действительно, из условия равенства намагниченности спинов в поле H_0 и локальном поле H_L следует равенство

$$T_i = T_L \frac{H_L}{H_0}, \quad (7)$$

где T_i — конечная температура спинов. Если принять $H_0 = 25$ кэ, а для решеточной температуры легко достижимое значение $T_L = 1^\circ\text{K}$ и $H_L \sim 10$ э, то для T_i получаем значение $4 \cdot 10^{-4}^\circ\text{K}$, что по крайней мере на два-три порядка выше требуемого для перехода в упорядоченное состояние. Выход можно было бы попытаться найти в увеличении начальной магнитной поляризации, т. е. отношение H_0/T_L на два-три порядка, используя сверхпроводящие магниты и более современные методы охлаждения. Однако при выполнении этих условий время спин-решеточной релаксации может оказаться чрезмерно большим. Система ядерных спинов будет чрезвычайно медленно «с трудом» достигать состояния теплового равновесия, соответствующего требуемой начальной температуре $\sim 10^{-2}^\circ\text{K}$.

Поскольку проблема упирается в величину начальной поляризации, то для ее решения можно отказаться от применения метода «грубой силы» и воспользоваться технически более доступными в реализации способами, например методом динамической поляризации ядер, позволяющим в настоящее время получать ядерную поляризацию, большую 80% и даже близкую к 100%^{7, 17}. Тогда, например, протонам при начальной поляризации, равной только 50% в поле 25 кэ при температуре решетки $T = 1^\circ\text{K}$, соответствует ядерная спиновая температура $5 \cdot 10^{-3}^\circ\text{K}$. Это значение является уже приемлемым для последующего адиабатического размагничивания с целью достижения ожидаемой температуры перехода.

Переход к нулевому магнитному полю обладает двумя серьезными недостатками. Во-первых, в нулевом магнитном поле мы теряем возможность воспользоваться для наблюдения упорядоченных состояний весьма чувствительными резонансными методами. Во-вторых, в слабых полях время спин-решеточной релаксации, как правило, очень мало, что нарушает необходимую в данных опытах надежную изоляцию ядерных спинов от решетки. Эти трудности можно обойти, если размагничивание производить в системе, взаимодействующей с рч-полем и находящейся в условиях, близких к резонансным. К анализу этой ситуации, лежащей в основе чрезвычайно остроумной методики экспериментального наблюдения магнитных структур ядерных спинов, мы и переходим.

в) Адиабатическое охлаждение во вращающейся системе координат. Если на систему спинов в кристалле, помещенную в постоянное поле H_0 , параллельное оси Oz , накладывается рч поле H_1 , вращающееся с частотой ω в плоскости x, y , то ее гамильтониан приобретает вид

$$\mathcal{H} = \hbar\omega_0 I_z + \frac{\hbar\omega_1}{2} (I_+ e^{-i\omega t} + I_- e^{i\omega t}) + \mathcal{H}_d,$$

где $\omega_0 = \gamma H_0$, $\omega_1 = \gamma H_1$, а \mathcal{H}_d — энергия магнитного диполь-дипольного взаимодействия между ядерными спинами, которое мы будем считать основным

$$\mathcal{H}_d = \sum_{i < k} B_{ik} [\mathbf{I}_i \mathbf{I}_k - 3r_{ik}^{-3} (\mathbf{I}_i r_{ik}) (\mathbf{I}_k r_{ik})], \quad B_{ik} = \hbar^2 \gamma^2 r_{ik}^{-3}. \quad (8)$$

В предыдущем разделе понятие спиновой температуры было введено для характеристики состояния спинов, отличного от равновесного и получающегося в результате адиабатического размагничивания. В рассматриваемом случае зеемановская энергия спинов содержит время явно, и поэтому сразу не ясно, каким образом можно ввести спиновую температуру для такой системы. Однако легко заметить, что ее можно ввести, если перейти в систему координат, вращающуюся с частотой ω рч поля вокруг направления \mathbf{H}_0 . Это можно сделать с помощью унитарного преобразования $\tilde{\mathcal{H}} = U \mathcal{H} U^{-1}$, где $U = \exp(i\omega I_z t)$,

$$\tilde{\mathcal{H}} = \hbar(\omega_0 - \omega) I_z + \hbar\omega_1 I_x + \mathcal{H}_d^{(0)} + \mathcal{H}_d(t). \quad (9)$$

Взаимодействие спинов с внешними полями теперь, как мы видим, описывается не зависящим от времени гамильтонианом \mathcal{H}_M , включающим в себя первые два члена в (9):

$$\mathcal{H}_M = \hbar[(\omega_0 - \omega) I_z + \omega_1 I_x],$$

что равноценно взаимодействию их с эффективным магнитным полем $\mathbf{H}_{\text{eff}} = iH_1 + \mathbf{k} \left(H_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right)$ (i, j, k — орты осей x, y, z). Дипольное взаимодействие во вращающейся системе координат разбивается на две части: секулярную

$$\mathcal{H}_d^{(0)} = \sum_{i < k} A_{ik} (3I_{iz} I_{kz} - \mathbf{I}_i \mathbf{I}_k), \quad A_{ik} = \frac{\hbar^2 \gamma^2}{2r_{ik}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ik}), \quad (10)$$

где θ_{ik} — угол между вектором \mathbf{r}_{ik} и полем \mathbf{H}_0 , не зависящую от времени и коммутирующую с z -компонентой общего углового момента, и несекулярную часть $\mathcal{H}_d(t)$, осциллирующую во времени с частотами ω и 2ω . Если частота ω близка к резонансной частоте ω_0 , то влиянием $\mathcal{H}_d(t)$ можно пренебречь, так как в этом случае члены, содержащие время, не в состоянии вызвать резонансные переходы между зеемановскими подуровнями, определяемыми эффективным магнитным полем, которое $\sim H_1$. В результате ($\omega_0 \gg \omega_1$) получаем укороченный гамильтониан

$$\mathcal{H} = \hbar(\omega_0 - \omega) I_z + \hbar\omega_1 I_x + \mathcal{H}_d^{(0)}, \quad (11)$$

описывающий состояние спиновой системы во вращающейся системе координат. В этой системе координат ее уже можно характеризовать при помощи некоторой температуры.

Для объяснения многих экспериментально наблюдаемых особенностей поведения радиочастотной восприимчивости, обратимого быстрого прохождения в твердых телах ⁵ и др. не только удобно, но и необходимо пользо-

ваться представлением о спиновой температуре во вращающейся системе координат. Впервые это было показано Редфильдом⁸ для случая сильных рч полей $H_1 > H_2$, когда выполняется условие сильного насыщения, т. е. когда взаимодействие спинов с рч полем сильнее, чем с решеткой. Представление о спиновой температуре введено в полном соответствии с тем, как это было сделано ранее, с той лишь разницей, что роль постоянного поля теперь играет не внешнее поле H_0 , а H_{eff} ³⁵.

Если $H_1 \ll H_2$, возникает ситуация, которая не может быть описана с помощью единой спиновой температуры. Как было показано впервые Провоторовым⁹, в этом случае следует⁶ вводить представление о двух, вообще говоря, неодинаковых спиновых температурах T_{zi} и T_d , описывающих квазиравновесие в подсистемах с энергиями, представленными гамильтонианами $\mathcal{H}_z = \hbar(\omega_0 - \omega)I_z$ (зеemanовский резервуар) и $\mathcal{H}_d^{(0)}$ (дипольный резервуар).

Гамильтониан \mathcal{H}_z ($\mathcal{H}_d \gg \hbar\omega$, $\hbar I_x$) описывает взаимодействие спинов с рч полем во вращающейся системе координат. Тогда $\hbar\omega$, I_x следует рассматривать как малое возмущение основного гамильтониана $\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_d^{(0)}$, являющегося суммой двух коммутирующих операторов — интегралов движения. Это означает, что, пренебрегая взаимодействием с рч полем, систему можно разбить на две независимые друг от друга подсистемы: зеemanовскую и дипольную с энергиями, представляемыми гамильтонианами \mathcal{H}_z и $\mathcal{H}_d^{(0)}$ соответственно⁶. Тогда процесс релаксации системы будет проходить в два этапа. Сначала в каждой из подсистем под действием спин-спиновых взаимодействий устанавливается внутреннее равновесие, характеризуемое определенной температурой. В общем температуры зеemanовской T_{zi} и дипольной T_d подсистем не равны. Последующий этап состоит в выравнивании температур подсистем благодаря контакту, осуществляемому РЧ полем³⁶.

Вид оператора ρ , описывающего систему в квазиравновесном состоянии, можно определить, как это обычно делается в статистической физике, из условия экстремума энтропии $S = k_B \text{Sp}(\rho \ln \rho)$. Экстремум же последней находится из экстремума функционала¹⁰

$$\mathcal{L}(\rho) = -\text{Sp}(\rho \ln \rho) - \beta_{zi} \text{Sp}(\rho \mathcal{H}_z) - \beta_d \text{Sp}(\rho \mathcal{H}_d^{(0)}) - \lambda \text{Sp} \rho,$$

где β_{zi} , β_d и λ — лагранжевы множители, определяемые из условий $\text{Sp} \rho = 1$, $\text{Sp}(\rho \mathcal{H}_0) = \text{const}$. Обращение в нуль первой вариации $\mathcal{L}(\rho)$ приводит к искомому выражению для ρ :

$$\rho \sim \exp(-\beta_{zi} \mathcal{H}_z - \beta_d \mathcal{H}_d^{(0)}),$$

где β_{zi} и β_d , как легко убедиться, имеют смысл обратных температур $\beta_{zi} = (k_B T_{zi})^{-1}$ и $\beta_d = (k_B T_d)^{-1}$ и характеризуют не только среднюю энергию зеemanовской и дипольной подсистем, но и степень их упорядочения, причем увеличение β_z соответствует упорядочению спинов в постоянном магнитном поле $H_0 = (\omega/\gamma)$ (во вращающейся системе координат), а увеличение β_d — упорядочению в локальных полях.

Разумеется, зеemanовская температура системы спинов T_{zi} во вращающейся системе координат не равна таковой T_z в лабораторной системе. Между ними существует очевидная связь:

$$T_z = \frac{\omega_0}{\Delta} T_{zi}, \quad \text{где} \quad \Delta = \omega_0 - \omega. \quad (12)$$

Для нахождения уравнений для изменения β_z и β_d со временем, описывающих приближение подсистем к равновесию под влиянием рч поля, следует задаться видом неравновесного статистического оператора (НСО).

При решении этой задачи будем следовать методу Зубарева¹⁰ и запишем НСО в следующей форме:

$$\rho = \text{const} \cdot \exp \left\{ -\beta_z \mathcal{H}_z - \beta_d \mathcal{H}_d^{(0)} + \int_{-\infty}^0 e^{st} [k_z(t) \beta_z + k_d(t) \beta_d] dt \right\}^{\lambda}$$

или в высокотемпературном приближении

$$\rho = \text{const} \cdot \left\{ 1 - \beta_z \mathcal{H}_z - \beta_d \mathcal{H}_d^{(0)} + \int_{-\infty}^0 e^{st} (k_z(t) \beta_z + k_d(t) \beta_d) dt \right\}, \quad (13)$$

где операторы $k_z(t)$ и $k_d(t)$ в представлении Гейзенберга определяются известными из квантовой механики уравнениями

$$k_z = \dot{\mathcal{H}}_z = (i\hbar)^{-1} [\mathcal{H}_z, \mathbf{H}], \quad (13a)$$

$$k_d = \mathcal{H}_d^{(0)} = (i\hbar)^{-1} [\mathcal{H}_d^{(0)}, \mathbf{H}] \quad (13b)$$

при условии $k_z + k_d = 0$, выражающем закон сохранения энергии совокупной системы. Усредняя левую и правую части уравнения (13a) с помощью выражения для НСО (13)

$$\left\langle \frac{d}{dt} \mathcal{H}_z \right\rangle = \frac{d}{dt} E_z = \langle k_z \rangle, \quad (14)$$

где $E_z = \text{Sp} [\rho(t) \mathcal{H}_z]$, а $\langle k_z \rangle = \text{Sp} [\rho(t) k_z]$, получаем возможность найти связь между обратными температурами β_z и β_d . Вычисляя по отдельности E_z и $\langle k_z \rangle$, находим

$$E_z = -\frac{NI(I+1)}{3} \Delta^2 \beta_z(t), \quad (15)$$

$$\langle k_z \rangle = \frac{1}{6} \sqrt{\frac{2\pi}{\omega_L^2}} \omega_1^2 \Delta^2 I(I+1) N e^{-\Delta^2/2\omega_L^2} (\beta_z - \beta_d), \quad (16)$$

$$\omega_L^2 = \frac{\text{Sp} (\mathcal{H}_d^{(0)})^2}{\text{Sp} (\hbar \gamma I_z)^2}.$$

где использовано известное приближение

$$\text{Sp} (I_i^y I_k^y(t)) = \text{Sp} (I_i^y I_k^y) e^{-(t^2 \omega_L^2/2) + it\Delta}.$$

Подставляя (15) и (16) в (14), получаем

$$\frac{d\beta_z}{dt} = -2W (\beta_z - \beta_d) \quad (17)$$

и

$$\frac{d\beta_d}{dt} = 2qW (\beta_z - \beta_d), \quad (18)$$

где

$$W = \frac{\omega_1^2}{4} \sqrt{\frac{2\pi}{\omega_L^2}} e^{-\pi^2/2\omega_L^2}, \quad q = \frac{\Delta^2}{\omega_L}.$$

Последнее уравнение (18) получено из условия $\langle \dot{\mathcal{H}} \rangle = -\langle \dot{\mathcal{H}}_d^{(0)} \rangle$.

Уравнения (17), (18) описывают изменение зеemanовской и дипольной температур, происходящее под действием рч поля во вращающейся системе координат. Они справедливы для времен $t \ll \tau_1$, но превышающих время спин-спиновой релаксации τ_2 .

Пусть в начальный момент времени дипольная система характеризуется температурой $1/\beta_0$, а зеemanовская — температурой $1/\alpha_0$, не равной

решеточной. Последняя определяется степенью поляризации ядер до начала РЧ насыщения. Если поляризация ядер P_0 отлична от равновесной, то α_0 можно положить равным $\alpha_0 = (P_0/P_L) \alpha_L$, где P_L — равновесная поляризация ядер при температуре $k_B T_L = \alpha_L^{-1}$. При заданных начальных условиях решение уравнений для спиновых температур в случае сильного насыщения имеет вид

$$\beta_z = \beta_d = \frac{\beta_0}{1 + (\Delta^2/\omega_L^2)} \left(1 + \frac{\Delta\omega_0}{\omega_L^2} \frac{\alpha_0}{\beta_0} \right) \approx \frac{\Delta\omega_0}{\omega_L^2 + \Delta^2} \alpha_0. \quad (19)$$

Равенство температур подсистем свидетельствует об установлении единой спиновой температуры во вращающейся системе координат. Нетрудно видеть, что они имеют резонансную зависимость, принимая минимальное значение

$$T_d = T_{z1} = 2 \frac{\omega_L}{\omega_0} \eta T_L, \quad \eta = \frac{P_L}{P_0} \quad (20)$$

при $|\Delta| = \omega_L$.

Полученным результатам можно дать простую качественную интерпретацию, поясняющую причину понижения температуры (уменьшение

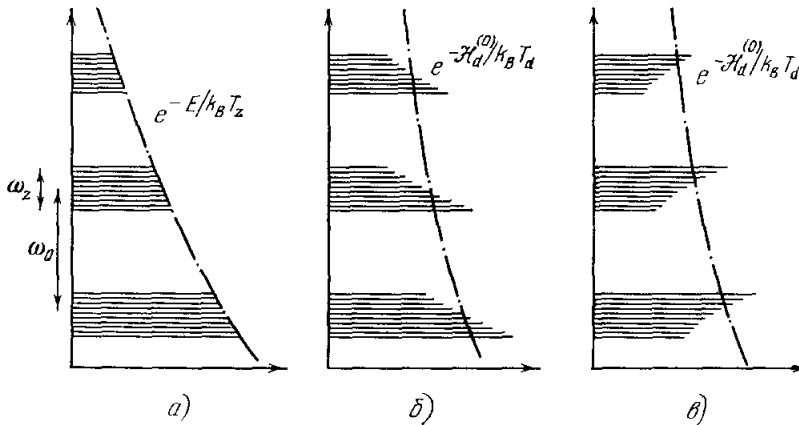


Рис. 3. Возможные распределения населенностей по зеемановским подуровням системы ядерных спинов в магнитном поле, соответствующие тепловому равновесию ($T_d = T_z$) (а) и случаям, когда дипольная и зеемановская температуры не равны: $T_d > 0$ (б) и $T_d < 0$ (в).

энергии) дипольного резервуара. Каждый акт поглощения РЧ кванта спиновой системой приводит к переориентации ядерного спина. Состоящая из двух подсистем (зеемановской и дипольной) система ядерных спинов изолирована от решетки, поэтому энергия поглощенного РЧ кванта распределяется между этими подсистемами. Поскольку, однако, частота его близка к резонансной, но не равна ей, характер этого распределения энергии зависит от знака Δ (рис. 3).

Если $\Delta > 0$, то энергия, необходимая для переворачивания спина во внешнем поле, забирается от дипольного резервуара и последний охлаждается (зеемановская подсистема нагревается). Это приводит к преимущественному заселению нижних энергетических подуровней в дипольной системе. При этом $T_d > 0$ (рис. 3, б). Когда $\Delta < 0$, избыточная энергия, освобождаемая при РЧ переходах спинов, передается от спиновой к дипольной системе. Нетрудно видеть, что в этом случае спиновая температура отрицательна, что соответствует преимущественному заселению состояний дипольной системы с наибольшими энергиями (рис. 3, в).

При таком процессе размагничивания полная энтропия системы сохраняется. Порядок, имевший место в зеemanовской системе, передается дипольной системе.

Значение T_d можно уменьшить еще вдвое по сравнению с величиной, определяемой формулой (20), если, начав сильное радиочастотное насыщение на крыле резонансной кривой, изменять Δ до нуля за время, меньшее τ_1 , т. е. адиабатически. И в этом случае упорядоченность спинов в магнитном поле полностью переходит в упорядоченность в локальных полях.

Производя адиабатическое размагничивание ядер *), предварительно поляризованных с помощью солид-эффекта, как следует из формулы (20), можно получить значение дипольной температуры, обеспечивающее переход спинов в упорядоченное состояние. Так как для протонов с поляризацией $P_0 = 50\%$, полученной в поле $H_0 = 25$ кэ при температуре $0,7^\circ\text{K}$, получаем $T_d = 1 \cdot 10^{-7}^\circ\text{K}$. Для ядер фтора при тех же условиях $T_d = 2 \cdot 10^{-6}^\circ\text{K}$ при $H_0 \parallel [001]$ и $T_d = 1,3 \cdot 10^{-6}^\circ\text{K}$ при $H_0 \parallel [011]$.

В экспериментах по охлаждению спин-системы и получению дипольной температуры, достаточно низкой для появления ядерного упорядочения, применяются весьма сильные магнитные поля (27 кэ для CaF_2 , 55 кэ для LiF^{15}). Это обусловлено, как мы уже указывали, тем, что с полем растет время спин-решеточной релаксации, разрываются все мешающие связи ядерных спинов и дипольная часть гамильтониана, ответственная за упорядочение, принимает используемый выше простой вид.

3. ТЕОРИЯ УПОРЯДОЧЕННЫХ СПИНОВЫХ КОНФИГУРАЦИЙ, ОБУСЛОВЛЕННЫХ МАГНИТНЫМ ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Одной из основных задач, возникающих в теории упорядочения ядерных спинов, является нахождение таких состояний системы ядерных спинов, которые при определенной ориентации магнитного поля H_0 относительно кристаллических осей обладают наименьшей и наибольшей энергией. Эти состояния соответствуют положительным и отрицательным значениям спиновой температуры.

Нашей дальнейшей задачей будет интерпретация вполне определенной совокупности экспериментов, в которых было обнаружено антиферромагнитное и ферромагнитное упорядочения ядерных спинов. Поэтому в дальнейшем мы ограничимся рассмотрением только простейших магнитных структур такого типа. Как мы увидим ниже, такое ограничение вполне допустимо для объяснения первых успешных экспериментов, проведенных на кристаллах CaF_2 , в которых магнитно активные ядра F_2 (спин ядра $I = 1/2$) образуют простую кубическую решетку. Теоретические методы, используемые для объяснения свойств магнитно упорядоченных состояний в системе ядерных спинов, между которыми имеет место диполь-дипольное взаимодействие, могут быть заимствованы из области электронного ферромагнетизма. Это приближенные методы, но они позволяют по крайней мере качественно, а в некоторых случаях и количественно описать рассматриваемые явления. Таких методов можно назвать четыре.

а) Классический метод Латтинжера и Тисы^{11,14}. В этом методе находится классическое выражение для энергии системы спинов при $T = 0$, между которыми имеет место (в данном случае усеченное) дипольное взаимодействие. Далее отыскиваются такие упорядоченные

*) Процесс адиабатического размагничивания в этом случае принято называть адиабатическим размагничиванием во вращающейся системе координат.

конфигурации спинов, для которых эта энергия имеет экстремальное (т. е. минимальное или максимальное) значение. Ниже мы подробно рассмотрим этот метод.

б) С п и н - в о л н о в о е п р и б л и ж е н и е ¹⁴. Это приближение применяется при квантовомеханическом рассмотрении антиферромагнитного состояния. Оно не позволяет найти стабильные при $T = 0$ структуры и обычно используется для выяснения вопроса о том, является ли данная структура, найденная при классическом подходе, приемлемой с точки зрения квантовой механики.

Гамильтониан системы имеет вид (10), а уравнения движения оператора $I_+ = I_x + iI_y$ в представлении Гейзенберга запишутся в форме

$$i \frac{dI_{i+}}{dt} = -[\mathcal{H}, I_{i+}] = \sum_j A_{ij} (2I_{i+}I_{jz} + I_{iz}I_{j+}).$$

Спин-волновое приближение состоит по существу в замене I_{jz} на $+1/2$ или $-1/2$ в зависимости от локализации спина в одной или другой подрешетке антиферромагнитной структуры, найденной предварительно путем классического расчета. Получающиеся линеаризованные уравнения движения операторов I_{i+} позволяют определить элементарные возбуждения бозонного типа (спиновые волны или магноны), а затем вычислить намагниченности подрешеток.

Оказывается, что даже при $T = 0$ эти намагниченности отличаются от соответствующих полному выстраиванию в каждой подрешетке. Это обусловлено так называемыми спиновыми отклонениями.

Чтобы антиферромагнитные структуры, полученные из классического вычисления, были приемлимы в спин-волновом приближении, необходимо, чтобы энергии всех элементарных возбуждений имели соответствующий знак: положительный для структуры, стабильной при $T > 0$, и отрицательный для таковой при $T < 0$. Помимо этого спиновые отклонения должны быть малыми при нулевых температурах.

в) П р и б л и ж е н и е п о л я В е й с с а ¹⁴. Идея этого хорошо известного метода состоит в том, что при рассмотрении взаимодействия между спинами учитывается лишь среднее поле, созданное в месте расположения данного спина всеми остальными спинами. Тогда это среднее поле, называемое полем Вейсса, одинаково во всех узлах данной подрешетки, и вклад каждой подрешетки пропорционален ее намагниченности. В приближении поля Вейсса вычисляется энтропия системы ядерных спинов и другие термодинамические функции, а затем применяются обычные термодинамические правила отыскания стабильных спиновых конфигураций. Наиболее последовательно этот метод применен к рассматриваемому кругу явлений в недавней работе Гольдмана и др. (см. 19).

г) П р и б л и ж е н и е с л у ч а й н ы х ф а з ¹⁴. Этот метод используется для уточнения спин-волнового приближения, когда температура не слишком низка. Он состоит в замене в записанном выше уравнении эволюции величин I_{iz} и I_{jz} на их средние статистические значения при температуре системы. Элементарные возмущения имеют тот же вид, что и при спин-волновом приближении, но их энергии умножаются на коэффициент, определяемый поляризациями подрешеток, которые, в свою очередь, зависят от температуры. Численный расчет позволяет найти поляризации подрешеток в функции эффективного поля и температуры, а также энергию и энтропию системы.

1) *Метод Латтинжера и Тисы. Постановка задачи.* Рассмотрим кристалл с простой кубической решеткой, в узлах которой находятся атомы, обладающие ядерными спиновыми моментами I . Между спинами имеет место диполь-дипольное взаимодействие, энергию которого (9) удобно представить в виде

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{n\nu} \sum_{m\mu} d_{n\nu, m\mu}^{\alpha\beta} I_{n\nu}^{\alpha} I_{m\mu}^{\beta}; \quad (21)$$

здесь числа $n = (n_1, n_2, n_3)$ и $m = (m_1, m_2, m_3)$ нумеруют элементарную ячейку решетки (n_i и m_i — целые числа, положительные и отрицательные), $\nu = (\nu_1, \nu_2, \nu_3)$ и $\mu = (\mu_1, \mu_2, \mu_3)$ ($\nu_i \mu_i = 0, 1$) нумеруют узлы элементарной ячейки, причем $(n\nu) \neq (m\mu)$; $\alpha, \beta = (x, y, z)$. Оси системы координат направлены по основным осям кристаллической решетки.

Величина $d_{n\nu, m\mu}^{\alpha\beta}$ определяет координатную зависимость энергии дипольного взаимодействия двух спинов и имеет следующий вид:

$$d_{n\nu, m\mu}^{\alpha\beta} = d^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2 \gamma^2}{r^5} (3x^{\alpha} x^{\beta} - \delta_{\alpha\beta} r^2), \quad (22)$$

где $\mathbf{r} = \mathbf{R}_{n\nu} - \mathbf{R}_{m\mu}$.

Задача состоит в том, чтобы найти такое распределение векторов спиновых моментов, которое отвечало бы минимуму или максимуму энергии (21) при дополнительных условиях

$$(I_{n\nu}; I_{n\nu}) = I^2, \quad (23)$$

означающих, что величина спина в каждом узле остается постоянной (может измениться лишь его ориентация).

Следуя оригинальному методу Латтинжера и Тисы¹¹, будем считать переменные I в формуле (21) чисто классическими векторными величинами. При таком подходе поставленная задача сводится к нахождению условного экстремума квадратичной формы. Ее решение прямым методом наталкивается, однако, на значительные математические трудности, так как благодаря большому числу дополнительных условий приводит к необходимости решать систему, состоящую из большого числа уравнений.

Поэтому предварительно рассмотрим возможные упорядоченные конфигурации ядерных спинов, образующих простую кубическую решетку с постоянной a . Точное определение таких конфигураций, разумеется, можно дать лишь с учетом симметрии упорядочения. Пусть Γ — группа трехмерных пространственных трансляций $(a\mathbf{l}_1)\mathbf{i} + (a\mathbf{l}_2)\mathbf{j} + (a\mathbf{l}_3)\mathbf{k}$ (l_i — целые числа, $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ — орты, коллинеарные кристаллическим осям). Наиболее упорядоченной конфигурацией является расположение спинов, инвариантное группе Γ , т. е. случай, когда все спины одинаковы и параллельны друг другу.

Более общий класс упорядоченных конфигураций, класс Γ^2 , получается, если потребовать их инвариантность только относительно трансляций вида $(2a\mathbf{l}_1)\mathbf{i} + (2a\mathbf{l}_2)\mathbf{j} + (2a\mathbf{l}_3)\mathbf{k}$, образующих подгруппу Γ^2 группы Γ . Будем предполагать в дальнейшем, что искомые конфигурации с экстремальным значением энергии принадлежат к классу Γ^2 . Для построения такой конфигурации можно выделить восемь спинов $I_{n\nu}$ при фиксированном n , и полная конфигурация по кристаллу получается путем всевозможных трансляций Γ^2 . Конечно, это не исчерпывает всех возможных упорядоченных конфигураций, но конфигурации класса Γ^2 являются простейшими, допускающими антиферромагнитное и ферромагнитное упорядочения спинов.

В рассматриваемом случае можно несколько преобразовать выражение (21), учитывая, что $I_{n\nu}$ не зависит от n , и записывая радиус-вектор

спина ($n\nu$) в виде $R_{n\nu} = a(\nu + 2n)$. Тогда входящая в выражение (22) величина r равна

$$r = a(\nu - \mu + 2l), \quad (24)$$

где $l = n - m$.

Подставляя эти выражения в формулу (21) и суммируя по n , получаем

$$E = -\frac{N}{16} \sum_{\nu\mu} \sum_{\alpha\beta} I_{\nu}^{\alpha} F_{\nu\mu}^{\alpha\beta} I_{\mu}^{\beta}, \quad (25)$$

где

$$F_{\nu\mu}^{\alpha\beta} = \sum_{l_1, l_2, l_3=-\infty}^{+\infty} d_{\nu\mu}^{\alpha\beta}(l) \quad (26)$$

и N — число спинов в образце.

Легко показать, что матрица $F_{\nu\mu}^{\alpha\beta}$ обладает следующими свойствами¹¹:

$$F_{\nu\mu}^{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} F_{\nu\mu}^{\alpha\alpha}, \quad F_{\nu\mu}^{\alpha\alpha} = F_{\nu\mu}^{yy} = F_{\nu\mu}^{zz}, \quad F_{\nu\mu}^{\alpha\alpha} = F_{\mu\nu}^{\alpha\alpha}.$$

В результате энергия (25) запишется в виде

$$E = -\frac{N}{16} \sum_{\nu\mu\alpha} I_{\nu}^{\alpha} F_{\nu\mu}^{\alpha\alpha} I_{\mu}^{\alpha}.$$

Конечная задача нахождения упорядоченных спиновых конфигураций, соответствующих экстремальным значениям дипольной энергии, сильно упрощается, если предварительно привести квадратичную форму (25) к сумме квадратов, что эквивалентно диагонализации матрицы $F_{\nu\mu}^{\alpha\beta}$. В результате сделанных преобразований эта матрица $F_{\nu\mu}^{\alpha\beta}$ размерности 24 свелась к трем 8-рядным матрицам $F_{\nu\mu}^{\alpha\alpha}$ ($\alpha = x, y, z$), и поэтому задача диагонализации этой матрицы несколько упростилась.

2) *Базисные конфигурации*. Каждая спиновая конфигурация класса Γ^2 может быть описана совокупностью 24 величин, т. е. тройками декартовых компонент восьми спинов I_{ν} одной элементарной ячейки. Такую совокупность будем трактовать как вектор в некотором 24-мерном векторном пространстве \mathcal{L} .

В этом пространстве операции сложения, умножения на скаляр и скалярного произведения векторов определяются выражениями

$$P + Q = \{P_{\nu} + q_{\nu}\}, \quad c \cdot P = \{c \cdot P_{\nu}\},$$

$$P \cdot Q = \sum_{\nu_1, \nu_2, \nu_3=0,1} P_{\nu} \cdot q_{\nu},$$

поэтому при выполнении условия (23) вектор конфигурации P имеет квадрат нормы, равный

$$PP = 8I^2. \quad (27)$$

Матрицу $F_{\nu\mu}^{\alpha\beta}$ можно трактовать как некоторое представление линейного оператора, действующего в пространстве \mathcal{L} . Тогда диагонализация этой матрицы осуществляется путем ортогонального преобразования в пространстве \mathcal{L} , оставляющего инвариантным (27) (вращение). Новая система координат дается ортогональным набором векторов A_i ($i = 1, 2, \dots, 24$), которые назовем базисными конфигурациями. Они аналогичны нормальным координатам, вводимым для описания колебательных систем.

В соответствии с тем, что матрица $F_{\nu\mu}^{\alpha\beta}$ сводится к трем идентичным 8-рядным матрицам $F_{\nu\mu}^{\alpha\alpha}$, 24 базисные конфигурации распадаются на три группы x^i, y^i, z^i ($i = 1, \dots, 8$), в которых конфигурации образуются из спинов, направленных по осям x, y, z соответственно.

Восемь не исчезающих компонент базисной конфигурации z^i даются выражениями

$$z_\mu^i = I \cdot (-1)^{\alpha_i \mu_1 + \beta_i \mu_2 + \gamma_i \mu_3} \quad (i = 1, 2, \dots, 8), \quad (28)$$

где $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i = 0, 1$ и набор $(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i)$ нумеруют базисные конфигурации. Возможные случаи и соответствующие обозначения базисных конфигураций z^i приведены в табл. II. Сами конфигурации изображены на рис. 4.

Таблица II
Базисные конфигурации

	z^1	z^2	z^3	z^4	z^5	z^6	z^7	z^8
α	0	0	1	0	1	0	1	1
β	0	0	0	1	1	1	0	1
γ	0	1	0	0	0	1	1	1

Базисные конфигурации x^i и y^i получаются из z^i путем соответствующих поворотов. z^i ортогональны, т. е., как легко проверить, удовлетворяют соотношениям

$$z^i \cdot z^j = 8I^2 \delta_{ij}. \quad (29)$$

3) *Вычисление характеристических значений.* Задачей данного раздела является доказательство того, что базисные конфигурации x^i, y^i, z^i являются собственными для соответствующих матриц $F_{\nu\mu}^{xx}, F_{\nu\mu}^{yy}, F_{\nu\mu}^{zz}$. Поскольку матрицы идентичны, достаточно

проверить это для базисных конфигураций z^i . Попутно вычислим характеристические или собственные значения этих матриц.

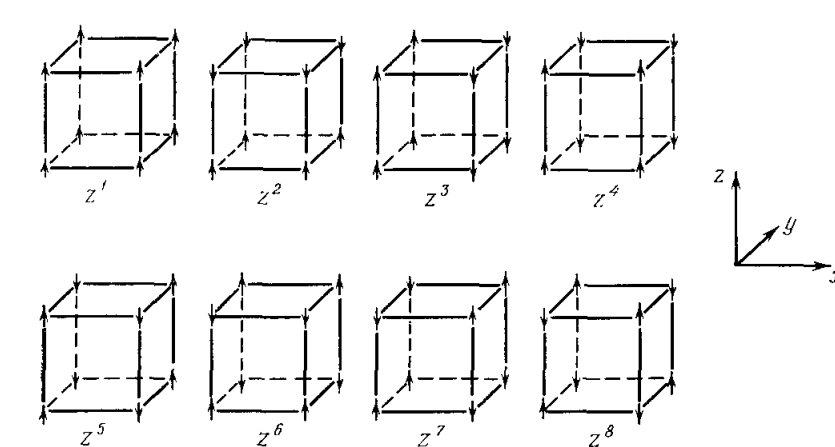


Рис. 4. Базисные спиновые конфигурации z^i .

Нужно показать, что z^i удовлетворяют уравнениям

$$\sum_{\mu} F_{\nu\mu}^{zz} z_{\mu}^i = f_i z_{\nu}^i,$$

и найти f_i .

Если использовать определения (22), (24), (26) и соотношение (28), эти уравнения можно привести к виду

$$\frac{\hbar^2 \gamma^2}{8a^3} \sum_{\mu_1, \mu_2, \mu_3=0,1} (-1)^{\alpha_i \mu_1 + \beta_i \mu_2 + \gamma_i \mu_3} S_z \left(\frac{\mathbf{v} - \boldsymbol{\mu}}{2} \right) = f_i (-1)^{\alpha_i \nu_1 + \beta_i \nu_2 + \gamma_i \nu_3}, \quad (30)$$

где $\nu_1, \nu_2, \nu_3 = 0, 1$ и

$$S_z(\boldsymbol{\eta}) = \sum_{l_1, l_2, l_3=-\infty}^{\infty} \frac{2(l_3 + \eta_3)^2 - (l_1 + \eta_1)^2 - (l_2 + \eta_2)^2}{[(l_1 + \eta_1)^2 + (l_2 + \eta_2)^2 + (l_3 + \eta_3)^2]^{5/2}}. \quad (31)$$

Таким образом, задача свелась к вычислению величины $S_z(\eta)$. При этом, как легко показать, имеют место многочисленные соотношения симметрии, например:

$$S_z(\eta_1, \eta_2, \eta_3) = S_z(\eta_2, \eta_1, \eta_3),$$

и для нахождения f_i достаточно знать лишь две величины $S_z(1/2, 0, 0)$ и $S_z(0, 1/2, 1/2)$, которые, согласно ¹¹, равны

$$S_z\left(\frac{1}{2}, 0, 0\right) = -15,040,$$

$$S_z\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = 4,334.$$

Для образца сферической формы получаются следующие характеристические значения:

$$\left. \begin{aligned} f_1 &= 0, & f_5 &= 5,353 \frac{\gamma^2 \hbar^2}{a^3}, \\ f_2 &= 9,687, & f_6 &= f_7 = 2,676 \frac{\gamma^2 \hbar^2}{a^3}, \\ f_3 &= f_4 = -4,844 \frac{\gamma^2 \hbar^2}{a^3}, & f_8 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Ввиду полной идентичности матриц $F_{\nu\mu}^{\alpha\alpha}$ такие же характеристические значения будут иметь и матрицу $F_{\nu\mu}^{xx}$, $F_{\nu\mu}^{yy}$.

4) *Сильное и слабое условия.* Как следует из изложенного выше, x^i, y^i, z^i ($i = 1, \dots, 8$) образуют полный базис из 24 ортогональных векторов в пространстве \mathcal{L} и решают задачу о собственных значениях и собственных векторах матрицы (26). Тогда любая конфигурация \mathbf{P} класса Γ^2 может быть представлена в виде линейной суперпозиции базисных конфигураций x^i, y^i, z^i :

$$\mathbf{P} = \sum_{i=1}^8 (a_i x^i + b_i y^i + c_i z^i),$$

где $a_i = (1/8I^2)\mathbf{P}x^i$, $b_i = (1/8I^2)\mathbf{P}y^i$, $c_i = (1/8I^2)\mathbf{P}z^i$, а ее энергия, согласно (28), запишется в виде

$$E = - \frac{NI^2}{2} \sum_{i=1}^8 f_i (a_i^2 + b_i^2 + c_i^2). \quad (33)$$

Основная задача состоит теперь в нахождении такой конфигурации класса Γ^2 (т. е. таких a_i, b_i, c_i), которая имеет наибольшую и наименьшую энергии. При этом конфигурация должна удовлетворять восьми дополнительным условиям, имеющим смысл постоянства величины спинового момента. В терминах базисных конфигураций эти условия имеют следующий вид:

$$\left(\sum_{i=1}^8 a_i x_v^i\right)^2 + \left(\sum_{i=1}^8 b_i y_v^i\right)^2 + \left(\sum_{i=1}^8 c_i z_v^i\right)^2 = I^2. \quad (34)$$

Это так называемое сильное условие, но его учет по методу неопределенных множителей Лагранжа слишком сложен. Поэтому условия (34) заменяются одним, так называемым, слабым условием ¹¹

$$\sum_{i=1}^8 (a_i^2 + b_i^2 + c_i^2) = 1,$$

которое получается из сильного условия путем суммирования по \mathbf{v} .

Процедура состоит в нахождении экстремального значения энергии (33) при одном слабом условии. Например, наименьшее значение энергии пропорционально $(-f_m)$, где f_m — наибольшее из характеристических значений f_i , а соответствующая конфигурация есть линейная суперпозиция базисных конфигураций, соответствующих f_m . Если некоторые из этих конфигураций удовлетворяют и сильному условию, то поставленная задача решена.

Из формулы (32) видно, что наинизшей энергией

$$E_{\min} = -\frac{NI^2}{2} f_5 = -5,353 \frac{N\hbar^2 \gamma^2 I^2}{2a^3} \quad (35)$$

обладает конфигурация

$$P_{\min} = a_5 x^5 + b_5 y^5 + c_5 z^5, \quad a_5^2 + b_5^2 + c_5^2 = 1.$$

Легко проверить, что она удовлетворяет сильному условию (34).

Максимальной энергией

$$E_{\max} = -\frac{NI^2}{2} f_2 = 9,687 \frac{N\hbar^2 \gamma^2 I^2}{2a^3} \quad (36)$$

обладает конфигурация

$$P_{\max} = a_2 x^2 + b_2 y^2 + c_2 z^2, \quad a_2^2 + b_2^2 + c_2^2 = 1,$$

также удовлетворяющая сильному условию.

5) *Спиновые упорядоченные конфигурации, обусловленные усеченным магнитным диполь-дипольным взаимодействием.* Поскольку в экспериментах по ядерному упорядочению используется метод адиабатического размагничивания во вращающейся системе координат, возникает задача отыскания спиновых конфигураций, обусловленных усеченным дипольным взаимодействием (10), для которого, когда спин-система находится во вращающемся РЧ поле, справедлива концепция спиновой температуры. Легко видеть, что соответствующая энергия взаимодействия классических моментов в принятых нами обозначениях имеет вид

$$E = -\frac{N}{16} \sum_{\nu\mu} F_{\nu\mu}^{zz} \left(I_{\nu}^z I_{\mu}^z - \frac{1}{2} I_{\nu}^x I_{\mu}^x - \frac{1}{2} I_{\nu}^y I_{\mu}^y \right). \quad (37)$$

Характерной особенностью «усеченного» дипольного взаимодействия является его зависимость от ориентации внешнего магнитного поля относительно осей кристаллической решетки. Поэтому и получающийся дипольный магнитный порядок зависит от этой ориентации. Рассмотрим некоторые частные случаи.

5.1) Магнитное поле H_0 параллельно оси [001]. Базисные конфигурации, в которых спины направлены вдоль оси Oz ($\parallel H_0$), определяются соотношением (28) и имеют характеристические значения (32).

Для отрицательных спиновых температур, близких к нулю, стабильным будет антиферромагнитное состояние, имеющее максимальную энергию (36) и соответствующее базисной конфигурации z^2 (рис. 5, а). Чередующиеся плоскости (001) имеют противоположные намагниченности, параллельные направлению [001].

При очень низких положительных температурах стабильно состояние, имеющее минимальную энергию (35) и соответствующее базисной конфигурации z^5 . В этом случае плоскости (110) имеют противоположные намагниченности, параллельные направлению [001] (рис. 5, б).

5.2) Магнитное поле H_0 параллельно оси [011]. Выделение из полного диполь-дипольного взаимодействия секулярной

части производится по отношению к проекции спинового момента на направление внешнего поля. Поэтому в (37) система координат выбирается таким образом, что ось Oz параллельна \mathbf{H}_0 . При вычислении характеристических значений матриц по формуле (30) нужно перейти в (22) к системе координат, связанной с осями кристаллической решетки. В результате для величины S_z вместо (31) получается следующее выражение:

$$S_z(\eta) = -\frac{1}{2} \sum_{l_1, l_2, l_3=-\infty}^{\infty} \frac{2(l_1 + \eta_1)^2 - (l_2 + \eta_2)^2 - (l_3 + \eta_3)^2}{[(l_1 + \eta_1)^2 + (l_2 + \eta_2)^2 + (l_3 + \eta_3)^2]^{5/2}}.$$

Вычисления показывают, что при очень низких положительных температурах стабильно антиферромагнитное состояние, соответствующее базисной конфигурации z^3 , когда намагниченности чередующихся плоскостей (100) противоположны и параллельны оси [011] (рис. 5, а). Энергия спиновой системы в этом состоянии равна

$$E_{\min} = -4,844 \frac{N\hbar^2\gamma^2 I^2}{2a^3}. \quad (38)$$

При близких к нулю отрицательных температурах должно реализовываться антиферромагнитное состояние, соответствующее базисной конфигурации z^6 . Чередующиеся плоскости (011) имеют противоположные намагниченности, параллельные оси [011] (см. рис. 5, в). Энергия этого состояния равна

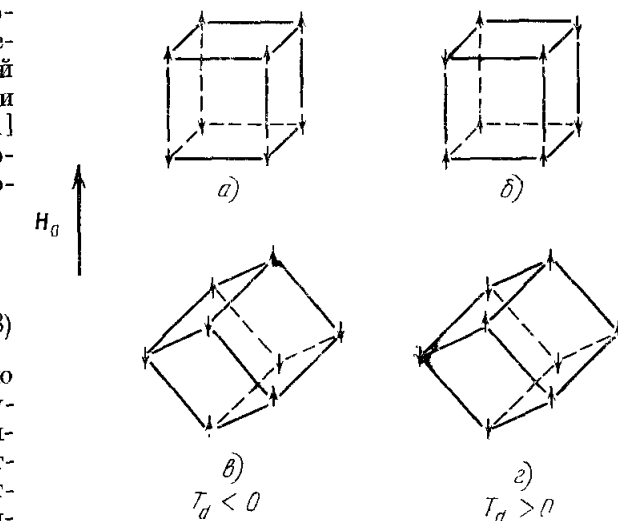


Рис. 5. Возможные антиферромагнитные структуры для простой кубической решетки.

$$E_{\max} = 2,676 \frac{N\hbar^2\gamma^2 I^2}{2a^3}. \quad (39)$$

Предсказываемые упорядоченные спиновые конфигурации класса Γ^2 изображены на рис. 5.

5.3) Магнитное поле \mathbf{H}_0 параллельно оси [111]. В случае, когда внешнее поле параллельно оси [111], матрица $F_{\text{вн}}^{zz}$, стоящая в выражении (37) для классической энергии усеченного дипольного взаимодействия, определяется соотношениями (22) и (26), где система координат связана с направлением \mathbf{H}_0 , т. е. $Oz \parallel [111]$. Легко показать, что в системе координат, связанной с кристаллографическими осями, эта матрица обращается в нуль. На основании классического подхода, развиваемого в настоящем разделе, по-видимому, невозможно дать правильный ответ на вопрос, реализуется ли в рассматриваемом случае ядерное упорядочение. Видимо, этот случай должен рассчитываться на основе других более строгих методов. На основании отрицательного результата, получаемого методом Латтинжера и Тисы, нельзя отрицать возможности возникновения спинового упорядочения при достаточно низких температурах. На это указывает, по-видимому, и недавно появившаяся работа^{13, 15,}

в которой сообщается о наблюдении ферромагнитных доменов, возникающих именно в данной геометрии поля.

6) *Возможные направления обобщения рассмотренной теории.* Имея в виду описание определенной группы экспериментов, мы ограничились рассмотрением лишь простой кубической решетки (ПК). Однако изложенная методика, как показано в работе ¹¹, может быть обобщена на объемно-центрированную (ОЦК) и границентрированную (ГЦК) кубические решетки. Для этого спиновые конфигурации в этих решетках следует рассматривать как состоящие соответственно из двух и четырех ПК-конфигураций, которые могут быть разложены на ПК-базисные конфигурации. Например, в случае ОЦК решетки одна ПК-конфигурация образуется из спинов, расположенных в вершинах единичных ячеек (l_p), а другая — из спинов, расположенных в центрах ячеек (bc). Тогда выражение для энергии (24) можно разбить на члены, соответствующие энергии описанных ПК-конфигураций, которые выражаются через вычисленные выше характеристические значения (32), а также энергию взаимодействия этих конфигураций. Подходящим выбором базисных ПК-конфигураций, подробности которого изложены в ¹¹, можно избавиться от этой энергии. Тем самым квадратичная форма (24) будет приведена к сумме квадратов, а соответствующие базисные конфигурации для ОЦК решетки будут иметь вид $\{P, Q\}$, где P — базисные конфигурации для спинов в l_p , а Q — базисные конфигурации для спинов в bc .

Аналогичная процедура может быть проведена и для ГЦК-решетки.

Вычисления для полного диполь-дипольного взаимодействия показывают, что для сферических образцов во всех трех кубических решетках спиновые конфигурации с минимальной энергией соответствуют антиферромагнитному состоянию. В случае же тонкого длинного образца спины в ОЦК и ГЦК решетках могут, по-видимому, образовать ферромагнитную структуру. Это было подтверждено и в более поздних исследованиях на основе спин-волнового приближения ¹².

Наконец, можно отметить, что метод применим и к решеткам, отличным от кубических. Различие возникает в определении функции $S_z(\eta)$, введенной в гл. 3, и в детальной структуре базисных конфигураций. Однако для некубических решеток вычисления оказываются гораздо более сложными.

Рассматриваемая методика расчета в принципе применима и к системам, состоящим из двух сортов спинов. Примером таковой системы может быть кристалл LiF , в котором имеются два сорта магнитоактивных ядер Li^7 и F^{19} . Однако вычисления еще более усложняются, поскольку ядра каждого элемента образуют ГЦК решетку и имеет место взаимодействие между ядерными спинами этих элементов.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ НАБЛЮДЕНИЕ ДИПОЛЬНОГО ЯДЕРНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ

Рассмотрим результаты еще весьма немногочисленных экспериментальных работ, в которых сообщается о наблюдении перехода ядерной спин-системы в упорядоченное состояние при понижении энергии дипольного резервуара путем адиабатического размагничивания во вращающейся системе координат. Хотя понятие упорядочения включает в себя как ферромагнитное, так и антиферромагнитное состояние, ниже речь пойдет, в основном, об антиферромагнитной структуре ядерных спинов, так как в экспериментальном исследовании ферромагнитного перехода сделаны лишь первые шаги и полученные результаты еще недостаточно досто-

верны. В недавнем сообщении ^{13,15}, посвященном изучению магнитных переходов в CaF_2 , сообщаются результаты первых экспериментов, которые, по мнению авторов, свидетельствуют о возникновении ферромагнитного упорядочения ядер фтора в магнитном поле \mathbf{H}_0 , направленном вдоль оси $[111]$. Согласно приведенной в предыдущем разделе теории магнитного упорядочения ферромагнитное состояние для кристалла CaF_2 , обладающего простой кубической решеткой, является неустойчивым. К такому же выводу приводит и теория, основанная на спин-волновом приближении ¹⁴. Это говорит о том, что при принятых ограничениях микроскопическая теория не приводит к ферромагнитному упорядочению. Однако это не противоречит эксперименту ¹³, в котором были обнаружены ферромагнитные домены, появление которых не может быть объяснено в рамках микроскопической теории с учетом только дипольного взаимодействия ²⁰. Ниже мы кратко остановимся на этих результатах, которые являются сами по себе чрезвычайно интересными.

а) С п о с о б ы н а б л ю д е н и я я д е р н о г о у п о р я д о ч е н и я. Пусть дипольная система охлаждена до температуры ядерного фазового перехода и в ней возникло упорядоченное состояние спинов. Каким образом, а вернее по каким свойствам образца можно экспериментально обнаружить, что спиновая система находится в антиферромагнитном состоянии?

Наиболее убедительным, прямым способом обнаружения такого рода структур может служить изучение рассеяния на ядрах медленных нейтронов, несмотря на малость ядерных магнитных моментов. Это обусловлено тем, что спиновая часть нейтрон-ядерного рассеяния определяется главным образом сильным ядерным взаимодействием, а не магнитным. Можно показать, что амплитуда рассеяния нейтронов на протонах может достигать величины, сравнимой с амплитудой магнитного рассеяния нейтронов на электронах ¹⁸.

Этот метод, получивший название магнитной нейтронографии, хорошо развит и вполне оправдал себя при изучении электронного магнетизма. Его рассмотрение в применении к интересующей нас задаче требует привлечения ряда понятий ядерной физики: некоторых вопросов теории ядерных сил, техники поляризованных мишеней, особенностей прохождения поляризованных нейтронов через ориентированные ядерные мишени и т. п. Мы надеемся изложить эти имеющие самостоятельное значение вопросы на страницах настоящего журнала в отдельной публикации. Однако применение этого метода для изучения ядерного упорядочения в кристаллах CaF_2 невозможно ввиду чрезвычайной малости амплитуды рассеяния нейтронов на ядрах фтора.

Наиболее естественным способом обнаружения ядерного упорядочения в данном случае является применение методов ядерного магнитного резонанса. В этом случае в качестве наиболее чувствительной к характеру упорядочения является зависимость магнитной восприимчивости от температуры. Эта методика была использована в описываемых ниже успешных экспериментах французских авторов.

Будем считать, что для описания ядерного антиферромагнетизма справедлива теория молекулярного поля Вейсса ¹⁴. Используя двухподрешеточную модель антиферромагнетика, на основе общих статистических методов можно вычислить магнитную восприимчивость и определить ее температурную зависимость ²⁰. Оказалось, что температурная зависимость восприимчивости, продольной χ_{\parallel} и поперечной χ_{\perp} по отношению к полю \mathbf{H}_0 , различна. А именно, χ_{\parallel} , начиная с $T = T_N$ (T_N — температура фазового перехода), при понижении температуры стремится к нулю, а χ_{\perp} остается

постоянной и равной

$$\chi_{\perp}^A = \alpha A^{-1}, \quad (40)$$

где α — постоянная, A определяется выражением $A = E/N\hbar^2 I^2$. Зависимость восприимчивости от температуры приведена на рис. 6. При $T > T_N$ $\chi_{\perp} = \chi_{\parallel}$, а зависимость от T подчиняется закону Кюри (на рис. 6 участок правее точки $T/T_N = 1$), что соответствует парамагнитной области.

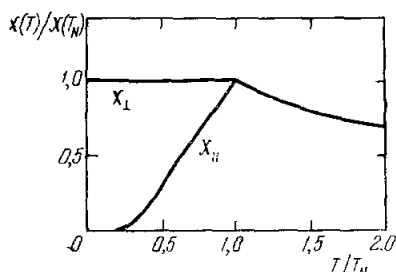


Рис. 6. Предполагаемая зависимость продольной и поперечной восприимчивости ядерного антиферромагнетика от температуры (в относительных единицах) в приближении теории молекулярного поля.

Таким образом, снимая в эксперименте зависимость $\chi(T)$, можно определить магнитное состояние вещества. В случае электронных антиферромагнетиков проведение таких экспериментов не представляет особых трудностей, поскольку для них T_N лежит в области достаточно высоких температур.

С иной ситуацией мы сталкиваемся в случае ядерных антиферромагнетиков, для которых T_N имеет порядок 10^{-6} — 10^{-7} °К. Как уже ранее отмечалось, практически невозможно охладить образец до таких температур, не говоря уже об их измерении. Единственное, что можно сделать и что делается — это охладить до нужной температуры

спиновые степени свободы, точнее, дипольный резервуар. Достигается это, как мы видели, адиабатическим размагничиванием во вращающейся системе координат. Получающаяся в результате этого процесса температура спин-системы не может быть измерена, а лишь вычислена по формуле (с учетом адиабатического размагничивания)

$$T_d = \frac{\omega'_L}{\omega_0} T_L P_L P_i^{-1}$$

при известных значениях входящих сюда величин и, в частности, начальной поляризации P_i .

Отождествляя спиновую температуру с термодинамической (гипотеза спиновой температуры), мы вправе ожидать для магнитной восприимчивости ядерных спинов зависимость от T_d , аналогичную приведенной на рис. 6. Нетрудно видеть, что должна существовать некоторая критическая поляризация $P_i = P_N$, соответствующая $T_d = T_N$, при которой в результате адиабатического размагничивания происходит переход системы ядерных спинов из парамагнитного в антиферромагнитное состояние.

Критическую поляризацию P_N , а также T_N можно найти на основе характерной зависимости χ_{\perp} от температуры или начальной поляризации. В парамагнитной области в процессе адиабатического размагничивания восприимчивость χ_{\perp} связана с P_i соотношением

$$\chi_{\perp}^n = \frac{\alpha P_i}{\gamma H_L}, \quad (41)$$

где α — тот же коэффициент, что и в (40).

Критическое значение P_N находится из равенства $\chi_{\perp}^n = \chi_{\perp}^A$, откуда на основе (40) и (41) имеем

$$P_N = \frac{\omega'_L}{A}, \quad (42)$$

где значение ω'_L для CaF_2 при различных ориентациях поля H_0 есть (6)

$$\omega'_L = \begin{cases} 3,46 \frac{\hbar\gamma^2}{2a^3}, & H_0 \parallel [001], \\ 1,96 \frac{\hbar\gamma^2}{2a^3}, & H_0 \parallel [011]. \end{cases}$$

С помощью формул (35), (36), (38), (39), (42) можно оценить P_N для различных экспериментально возможных случаев:

$$\left. \begin{aligned} H_0 \parallel [001], \quad T_d < 0, \quad P_N &= 0,326, \\ H_0 \parallel [001], \quad T_d > 0, \quad P_N &= 0,59, \\ H_0 \parallel [011], \quad T_d > 0, \quad P_N &= 0,405, \\ H_0 \parallel [011], \quad T_d < 0, \quad P_N &= 0,73. \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

Температуру перехода после размагничивания измерить невозможно. Однако в приближении теории Вейсса ее можно рассчитать по формуле

$$T_N = \frac{\hbar A}{2k}. \quad (44)$$

Характерные значения T_N для ядер фтора в CaF_2 приведены ниже:

$$\begin{aligned} H_0 \parallel [001], \quad T_d < 0, \quad T_N &= -6,2 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{K}, \\ H_0 \parallel [001], \quad T_d > 0, \quad T_N &= 3,4 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{K}, \\ H_0 \parallel [011], \quad T_d > 0, \quad T_N &= 3,1 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{K}, \\ H_0 \parallel [011], \quad T_d < 0, \quad T_N &= -1,7 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{K}. \end{aligned}$$

Теперь возникает вопрос, как измерить магнитную восприимчивость и экспериментально обнаружить переход ядерных спинов в упорядоченное состояние? Это можно осуществить с помощью техники адиабатического быстрого прохождения, разработанной в практике магнитного резонанса. Записав сигнал дисперсии (так называемый сигнал резонанса, связанный с движением поперечных компонент намагниченности), тем самым определяют поперечную восприимчивость системы. Но процессы адиабатического размагничивания во вращающейся системе координат и адиабатического быстрого прохождения суть одно и то же, а поэтому оба цикла совмещаются в одном. Уменьшая расстройку магнитного резонанса Δ , мы одновременно производим и охлаждение системы, следя за произведенными в ней изменениями по величине и форме сигнала дисперсии.

Если начальная поляризация $P_i < P_N$, переход в упорядоченное состояние невозможен (недостаточное охлаждение) и мы получаем обычный сигнал парамагнитного резонанса. При $P_i > P_N$ в процессе адиабатического прохождения при определенном значении Δ достигается температура перехода, а спины характеризуются постоянной поперечной восприимчивостью. Поэтому при дальнейшем уменьшении расстройки до нуля сигнал резонанса не должен меняться, а следовательно, на вершине кривой дисперсии должно появиться «плато». Измеряя амплитуду сигнала дисперсии в размагниченном состоянии ($\Delta = 0$) для разных значений начальной поляризации P_i , можно построить кривую зависимости χ_\perp от T_d .

б) Описание эксперимента. Как мы уже указывали, эксперименты проводились на кристаллах CaF_2 и LiF . Приготовление образца с упорядоченной структурой осуществлялось в два этапа. Первый этап заключался в динамической поляризации ядер с помощью солид-

эффекта, что в принятых нами обозначениях соответствует охлаждению зеемановского резервуара до температуры α_0^{-1} . С этой целью в образцах создавалась небольшая (один электрон на 10^4 ядерных спинов) концентрация электронных парамагнитных центров (ионы U^{3+} или Tm^{2+}). Образцы сферической формы размером около одного миллиметра в диаметре помещались в гелиевый криостат. Последний, охваченный двумя парами скрещенных колец Гельмгольца, вставлялся в 4-миллиметровый волновод. Солид-эффект осуществлялся при температуре 0,7 °К в поле 27 кэ. Первый этап длился около четырех часов и позволял получать поляризацию $\sim 60\%$. В последующих экспериментах была получена поляризация, близкая к 100%¹⁵.

Для того чтобы передать электронную поляризацию ядрам, система спинов насыщалась СВЧ полем резонансной частоты. Когда достигался максимум поляризации ядер, СВЧ излучение выключалось.

Второй этап охлаждения дипольной системы заключается в адиабатическом размагничивании ядерных спинов во вращающейся системе координат. Оно осуществляется при насыщении ядерной системы сильным РЧ полем, при медленном изменении его частоты, которая немного отличалась от резонансной. Размагничивание производилось при температуре решетки 0,3—0,4 °К, когда время спин-решеточной релаксации зеемановской подсистемы уже становится чрезвычайно большим (практически оно настолько велико, что его не удается измерить), а время релаксации дипольной подсистемы колеблется в зависимости от ориентации поля H_0

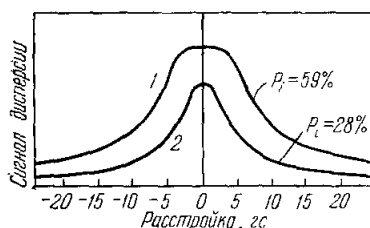


Рис. 7. Форма сигнала дисперсии (быстрого прохождения) для CaF_2 в зависимости от начальной поляризации P_i .

в пределах от 1 до 5 мин. для CaF_2 при $H_0 = 27$ кэ, $H_0 \parallel [100]$ и ~ 30 мин. для LiF при $H_0 = 50$ кэ, $H_0 \parallel [001]$. Время размагничивания составляет всего несколько минут (поле изменялось со скоростью \sim одного эрстеда в секунду. Амплитуда РЧ поля составляла 50—100 мэ).

в) Экспериментальные результаты. 1) Антиферромагнетизм. Из приведенных выше расчетов следует, что для кристалла CaF_2 в магнитном поле $H_0 \parallel [001]$ при отрицательной спиновой температуре следует ожидать возникновения антиферромагнитной структуры.

На рис. 7¹⁵ приведена запись сигнала дисперсии ядер фтора при быстром прохождении в зависимости от расстройки и начальной поляризации P_i . При начальной поляризации ядер $P_i = 28\%$ и отрицательной температуре никаких особенностей в форме кривой дисперсии не наблюдается. Это понятно, если учесть, что наименьшая дипольная температура, достигаемая при размагничивании, определяется начальной поляризацией ядер в магнитном поле. Поэтому при поляризациях, меньших P_N (32,6%), в процессе размагничивания спин-система все время остается в парамагнитном состоянии и восприимчивость подчиняется при изменении T_d по закону Кюри.

При начальных поляризациях, превышающих P_N , форма сигнала дисперсии изменяется: в центре кривой появляется плато, характерное для поперечной восприимчивости в антиферромагнитном состоянии и свидетельствующее о независимости восприимчивости от температуры (кривая 2 на рис. 7).

Переход в упорядоченное состояние, как предсказывает теоретическое рассмотрение, для одного и того же кристалла возможен при положитель-

ной и отрицательной спиновых температурах. Поэтому экспериментальное подтверждение этих переходов служит убедительным доказательством правомерности введения понятия спиновой температуры и в области очень низких температур.

На рис. 8 приведена зависимость амплитуды сигнала дисперсии ядер фтора в CaF_2 от величины начальной поляризации для двух случаев, соответствующих положительной и отрицательной температурам, поле $\mathbf{H}_0 \parallel [001]$ ^{15,16}. Если на рис. 7 приведены две кривые быстрого прохождения, чтобы наглядно продемонстрировать изменение формы сигнала дисперсии при переходе системы ядерных спинов в антиферромагнитное состояние (появление плато), то для получения результатов, изображенных на рис. 8, снималась серия подобных кривых для различных значений начальных поляризаций P_i с последующим определением амплитуды сигнала дисперсии в точном резонансе. Как отмечалось выше, сигнал

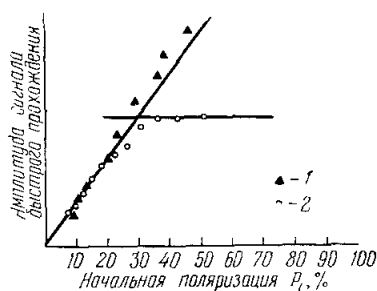


Рис. 8. Полученная экспериментально зависимость поперечной восприимчивости ядер фтора в CaF_2 во вращающейся системе координат от величины начальной поляризации при отрицательных (1) и положительных (2) температурах.

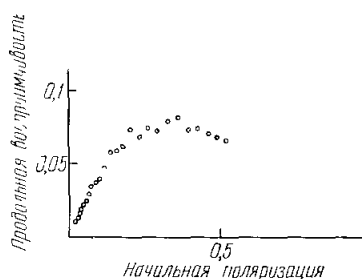


Рис. 9. Зависимость продольной восприимчивости в нулевом поле от начальной поляризации для сферического образца CaF_2 при отрицательной температуре.

дисперсии в резонансе пропорционален поперечной восприимчивости, а изменение начальной поляризации приводит к изменению конечной температуры T_d системы в размагниченном состоянии. Поэтому рис. 8 фактически описывает изменение χ_\perp в зависимости от температуры спин-системы. При отрицательной температуре χ_\perp перестает зависеть от T_d , начиная с $P_i \sim 35\%$, что очень близко к теоретическому значению $P_N = 32,6\%$. С теоретически предсказанной величиной $P_N = 59\%$ качественно согласуется и тот факт, что для значений P_i , меньших 50% , при положительных температурах переход в упорядоченное состояние не наблюдается (кривая, отмеченная треугольниками на рис. 8). Эксперименты с большими значениями начальной поляризации еще не проводились.

В работе¹⁵ с помощью ЯМР-спектрометра измерялась продольная восприимчивость для CaF_2 . Результаты эксперимента приведены на рис. 9. Условия эксперимента: поле $\mathbf{H}_0 \parallel [001]$ и $T_d < 0$. Согласно предсказаниям рассмотренной выше теории для этих условий критическое значение начальной поляризации равно $P_N = 0,326$ (соотношение (43)). Довольно отчетливо получено уменьшение продольной восприимчивости при $P_i > P_N$, что полностью согласуется с ожидаемым поведением χ_\parallel системы ядерных спинов в антиферромагнитном состоянии, поскольку увеличение поляризации соответствует уменьшению абсолютного значения температуры T_d (см. рис. 6).

Недавно проведены первые эксперименты по обнаружению упорядоченного состояния ядерных спинов в LiF. В отличие от CaF_2 создание

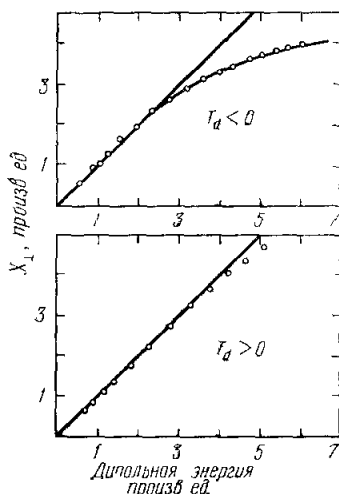


Рис. 10. Зависимость продольной ядерной восприимчивости LiF от энергии диполь-дипольного резервуара ($\mathbf{H}_0 \parallel [100]$).

упорядочения в каждой системе спинов отдельно невозможно, в упорядочении принимают участие как спины Li^7 , так и F^{19} . На рис. 10 приведены результаты, полученные для поперечной восприимчивости. Эти результаты не столь очевидны, как в случае CaF_2 . Причина, видимо, в невысокой начальной поляризации ядер, не позволяющей выйти на плато. Если, однако, сравнить зависимость χ_{\perp} от энергии дипольной системы при $T_d < 0$ и $T_d > 0$, то нельзя не согласиться с мнением авторов¹⁵, что переход в антиферромагнитное состояние «почти получен».

2) Ферромагнетизм. В работе¹³ сообщается об обнаружении ядерных ферромагнитных доменов в CaF_2 , образующихся при адиабатическом размагничивании фтора при $T_d < 0$ в случае, когда магнитное поле \mathbf{H}_0 ориентировано вдоль оси $[111]$. По мнению авторов, в таких экспериментальных условиях образуется структура ферромагнитных доменов, которую принято называть «ферро-сэндвичем» (рис. 11). Форма этих доменов —

слои, перпендикулярные магнитному полю. Толщина доменов много больше межатомного расстояния. Намагниченность параллельна полю и меняет знак от слоя к слою. Наблюдение

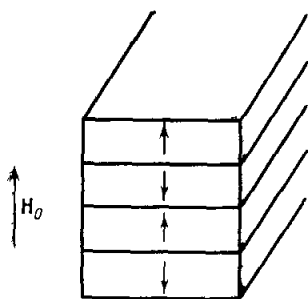


Рис. 11. Доменная структура, образующаяся при размагничивании CaF_2 в поле $\mathbf{H}_0 \parallel [111]$ при отрицательной дипольной температуре. Намагниченность доменов изображена стрелками.

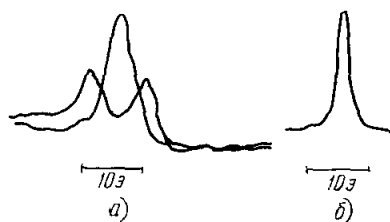


Рис. 12. Сигналы ЯМР от ядер изотопа Ca^{43} (0,13 %) в CaF_2 после размагничивания системы ядерных спинов фтора.

Внешнее магнитное поле приложено вдоль оси $[111]$. Хорошо видны две линии, которые могут быть обусловлены действием макроскопических магнитных полей, создаваемых ферромагнитными доменами, намагниченности которых направлены в противоположные стороны (см. рис. 11). По мере релаксации ядерных спинов фтора линии сближаются и при переходе системы в парамагнитное состояние сливаются в одну.

за образованием этого упорядоченного состояния производилось по наблюдению сигнала ЯМР на ядрах изотопа Ca^{43} , расположенного в центре куба, образованного ядрами фтора. Этот изотоп содержится в малом количестве (0,13%) и поэтому на характер упорядочения ядер фтора существенного влияния не оказывает. Магнитное поле, создаваемое ядрами фтора, складываясь с внешним полем \mathbf{H}_0 , приводит к часто-

там прецессии спинов Ca^{43} , различным для доменов с намагниченностью по и против внешнего поля. Экспериментально это обнаруживается по раздвоению линии ЯМР при переходе спин-системы фтора из парамагнитного состояния в ферромагнитное.

На рис. 12, а приведены два сигнала ЯМР Ca^{43} . Один из них наблюдается при размагничивании ядер фтора с начальной поляризацией $P_i = 90\%$, а другой — после перемагничивания, когда ядра снова обладают прежней поляризацией, а упорядочение в спин-системе отсутствует. Сигнал в размагниченном состоянии состоит из двух линий, хорошо разделенных и симметрично отстоящих от центральной линии. Это доказывает, что ядра фтора создают дипольные локальные поля в местах расположения ядер Ca^{43} и сдвигают линии резонанса в противоположные стороны. Это раздвоение не может возникнуть из-за антиферромагнитной структуры в виде двух подрешеток фтора, поскольку поля этих подрешеток точно компенсируют смещения линии ЯМР Ca^{43} , связанные с каждой подрешеткой. Локальное поле в месте расположения ядер Ca^{43} равно нулю. Эта точка зрения подтверждается наблюдением отдельной линии Ca^{43} (рис. 12, б) в случае, когда ядра фтора в антиферромагнитной фазе $\text{H}_0 \parallel [100]$. Наоборот, действие двух макроскопических областей с ферромагнитной структурой, расположенных в виде сэндвича, хорошо объясняет наблюдаемый эффект.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы видели, что условия возникновения упорядоченных состояний ядерных спинов, спонтанно возникающих под действием магнитных диполь-дипольных взаимодействий между ними, возможно осуществить при относительно высокой температуре решетки кристалла. Система ядерных спинов уже при температуре $0,4\text{--}0,3^\circ\text{K}$ оказывается практически изолированной от остальных степеней свободы твердого тела и ее температурой при помощи внешних воздействий можно управлять, изменяя ее в чрезвычайно широких пределах.

При помощи сильного постоянного, сверхвысокочастотного и радиочастотного полей, используя методы ДПЯ, в ней можно создавать высокую степень ориентации ядерных спинов как в физически выделенном, так и противоположном ему направлении. Глубокое охлаждение ядерной системы до температур $10^{-6}\text{--}10^{-7}^\circ\text{K}$ стало возможным благодаря пионерским работам советского физика Б. Н. Провоторова и французского физика А. Абрагама, которые легли в основу методов динамической поляризации ядер в твердых телах.

Описанный выше метод обнаружения ядерного антиферро- и ферромагнетизма основан на измерении сигнала дисперсии, сигнала ЯМР, пропорционального поперечной ядерной восприимчивости системы спинов. Он был применен в работах французских физиков и показал хорошее соответствие между ожидавшимися и наблюдавшимися зависимостями магнитной восприимчивости и критической («спонтанной») намагниченности от температуры, а также измеренных значений температуры фазового перехода («температуры Кюри»). Это соответствие не только подтверждает существующие теоретические представления, но и создает дополнительную уверенность в правильности интерпретации результатов экспериментов.

В настоящее время во Французском ядерном центре в Сакле работает несколько групп исследователей, применяющих для обнаружения и изучения ядерного упорядочения не только методы ЯМР, но и методы нейтронографии.

Прямое подтверждение существования ядерного антиферро-, ферри- и ферромагнетизма, а также других возможных упорядоченных спиновых структур может быть получено из опытов по рассеянию нейтронов в мишенях с ориентированными ядерными спинами. Изучение углового распределения и поляризации медленных нейтронов, прошедших через такую ядерную мишень, позволяет непосредственно определить структуру ядерного упорядочения, наблюдать возникновение и исчезновение «сильного» ядерного магнетизма. Наиболее удобными для такого рода экспериментов являются в первую очередь кристаллы LiF, в каждой подрешетке которых находятся ядра обоих элементов, что характерно для антиферромагнитной структуры. Первые успешные эксперименты, выполненные в Сакле, подтвердили этот вывод.

Следует заметить, что изменение сечения рассеяния медленных нейтронов на магнитных моментах ядер, в зависимости от их упорядочения, не превышает нескольких микробарн и не может быть обнаружено путем такого эксперимента.

Таким образом, наряду с хорошо изученным явлением ядерного парамагнетизма теперь есть все основания говорить об ядерном антиферромагнетизме и, вероятно, ферромагнетизме.

Успехи теории и техники магнитного резонанса и особенно развитие методов динамической поляризации ядер стимулировали развитие новых направлений в теории твердого тела, физике низких температур, нейтронографии, ядерном магнетизме и технике создания мишеней с ориентированными ядрами и пучков поляризованных частиц. Тем самым обнаружилась тесная связь между рядом направлений в физике твердого тела и ядерной физики, между которыми, казалось, никакой видимой связи не было.

Авторы выражают благодарность А. С. Боровику-Романову, ознакомившемуся с рукописью обзора и сделавшему ряд ценных замечаний, способствовавших существенному увеличению ясности и доступности обзора.

Уральский политехнический институт,
Свердловск
Московский физико-технический институт,
Долгопрудный (Московская обл.)

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Вонсовский, Магнетизм микрочастиц, М., «Наука», 1973.
2. А. Абрагам, W. G. Proctor, C.R. Ac. Sci. **246**, 2253 (1958); Phys. Rev. **109**, 1441 (1958) (см. перевод с сборнике «Проблемы современной физики», № 2, М., ИЛ, 1959 стр. 141); А. Абрагам, C.R. Ac. Sci. **254**, 1267 (1962)).
3. а) Д. Поулз, УФН **84**, 692 (1964); б) Г. В. Скороцкий, В. Н. Тропинин, в кн.: Статистическая физика и квантовая теория поля, под редакцией Н. Н. Боголюбова, М., «Наука», 1973, стр. 280; в) В. А. Ацаркин, М. И. Родак, УФН **107**, 3 (1972).
4. Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, М., Физматгиз, 1962.
5. А. Абрагам, Ядерный магнетизм, М., ИЛ, 1963.
6. М. Гольдман, Спиновая температура и ЯМР в твердых телах, М., «Мир», 1972.
7. А. Абрагам, M. Borghini, in: Progress in Low Temperature Physics, v. 4., Amsterdam, North-Holland, 1964, p. 384 (см. перевод в кн.: К. Джефрис, Динамическая ориентация ядер, М., «Мир», 1966).
8. A. Redfield, Phys. Rev. **98**, 1787 (1955).
9. Б. Н. Провоторов, ЖЭТФ **41**, 1582 (1961); Phys. Rev. **128**, 75 (1962); ЖЭТФ **42**, 882 (1962).
10. Д. Н. Зубарев, Неравновесная статистическая термодинамика, М., «Наука», 1971.

11. J. M. Luttinger, L. Tisza, Phys. Rev. **70**, 954 (1946).
 12. M. N. Cohen, F. Keffer, *ibid.* **99**, 1135 (1955).
 13. J. F. Jacquinot, W. T. Wenckebach, M. Chapellier, M. Goldman, A. Abragam, C.R. Ac. Sci. **B278**, 93 (1974); J. F. Jacquinot, M. Chapellier, M. Goldman, Phys. Lett. **A48**, 303 (1974).
 14. F. Keffer, in: Handb. Phys., Bd. XVIII/2, B., Springer-Verlag, 1966.
 15. С. Сох, Nuclear Magnetic Ordering (доклад на Международной конференции по магнетизму, Москва, 1973).
 16. М. Chapellier, M. Goldman, Vu Hoang Chau, A. A. Abragam, C.R. Ac. Sci. **B268**, 1530 (1969), а также: J. Appl. Phys. **41**, 849 (1970) (см. перевод в книге ⁶).
 17. W. de Boer T. O. Niinikoski, Dynamic Proton Polarisation in Propanediol Below 0,5 °K. CERN Preprint, January 11, 1973 (submitted to Phys. Rev. Lett.).
 18. В. Г. Барышевский, М. И. Подгоревский, ЖЭТФ **47**, 1050 (1964); A. Abragam, G. L. Bacchella, H. Glättli, P. Meriel, J. Piesaux, M. Pino, P. Roubreau, C.R. Ac. Sci. **B274**, 423 (1972); A. Abragam, G. L. Bacchella, C. Long, P. Meriel, J. Piesaux, M. Pinot, Phys. Rev. Lett. **28**, 805 (1972); in: XVII Congress A.M.P.E.R.E., Amsterdam, North-Holland, 1973; M. Forte, Nuovo Cimento **A18**, 726 (1973).
 19. M. Goldman, M. Chapellier, Vu Hoang Chau, A. Abragam, Phys. Rev. **B10**, 226 (1974).
 20. Р. Кубо, в кн.: Статистическая механика, М., «Мир», 1967, стр. 369.
-