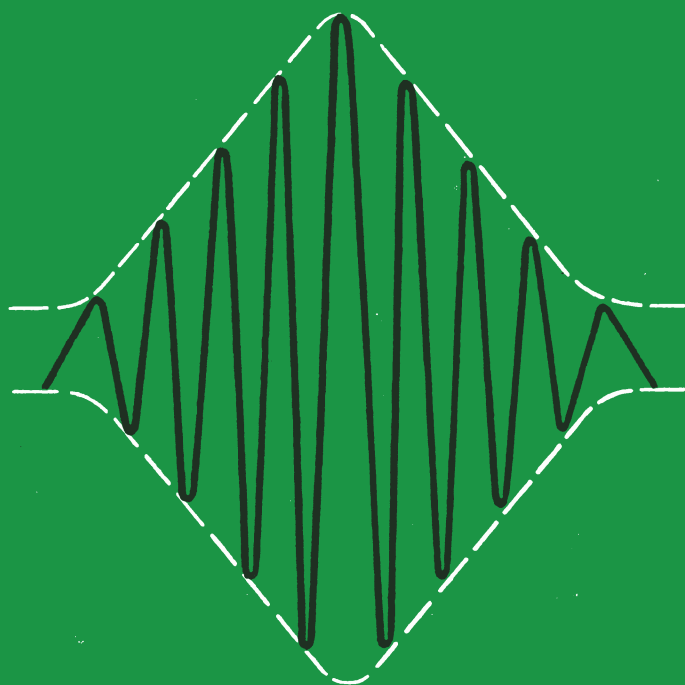


А.Р.КЕССЕЛЬ

# ЯДЕРНЫЙ АКУСТИЧЕСКИЙ РЕЗОНАНС



**АКАДЕМИЯ НАУК СССР**  
**КАЗАНСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

А.Р.КЕССЕЛЬ

# ЯДЕРНЫЙ АКУСТИЧЕСКИЙ РЕЗОНАНС



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА 1969

**Ядерный акустический резонанс. А. Р. Кесель. Изд-во «Наука», 1969, стр. 214.**

В монографии рассмотрены с единой точки зрения результаты теоретического и экспериментального исследования ядерного акустического резонанса. Несмотря на большое количество журнальных статей, ни в СССР, ни за рубежом не существует монографии на эту тему.

Издание адресуется физикам-акустикам, желающим познакомиться с резонансными методами исследований твердых тел, оно может быть полезно специалистам по радиоспектроскопии и студентам-физикам старших курсов.

Ответственный редактор

**У. Х. Конвилем**

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Замысел этой книги возник в 1966 г., когда я был приглашен Оргкомитетом «Совещания по новым направлениям в акустике» (Ленинград, 1966) сделать доклад по теории и экспериментальным результатам в области ядерного акустического резонанса.

За пятнадцать лет, прошедших с того момента, когда Альтшулером и Кастлером была высказана идея акустического резонанса, в этом направлении было проведено более ста теоретических и экспериментальных исследований.

В последние годы увеличивается число исследовательских групп, занимающихся акустическим резонансом, и расширяется тематика их исследований. Акустический резонанс превратился сейчас в самостоятельную научную область со своими средствами исследований и задачами.

Экспериментальные методы акустического резонанса, вероятно, являются самыми точными и удобными для детального изучения взаимодействий колебаний решетки с другими подсистемами в твердых телах. В частности, уже получен большой и интересный материал о природе механизмов спин-фононной связи в различного рода электронных и ядерных парамагнетиках. Средствами акустического резонанса осуществлено несколько чрезвычайно интересных опытов, давших ряд новых физических результатов общего характера (глава VII).

Чтобы составить достаточно полное представление об ядерном акустическом резонансе по статьям, опубликованным в большом количестве физических журналов, в настоящее время приходится затрачивать много усилий. Поэтому возникла потребность изложить эти результаты в виде монографии. Первой (насколько мне известно) попыткой такого рода и является эта книга, в которой излагаются основные теоретические и экспериментальные результаты по ядерному акустическому резонансу, опубликованные вплоть до конца 1967 г.

Акустический резонанс, как правило, наблюдают на группе энергетических уровней, предварительно исследованных методами магнитного резонанса. Таким образом, задачи нахождения спектров, причин уширения линий, механизмов установления теплового равновесия на уровнях... в обоих случаях совпадают. Все эти вопросы достаточно хорошо и полно разработаны в теории магнитного резонанса.

Для целостности изложения и удобства читателя такие вопросы включены в данную книгу. Однако излагаются они по возможности упрощенно и иллюстрируются только наиболее важными примерами. Во всех случаях указывается литература, в которой они более исчерпывающе рассматриваются. Вопросы, атрибутивные для акустического резонанса, излагаются подробно.

На протяжении всей книги акустические колебания описываются средствами классической физики, так как акустический резонанс имеет дело с достаточно интенсивными звуковыми потоками, число фононов в которых настолько велико, что можно пренебречь квантовыми эффектами.

В отличие от этого спин-система описывается методами квантовой механики в соответствии с логической необходимостью и традицией, сложившейся в магнитном резонансе. Классические модели процессов, происходящих при магнитном резонансе, не нашли широкого распространения, несмотря на их очевидную пользу вследствие наглядности. Дело в том, что их удается построить только для сравнительно простых случаев. Часто при этом оказывается проще сначала получить квантомеханическое решение задачи, а затем придумать классическую модель. По этой причине, например, в книгу не включена выпадающая из общего плана изложения работа [11] (см. список литературы к «Введению»), в которой развивается классический подход к теории акустического резонанса.

Большая часть материала книги может быть доступна лицам, владеющим основами квантовой механики и физики твердого тела. Исключение составляет глава IV, чтение которой требует знакомства с некоторыми специальными вопросами квантовой теории твердого тела и теории необратимых процессов.

Считаю своим приятным долгом поблагодарить В. А. Голенищева-Кутузова, У. Х. Копвиллема, И. В. Овчинникова и В. А. Шутилова, прочитавших отдельные разделы рукописи этой книги, за многочисленные полезные советы и замечания.

Декабрь 1967 г.

*А. Р. Кессель*

# ВВЕДЕНИЕ

## § 1. Ядерный акустический резонанс

Ядерным акустическим резонансом (ЯАР) принято называть совокупность явлений, связанных с избирательным акустическим возбуждением переходов между уровнями энергии, которые обусловлены различием в ориентации ядер в постоянных магнитных и электрических полях, и интервалы между которыми равны квантам энергии акустических колебаний.

Акустический резонанс (АР) — ядерный и электронный — возник под влиянием интенсивного развития методов магнитного резонанса и является акустической аналогией магнитного резонанса (МР). Начальное представление об АР можно получить из качественной картины МР, в которую внесены кванты акустических колебаний — фононы — вместо квантов внешнего электромагнитного поля — фотонов. Характерно, что вопрос о поисках АР ставился Е. К. Завойским уже вскоре после открытия МР.

Первые работы, содержащие идею АР и указывающие механизм взаимодействия звука с парамагнитными частицами, были независимо опубликованы в 1952 г. С. А. Альтшулером [1] и А. Кастлером [2]. В последующих работах Альтшулер [3] произвел квантовомеханические расчеты величин коэффициентов поглощения в различного рода электронных парамагнетиках и дал грубую оценку эффекта для ядер.

Обнаружить экспериментально АР удалось в 1955 г. Проктору и Тантилле [4], которые насыщали ультразвуком частоты  $\nu \approx \approx 30$  Мгц линию ядерного квадрупольного резонанса  $\text{Cl}^{35}$  в монокристалле  $\text{NaClO}_3$ . Спустя четыре года Джекобсон, Шайрен и Та-кер [5] обнаружили электронный АР на  $F$ -центрах в кварце.

Отнюдь не случаен тот факт, что АР был сначала обнаружен на ядрах, хотя величина эффекта в электронных парамагнетиках на несколько порядков больше [3, 6]. Это объясняется трудностями генерации и введения в образец гиперзвука частоты  $10^3$ — $10^4$  Мгц, необходимого для электронного резонанса, в то время как ядерный резонанс обычно имеет место в интервале частот 1—100 Мгц.

Именно такому частотному интервалу соответствует энергия взаимодействия ядер с электрическими полями кристаллической решетки и постоянными внешними магнитными полями в несколько килоэрстед. Физическая природа этих взаимодействий будет обсуждаться в следующем параграфе. Здесь необходимо лишь отметить, что речь идет об уровнях энергии, связанных с ориентацией несферического ядра относительно внешнего магнитного поля и кристаллической решетки. (Энергия кулоновского взаимодействия заряда ядра с окружающими зарядами, зависящая только от расстояния между зарядами, но не от ориентации ядра, соответствует квантам рентгеновского излучения и видимого света.)

Для наблюдения АР поглощения в вещество вводят ультразвук, частота которого  $\nu$  совпадает с разностью энергии между какой-нибудь парой уровней  $E$  и  $E'$  исследуемых частиц:  $h\nu = |E - E'|$  ( $h$  — постоянная Планка). Акустические колебания приводят в движение электрические заряды и магнитные диполи, имеющиеся в веществе, в результате чего в нем возбуждается переменное электромагнитное поле частоты  $\nu$ . Оно и вызывает переходы исследуемых частиц с уровня  $E$  на уровень  $E'$  и обратно, причем вероятность  $W$  индуцированных звуком переходов (как и любых индуцированных переходов) отдельного ядра не зависит от направления перехода:  $W_{E \rightarrow E'} = W_{E' \rightarrow E}$ .

Поглощение акустической энергии веществом происходит потому, что при конечных температурах на нижних уровнях энергии находится больше частиц, чем на верхних, и число переходов вверх превышает число обратных переходов. При этом возникает тенденция к выравниванию заселенностей уровней  $E$  и  $E'$  и, следовательно, к прекращению поглощения. Полному выравниванию заселенностей препятствуют происходящие в веществе процессы релаксации, которые стремятся установить равновесное распределение по уровням энергии, соответствующее температуре решетки. Под действием этих двух противоположно направленных процессов устанавливается стационарное АР поглощение, при котором разность заселенностей уровней  $E$  и  $E'$  остается неизменной (и, вообще говоря, не соответствующей температуре решетки), а вся поглощенная акустическая энергия переходит в решетку, которая выполняет при этом роль «термостата».

Это поглощение проявляется на фоне нерезонансной диссипации энергии как незначительная добавка в тот момент, когда частота акустических колебаний проходит через резонанс. Прохождение через резонанс обычно осуществляется посредством медленной модуляции внешнего магнитного поля, вызывающей периодические изменения интервалов между уровнями энергии, на которых наблюдается резонанс.

Для наблюдения ЯАР поглощения Болефом и Менесом [7] был сконструирован специальный спектрометр, удачно сочетавший чувствительность ЯМР спектрометра с необходимыми элемента-



ми акустической техники. Этот прибор позволил надежно измерять коэффициенты ЯАР поглощения порядка  $10^{-9}$  см<sup>-1</sup>.

Другой (косвенный) способ регистрации АР состоит в наблюдении изменений в кривых МР, которые производят акустические колебания резонансной частоты. Вследствие относительной простоты этой методики различные ее варианты нашли широкое применение в исследованиях. В частности, именно такой методикой был впервые обнаружен АР.

На основании накопленного в области АР опыта сейчас уже можно заключить, что из-за трудностей, связанных с введением в образцы достаточно интенсивных акустических потоков высокой частоты, АР не сможет стать таким универсальным методом исследования микроскопических свойств твердых тел, как МР. Тем не менее экспериментальными методами АР уже выполнены исследования на широком классе веществ (на ядрах в ионных кристаллах, антиферромагнетиках, на *F*-центрах и примесных парамагнитных атомах в ионных кристаллах и т. д.). Информация, полученная при этом, относится не только к природе взаимодействия изучаемых частиц со звуком, но и к таким свойствам вещества, как количество дислокаций, механизмы релаксации, природа химической связи атомов и т. д.

Оказалось удобным сочетать измерения АР и МР. В этом случае в руках экспериментатора обычно оказываются три резонансные кривые, две из которых являются кривыми АР, обладающего менее «жесткими», чем МР, правилами отбора для переходов между спиновыми уровнями энергии.

Методы АР обладают хорошими потенциальными возможностями для изучения металлов и сверхпроводников. В этих веществах для акустических методов отпадают трудности, связанные со скин-эффектом, и таким образом открывается перспектива изучать массивные образцы.

Уровень экспериментальных исследований АР определяется уровнем развития акустической техники. В свою очередь, развитие экспериментальных методов АР оказывает обратное влияние на акустическую технику.

В последние годы потребности АР стимулировали заметный прогресс в вопросах генерации и передачи звука высокой частоты (гиперзвука) в твердые образцы, в технике акустических измерений при гелиевых температурах.

Например, недавно одной из групп, занимающихся изучением АР, удалось получить гиперзвук ( $\nu \approx 10^{10}$  гц) при комнатной температуре посредством возбуждения пьезоэлектрического кристалла (ниобат лития) мощными СВЧ импульсами [8].

## § 2. Взаимодействие ядер с электрическими и магнитными полями

Размеры ядер в десятки тысяч раз меньше расстояний между ними в конденсированных средах, поэтому взаимодействие ядра с окружением может быть представлено как взаимодействие его электрических и магнитных мультипольных моментов. Уже отмечалось, что энергия кулоновского взаимодействия заряда ядра с окружающими зарядами соответствует оптическому диапазону и, следовательно, недоступна для акустического резонанса. Кроме того, в теории ядра на основании сохранения в электромагнитных взаимодействиях четности показано, что электрический дипольный и магнитный квадрупольный моменты ядер равны нулю. С другой стороны, оценки показывают, что взаимодействие мультипольных моментов ядер более высокого порядка, чем второй, с электромагнитными полями, существующими в конденсированных средах, очень малы (см. § 35).

Таким образом интерес представляет только энергия взаимодействия ядерного магнитного дипольного момента  $\mu$  с магнитным полем  $\mathbf{H}$  и его электрического квадрупольного момента  $\vec{D}$  с градиентом электрического поля  $\vec{\nabla} \mathbf{E}$ :

$$\hat{\mathcal{H}} = \mu \mathbf{H} + \vec{D} \vec{\nabla} \mathbf{E} \quad (2.1)$$

(явный вид свертки тензоров  $\vec{D} \Delta \vec{E}$  будет дан ниже). Формула (2.1) является наиболее общей для ядерного резонанса формой записи энергии ядра.

Источники магнитного и электрического полей при этом могут быть самыми разнообразными: внешние постоянные и переменные поля, электрические поля кристаллической решетки, магнитные поля парамагнитных примесей и т. д.

Одной из важнейших характеристик ядра является величина его спина  $I$ .

Магнитный дипольный момент ядра  $\mu$  связан с его моментом количества движения  $\hbar \hat{I}$  (и через него с вектором спина  $\hat{I}$ ) гиромагнитным отношением  $\gamma_{\text{я}}$

$$\mu = \gamma_{\text{я}} \hbar \hat{I}, \quad (2.2)$$

где  $\hbar = h / 2\pi$ . Следовательно, энергия взаимодействия ядра с магнитным полем равна

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{м}} = -\gamma_{\text{я}} \hbar \hat{I} \mathbf{H}. \quad (2.3)$$

Ядра со спином  $I > 1/2$  обладают электрическим квадрупольным моментом, являющимся мерой отклонения распределения его заряда от сферической формы. Так как это отклонение определенным образом ориентировано по отношению к внутреннему моменту

количества движения ядра  $\hbar \mathbf{I}$ , то компоненты тензора электрического квадрупольного момента  $D_{q=0,\pm 1,\pm 2}$  оказалось возможным выразить через компоненты спинового вектора  $I_\alpha = x, y, z$ . Связь эта устанавливается при помощи теоретико-групповых соображений и имеет вид [9, 10]

$$D_q = \mathcal{A} Q_{2,q}, \quad \mathcal{A} = eQ/[2I(2I-1)], \quad (2.4)$$

$$\hat{Q}_{2,0} = 3\hat{I}_z^2 - I(I+1), \quad \hat{Q}_{2,\pm 2} = \sqrt{3/2} \hat{I}_\pm^2,$$

$$\hat{Q}_{2,\pm 1} = \pm \sqrt{3/2} (\hat{I}_\mp \hat{I}_z + \hat{I}_z \hat{I}_\pm), \quad \hat{I}_\pm = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y,$$

где  $e$  — заряд электрона, а величина  $Q$  называется квадрупольным моментом ядра. Она определяется выражением

$$Q = \langle \Psi_{I_z=I} | 3z^2 - r^2 | \Psi_{I_z=I} \rangle = \int |\Psi_{I_z=I}|^2 (3z^2 - r^2) dV,$$

где  $\Psi_{I_z=I}$  ( $|\Psi_{I_z=I}|^2$ ) — волновая функция (плотность распределения заряда в ядре) для состояния, в котором  $z$ -компонента спина ядра равна  $I$ ; интегрирование проводится по объему ядра.

Обычно квадрупольный момент ядра определяется выражением

$$Q_{ij} = \frac{eQ}{I(2I-1)} \left[ 3 \frac{(\mathbf{I}_i)(\mathbf{I}_j) + (\mathbf{I}_j)(\mathbf{I}_i)}{2} - \delta_{ij} I^2 \right],$$

где  $Q_{ij}$  представляют обычные компоненты тензора квадрупольного момента  $Q_{xx}, Q_{xy}, \dots (i, j = x, y, z)$ . При этом, так как компоненты  $\mathbf{r}$  коммутируют друг с другом, то

$$Q_{xy} = Q_{yx} \text{ и т. д.}$$

Кроме того,  $Sp Q_{ij} = 0$ , т. е.

$$Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz} = 0.$$

Таким образом, тензор квадрупольного момента содержит 5 независимых компонент (в наших обозначениях  $q = 0, 1, -1, 2, -2$ ; см. формулу (2.4)).

Соответствующие компоненты тензора-градиента электрического поля равны

$$\nabla E_0 = \frac{1}{2} V_{zz} = \frac{1}{2} \frac{\partial E_z}{\partial z}, \quad (2.5)$$

$$\Delta E_{\pm 1} = \pm \frac{1}{\sqrt{6}} [V_{zx} \pm iV_{zy}],$$

$$\nabla E_{\pm 2} = \frac{1}{2\sqrt{6}} [V_{xx} - V_{yy} \pm i2V_{zz}] =$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{6}} \left[ \frac{\partial E_x}{\partial x} - \frac{\partial E_y}{\partial y} \pm i \left( \frac{\partial E_x}{\partial y} + \frac{\partial E_y}{\partial x} \right) \right],$$

где  $V_{xy} = \partial^2 V / \partial x \partial y$ ,  $V(x, y, z)$  — потенциал электрического поля, создаваемого окружающими зарядами в месте расположения ядра.

Энергия взаимодействия ядра с электрическим полем выражается через компоненты тензоров  $\vec{D}$  и  $\vec{\nabla E}$  следующим образом:

$$\hat{\mathcal{H}}_E = \mathcal{A} \sum_{q=-2}^2 (-1)^q Q_q \nabla E_{-q}. \quad (2.6)$$

Электрические и магнитные поля, входящие в (2.1) и последующие формулы, удобно разделить на четыре группы в соответствии с их ролью в резонансных процессах:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_t + \mathbf{E}(t) + \mathbf{E}', \quad (2.7)$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_t + \mathbf{H}(t) + \mathbf{H}'. \quad (2.8)$$

В качестве величин  $\mathbf{E}_0$  и  $\mathbf{H}_0$  будем понимать постоянные во всем исследуемом образце электрические и магнитные поля, имеющиеся в решетке или приложенные извне. Взаимодействие этих полей с ядрами образует бесконечно узкие уровни энергии, на которых и наблюдают резонанс. Эти уровни удобно классифицировать при помощи квантовых чисел спина ядра, и поэтому они называются спиновыми. Принято называть спин-системой совокупность переменных всех ядер образца, определяющих их ориентацию.

Под  $\mathbf{E}_t$  и  $\mathbf{H}_t$  будем подразумевать внешние переменные поля радиочастотного диапазона. В случае акустического резонанса на образец воздействуют ультразвуком подходящей частоты. Акустические колебания порождают периодическое движение зарядов и магнитных моментов образца и, следовательно, индуцируют переменные поля ( $\mathbf{E}_t$  и  $\mathbf{H}_t$ ) той же частоты. Эти поля и играют роль внешних переменных полей.

Зависящие от времени члены  $\mathbf{E}(t)$  и  $\mathbf{H}(t)$  обозначают отклонения электрических и магнитных полей от средних значений  $\mathbf{E}_0$  и  $\mathbf{H}_0$ , вызванные тепловым движением (отметим, что  $\mathbf{E}(t)$  и  $\mathbf{H}(t)$  могут быть отличны от нуля при равных нулю  $\mathbf{E}_0$  или  $\mathbf{H}_0$ ). Поля  $\mathbf{E}(t)$  и  $\mathbf{H}(t)$  являются причиной спин-решеточной релаксации, т. е. процесса приближения ядер образца к равновесному распределению по своим спиновым уровням энергии в соответствии с температурой решетки. Иными словами, посредством этих полей ядерная спин-система приходит к своему термодинамическому равновесию, из которого она могла быть выведена внешними переменными полями или адиабатически быстрым изменением термодинамических параметров. При этом спин-система обменивается энергией с решеткой, которая вплоть до сверхнизких температур ( $T \ll 1^\circ \text{K}$ ) ведет себя как термостат.

Наконец,  $E'$  и  $H'$  будут обозначать разброс статических локальных электрических и магнитных полей около различных парамагнитных частиц образца, а также около дефектов кристаллических полей (дислокации, примеси и т. д.). Средние значения  $E'$  и  $H'$ , взятые по всем ядрам образца, равны нулю (в противном случае они вносятся в  $E_0$  и  $H_0$ ). Эти постоянные локальные поля являются главным источником ширины резонансных линий.

До сих пор упоминались только одночастичные взаимодействия, т. е. взаимодействия, каждый член которых зависит от спин-овых переменных только одного ядра. Это справедливо, если источники полей  $E$  и  $H$  при данной температуре могут находиться только в одном состоянии. Тогда  $E$ - и  $H$ -поля определяются квантово-механическими средними по этим состояниям.

Если же источники электрических и магнитных полей в условиях опыта могут находиться в нескольких состояниях (как, например, магнитные дипольные моменты соседних частиц), то в выражениях для полей они должны быть представлены соответствующими операторами, а усреднение проводится на более поздних этапах расчета.

В частности, магнитные диполи  $\mu_k$  создают на ядре  $j$  локальное магнитное поле

$$H_j' = \sum_k \left\{ -\frac{\mu_k}{r_{jk}^3} + \frac{3\mathbf{r}_{jk}(\mu_k \mathbf{r}_{jk})}{r_{jk}^5} \right\}, \quad \mu_k = \gamma_k \hbar I_k, \quad (2.9)$$

где  $\mathbf{r}_{jk}$  — расстояние между ядром  $j$  и диполем  $k$ , а суммирование проводится по всем диполям образца. Подстановка (2.9) в (2.3) дает энергию магнитных диполь-дипольных взаимодействий, которая является одной из главных причин уширения линий ядерного резонанса.

Если в качестве источника электрического поля  $E_j'$  на ядре  $j$  взять квадрупольные моменты соседних ядер

$$E_j' = - \sum_k \text{grad}_{\mathbf{r}_{jk}} \varphi_{Q_k},$$

$$\begin{aligned} \varphi_{Q_k} = & \frac{1}{16} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \frac{1}{r_{jk}} Q_{2,0}^k + \frac{1}{\sqrt{6}} \left( \frac{\partial^2}{\partial z \partial x} \frac{1}{r_{jk}} - i \frac{\partial^2}{\partial z \partial y} \frac{1}{r_{jk}} \right) Q_{2,1}^k + \\ & + \frac{1}{2\sqrt{6}} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{1}{r_{jk}} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} \frac{1}{r_{jk}} - 2i \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \frac{1}{r_{jk}} \right) Q_{2,2}^k + \text{компл. сопр.}, \end{aligned}$$

то после подстановки  $E_j'$  в (2.5) и (2.6) можно получить энергию квадруполь-квадрупольных взаимодействий ядер.

Существенное влияние на форму резонансных линий в некоторых случаях оказывают обменные взаимодействия ядер

$$\hat{\mathcal{H}}'_{\text{обм}} = \sum_{j < k} \sum_{\alpha, \beta = x, y, z} A_{\alpha\beta}^{jk} \hat{I}_{\alpha}^k \hat{I}_{\beta}^j, \quad (2.10)$$

где  $A_{\alpha\beta}^{jk}$  — обменный интеграл.

Спин-спиновые взаимодействия могут приводить не только к уширению, но и к расщеплению линий ЯМР. Это обстоятельство позволяет исследовать спин-спиновые взаимодействия с хорошей точностью методами ЯМР высокого разрешения и получать важные для химических приложений данные.

Спектр спин-системы и процессы спин-решеточной релаксации определяются только свойствами вещества, в котором проводятся исследования, и поэтому идентичны для АР и МР, причем они уже хорошо изучены (и описаны) в связи с потребностями МР. Напротив, вероятности резонансных переходов между спиновыми уровнями и форма резонансных линий существенным образом зависят от способа возбуждения резонансных переходов и, следовательно, различаются для АР и МР. По этой причине ниже довольно подробно рассматриваются вопросы взаимодействия ядер с полями второй и четвертой групп и уделяется более скромное внимание полям первой и третьей групп (см. формулы (2.7) и (2.8)).

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Альтшулер. ДАН СССР, 85, 1285, 1952.
2. A. Kastler. Experimentia, 8, 1, 1952.
3. С. А. Альтшулер. ЖЭТФ, 28, 38, 1955; 28, 49, 1955.
4. W. G. Proctor, W. H. Tantilla. Phys. Rev., 98, 1855, 1955.
5. E. H. Jacobsen, N. S. Shiren, E. B. Tucker. Phys. Rev. Lett., 3, 81, 1959.
6. С. А. Альтшулер, Б. И. Кочелаев, А. И. Леушин. УФН, XXV, 459, 1961.
7. D. J. Volef, M. Menes. Phys. Rev., 114, 1441, 1959.
8. Б. П. Смоляков. Совещание по квантовой акустике. Тезисы докладов, 1967, стр. 9; Б. П. Смоляков, Л. М. Мейльман, В. П. Ключев, И. А. Шпилько, У. Х. Копвиллем. ФТТ, 9, 3002, 1967.
9. T. R. Das, E. L. Hahn. Solid State Physics, Suppl. I. N. Y. Acad. Press, 1958.
10. А. Абрагам. Ядерный магнетизм. ИЛ, 1963, гл. VI.
11. А. Р. Кессель. ФТТ, 3, 3342, 1961.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

### § 3. Спектры ядерного резонанса

Оператор энергии ядра, находящегося в постоянном магнитном поле  $H_0$  (2.3), имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}}_M = -\gamma_{\text{я}} \hbar H_0 \hat{I}_z = -\hbar \omega_0 \hat{I}_z, \quad (3.1)$$

если направление магнитного поля выбрано за ось  $z$ . Частота  $\omega_0 = \gamma_{\text{я}} H_0$  является круговой частотой Лармора.

Как известно из квантовой механики, оператор  $\hat{I}_z$  имеет  $2I + 1$  целых или полуцелых собственных значения  $m = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I$ . Поэтому в постоянном магнитном поле  $H_0$  ядро обладает  $2I + 1$  уровнями энергии  $E_m = -\hbar \omega_0 m$ , расположенными на одинаковом расстоянии ( $\hbar \omega_0$ ) друг от друга. Такой эквидистантный спектр называется спектром Зеемана или спектром магнитного резонанса.

Собственные функции  $\chi(I, m)$  каждого из уровней  $E_m$  описывают состояние ядра, в котором его полный спин равен  $I$ , а проекция спина  $I_z$  на  $\mathbf{H}_0$  равна  $m$ , т. е.

$$\left. \begin{aligned} \hat{I}^2 \chi(I, m) &= (\hat{I}_x^2 + \hat{I}_y^2 + \hat{I}_z^2) \chi(I, m) = I(I + 1) \chi(I, m), \\ \hat{I}_z \chi(I, m) &= m \chi(I, m). \end{aligned} \right\} \quad (3.2)$$

Функции  $\chi(I, m)$  (часто они будут обозначаться  $(\chi_m)$ ) называются собственными функциями спина ядра или просто спинowymi функциями.

Для энергетических уровней, обусловленных взаимодействием (2.6), в литературе принято название «спектры чисто квадрупольного резонанса». Выражение (2.5) для компонент тензора градиента электрического поля  $\nabla E_q$  относится к произвольной системе координат. Если в качестве осей координат выбрать главные оси симметрии тензора  $V_{\alpha\beta}$ , где смешанные производные потенциала

$(V_{xy}, V_{yz}, V_{zx})$  равны нулю, то гамильтониан (2.6) приобретает более простой вид:

$$\hat{\mathcal{H}}_E = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3\hat{I}_z^2 - \hat{I}(\hat{I}+1) + \frac{1}{2}\eta(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)]. \quad (3.3)$$

Здесь принято обозначение

$$eq = V_{zz}, \quad \eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$$

и оси  $X, Y, Z$  выбраны так, чтобы  $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$ .

Параметр  $\eta$  называется параметром асимметрии; для аксиально-симметричного поля  $\eta = 0$ .

Если поле в месте расположения ядра обладает кубической симметрией, то  $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$ . Это условие в сочетании с уравнением Лапласа  $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$  означает, что квадрупольное взаимодействие с электрическим полем кубической симметрии равно нулю.

Спектр квадрупольного резонанса существенным образом зависит от того, является ли спин ядра целым или полуцелым. В случае полуцелого спина, согласно теореме Крамерса [25], электрическое поле не может снять двухкратного спинового вырождения, и квадрупольный спектр ядра состоит из  $I + 1/2$  двухкратно вырожденных уровней, называемых крамерсовыми дублетами. Если при этом электрическое поле обладает аксиальной симметрией ( $\eta = 0$ ), то каждому дублету Крамерса соответствует два спиновых состояния с собственными функциями  $\chi(I, m)$  и  $\chi(I, -m)$ , а энергия такого дублета равна

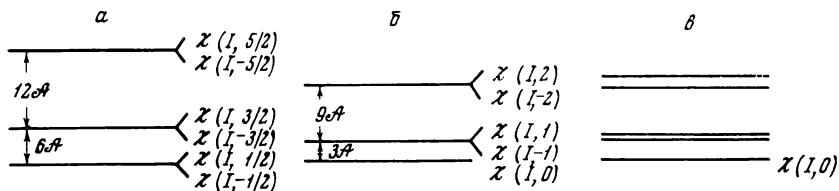
$$E_m = E_{-m} = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)] \quad (3.4)$$

(см. рис. 1, а).

При  $\eta \neq 0$  происходит перемешивание состояний с различными  $m$ , и каждая из вырожденных собственных функций дублета становится определенной комбинацией состояний с различными  $m$ , а уровни энергии сложнo зависят от квантовых чисел и параметра асимметрии  $\eta$  [8]. Крамерсово вырождение тем не менее сохраняется и в этом случае.

При целочисленном спине электрическое поле низкой симметрии ( $\eta \neq 0$ ) полностью снимает вырождение, как это изображено на рис. 2, в. Более симметричное — аксиальное — электрическое поле оставляет вырождение спиновых уровней и в случае ядер с целочисленным спином. В этом случае уровни энергии и волновые функции даются теми же соотношениями, что и для полуцелого спина в аксиальном поле, за исключением одного невырожденного уровня энергии  $E_0 = -e^2 q Q(I+1)/4(2I-1)$  с волновой функцией  $\chi(I, 0)$  (рис. 1, б).





Р и с. 1. Примеры спектров и волновых функций чисто квадрупольного резонанса ядер  $A = e^2 Qq_1 / 2I(2I-1)$

а — ядра с полуцелым спином в аксиально симметричном поле; б — ядра с целочисленным спином в аксиально симметричном поле; в — ядра с целочисленным спином в электрическом поле низкой симметрии

Выше для иллюстрации вида спектров ядерного резонанса были рассмотрены наиболее простые и важные случаи. Спектры ядер, находящихся одновременно в постоянных магнитных и электрических полях, значительно сложнее. Хорошее изложение методов и результатов расчета энергии и собственных функций ядерных спиновых уровней имеется в обзорных статьях [1, 2]. Ниже по мере надобности для этих случаев будут привлекаться из литературы готовые данные относительно уровней энергии и волновых функций.

#### § 4. Оператор спин-фононной связи

Вопрос о механизме взаимодействия парамагнитных частиц с акустическими колебаниями является одним из важнейших в АР.

Акустические колебания производят периодические смещения частиц вещества

$$U_i = e_i A_0 \sin(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i), \quad (4.1)$$

где  $A_0$ ,  $e$  и  $\mathbf{k}$  — амплитуда, вектор поляризации и волновой вектор колебаний,  $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$ ,  $\lambda$  — длина волны,  $\mathbf{r}_i$  — радиус-вектор рассматриваемой частицы  $i$ .

Вызванное звуком изменение  $U_{ji}$  относительного расстояния  $\mathbf{r}_{ji} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$  между частицами  $j$  и  $i$  равняется

$$U_{ji} = U_j - U_i \approx e A_0 \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ji} \cos(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i). \quad (4.2)$$

Последнее равенство получено в предположении малости равновесного относительного расстояния  $r_{ji}$  по сравнению с длиной акустической волны

$$r_{ji} \ll \lambda \quad \text{или} \quad \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ji} \ll 1. \quad (4.3)$$

Это приближение хорошо выполняется в твердых телах, так как при  $r_{ji} \sim 10^{-8} - 10^{-7}$  см и скоростях звука  $v \sim 10^5$  см / сек длина волны  $\lambda$ , равная  $r_{ji}$ , соответствует акустическим частотам около  $10^{12} - 10^{13}$  гц (в настоящее время удается возбуждать звуковые колебания с частотой не выше  $10^{10}$  гц). Если к тому же амплитуда колебаний много меньше длины акустической волны,  $A_0 \ll \lambda$ , что практически всегда имеет место в ультразвуковой области, то относительные смещения оказываются малыми по сравнению с относительными расстояниями между частицами

$$U_{ji}/r_{ji} \approx 2\pi A_0/\lambda \ll 1. \quad (4.4)$$

Этот факт будет широко использоваться в дальнейшем.

Деформации, производимые в каждой точке вещества  $r_i$  акустическими колебаниями (4.1), удобно характеризовать тензором деформаций

$$E_{\alpha\beta}(r_i) = 1/2 \left( \frac{\partial U_{\alpha i}}{\partial x_\beta} + \frac{\partial U_{\beta i}}{\partial x_\alpha} \right) = E_0 \cos(\omega t - \mathbf{k} r_i) \{e_{\alpha\lambda_\beta}\}, \quad (4.5)$$

$$E_0 = \frac{2\pi A_0}{\lambda}, \quad \{e_{\alpha\lambda_\beta}\} = 1/2 (e_{\alpha\lambda_\beta} + e_{\beta\lambda_\alpha}),$$

где  $\lambda = \mathbf{k} / |\mathbf{k}|$  — единичный вектор, ориентированный вдоль направления распространения звука. Для стоячих акустических волн

$$U_i = e A_0 \cos \mathbf{k} r_i \cos \omega t \quad (4.1a)$$

вместо выражений (4.2) и (4.5) имеем

$$U_{ji} \approx e A_0 \mathbf{k} r_{ji} \sin \mathbf{k} r_i \cos \omega t, \quad (4.2a)$$

$$E_{\alpha\beta} = -E_0 \sin \mathbf{k} r_i \cos \omega t \{e_{\alpha}, \lambda_\beta\}. \quad (4.5a)$$

Методика нахождения операторов спин-фононной связи, указанная еще в первых работах по АР, состоит в следующем.

Пусть  $\hat{\mathcal{H}}_i = \sum_j \hat{\mathcal{H}}_i(\hat{\mathbf{r}}_i r_{ji})$  — гамильтониан взаимодействия парамагнитной частицы  $i$  с окружением, зависящий от спиновых переменных частицы  $i$  и относительных расстояний  $r_{ji}$  между ней и соседними частицами. При акустической модуляции относительных расстояний  $r_{ji}$  энергия  $\hat{\mathcal{H}}_i$  периодически зависит от времени. Пользуясь условиями (4.3) и (4.4), эту зависимость можно выделить явно:

$$\sum_j \hat{\mathcal{H}}_i(\hat{\mathbf{r}}_i, \mathbf{r}_{ji} + \mathbf{U}_{ji}) = \sum_j \hat{\mathcal{H}}_i(\hat{\mathbf{r}}_i r_{ji}) + \sum_j \text{grad}_{r_{ji}} \hat{\mathcal{H}}_i(\hat{\mathbf{r}}_i r_{ji}) \mathbf{U}_{ji}. \quad (4.6)$$

Энергия  $\hat{\mathcal{H}}_i$  быстро убывает с ростом  $r_{ji}$ , поэтому в сумму вносят вклад только ближайшие соседи, расположенные на расстоянии нескольких постоянных решетки. Это оправдывает использова-

ние условия (4.3), так как оно в этом случае начинает нарушаться в области предельных для твердых тел акустических частот, лежащих далеко за пределами частот ядерного (и электронного) резонанса.

Оператор

$$\hat{\mathcal{H}}_i^i = \sum_j \text{grad}_{r_{ji}} \hat{\mathcal{H}}_i(\hat{\mathbf{I}}_i, \mathbf{r}_{ji}) U_{ji} \quad (4.7)$$

является оператором взаимодействия спина частицы  $i$  с акустическими колебаниями — оператором спин-фононной связи.

Каждому типу взаимодействий  $\hat{\mathcal{H}}_i$  частицы  $i$  с окружением соответствует свой оператор  $\hat{\mathcal{H}}_i^i$ . Обычно один из операторов превосходит по величине все остальные и определяет процессы АР поглощения. Например, у ядер со спином  $I > 1/2$  в большинстве случаев электрическое квадрупольное взаимодействие значительно сильнее всех остальных. Вычислим для примера оператор  $\hat{\mathcal{H}}_i^i$ , обусловленный электрическими квадрупольными взаимодействиями ядер (2.6) в ионном кубическом кристалле типа NaCl [3]. Будем учитывать только первую координационную сферу, где около каждого ядра расположены шесть ближайших соседей с координатами  $(\pm a, 0, 0)$ ,  $(0, \pm a, 0)$  и  $(0, 0, \pm a)$  в декартовой системе отсчета, совпадающей с кубическими осями кристалла.

Энергия квадрупольного взаимодействия (2.4) — (2.6) определяется в этом случае электростатическим потенциалом, создаваемым шестью ионами с эффективными зарядами  $Z\gamma_Q e$ :

$$V \equiv V^i = \sum_{j=1}^6 \frac{Z\gamma_Q e}{r_{ji}},$$

где  $Z$  — заряд иона,  $\gamma_Q$  — безразмерный множитель, называемый параметром антиэкранировки. Он вводится для того, чтобы учесть поляризацию электронного облака атома  $i$ , вызванную его квадрупольным моментом и окружающими зарядами (см. § 30).

Подставив этот потенциал в (2.4) — (2.6), получим энергию  $\hat{\mathcal{H}}_i$ , которую затем используем в выражении (4.7) для нахождения оператора спин-фононной связи

$$\hat{\mathcal{H}}_{E,i}^i = \sum_{j=1}^6 \sum_{q=-2}^2 (-1)^q \hat{Q}_{2,q}^i \text{grad}(\nabla E_{-q}(\mathbf{r}_j)) U_j, \quad (4.8)$$

где

$$\text{grad} \nabla E_0(\mathbf{r}_j) U_j = \frac{3z\gamma_Q e}{2r_j^5} [U_j r_j + 2z_j U_{zj} - 5z_j^3 U_{zj} r_j^{-2}],$$

$$\text{grad} \nabla E_{\pm 1}(\mathbf{r}_j) U_j = \mp \frac{3z\gamma_Q e}{2r_j^5} [(x_j \pm iy_j) U_{zj} + z_j (U_{xj} \pm iU_{yj})],$$

$$\text{grad } \nabla E_{\pm 2}(\mathbf{r}_j) U_j = \frac{3z\gamma Q^e}{4r_j^5} \left[ 2(x_j \pm iy_j) U_{xj} - \right. \\ \left. - 2(y_j \mp ix_j) U_{yj} + \frac{5y_j^3 U_{yj} - 5x_j^3 U_{xj}}{r_j^2} \right].$$

Здесь ради простоты опущен индекс рассматриваемого ядра  $i$  и не приводятся члены, пропорциональные смешанным произведениям координат  $x_j y_j$ ,  $y_j z_j$  и  $z_j x_j$ , которые для шести ближайших соседей в кристалле типа NaCl равны нулю.

Подставим выражение  $U_j (\equiv U_{ji})$  из (4.2) в (4.8) и, проводя суммирование по  $j$ , найдем

$$\hat{\mathcal{H}}_{El}^i = \frac{3ze\gamma_Q Q}{2I(2I-1)a^3} \frac{2\pi A_0}{\lambda} \cos(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r}_i) \sum_{q=-2}^2 (-1)^q \hat{Q}_q^i \{\mathbf{e}\lambda\}_{-q}, \quad (4.9)$$

где

$$\{\mathbf{e}\lambda\}_0 = \lambda e - 3\lambda_z e_z,$$

$$\{\mathbf{e}\lambda\}_{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{2}{3}} [(e_x \pm ie_y) \lambda_z + (\lambda_x \pm i\lambda_y) e_z],$$

$$\{\mathbf{e}\lambda\}_{\pm 2} = \sqrt{\frac{2}{3}} \left[ \frac{3}{2} (e_y \lambda_y - e_x \lambda_x) \pm i (\lambda_x e_y + e_y \lambda_x) \right],$$

$aQ_q^i$  определяется по (2.4). Оператор (4.9) выражается через тензор деформации (4.5) следующим образом:

$$\hat{\mathcal{H}}_{El}^i = \hbar\omega_a \sum_{q=-2}^2 (-1)^q \hat{Q}_{iq}^i \{\mathbf{E}\}_{-q}, \quad (4.9a)$$

$$\{\mathbf{E}\}_0 = E_{xx} + E_{yy} - 3E_{zz}, \quad \{\mathbf{E}\}_{\pm 2} = \sqrt{\frac{2}{3}} \left[ \frac{3}{2} (E_{yy} - E_{xx}) \pm i2E_{xy} \right];$$

$$\{\mathbf{E}\}_{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{8}{3}} [E_{xz} \pm iE_{yz}], \quad \hbar\omega_a = \frac{3z\gamma_Q e Q}{2I(2I-1)a^3}.$$

Нужно отметить, что оператор спин-фононной связи имеет форму (4.9) и (4.9a) только в системе координат, совпадающей с кубическими осями кристалла. Эти координаты вполне естественны и удобны для задания деформаций, производимых звуком. Однако для зависящих от компонент спина операторов  $\hat{Q}_{2,q}$  эта система далеко не всегда бывает удобна. Дело в том, что волновые функции  $\chi(I, m)$  спиновых уровней энергии в магнитном поле<sup>1</sup> являются собственными функциями проекции  $\hat{I}_z$  вектора спина  $\hat{\mathbf{I}}$  на магнитное поле. Когда направление внешнего магнитного по-

<sup>1</sup> Квадрупольное взаимодействие ядра с электрическим полем кубической симметрии равно нулю, поэтому спектр спин-системы, в котором оператор (4.9) призван возбуждать переходы, определяется энергией Зеемана.

ля совпадает с одной из кубических осей кристалла (принимаемой в этом случае за ось  $z$ ), операторы  $\hat{I}_z$  и  $\hat{I}_z$  совпадают и матричные элементы операторов  $\hat{Q}_{2,q}$  находятся просто (см. (3.2) и формулу (A.4) Приложения А):

$$\langle m | \hat{Q}_{2,0} | m' \rangle = [3m^2 - I(I+1)] \delta_{m,m'}, \quad (4.10)$$

$$\langle m | \hat{Q}_{2,\pm 1} | m' \rangle = \mp \sqrt{\frac{3}{2}} \xi_{m,m\mp 1} \delta_{m',m'\mp 1},$$

$$\langle m | \hat{Q}_{2,\pm 1} | m' \rangle = \sqrt{\frac{3}{2}} \xi_{m,m\mp 2} \delta_{m',m'\mp 2},$$

$$\xi_{m,m\mp 1} = (2m \mp 1) \sqrt{(I \pm m)(I \mp m + 1)},$$

$$\xi_{m,m\mp 2} = \sqrt{(I \pm m)(I \pm m - 1)(I \mp m + 1)(I \mp m + 2)},$$

где введено сокращенное обозначение  $\langle m | Q_{2,q} | m' \rangle = \langle \chi(I, m) | Q_{2,q} | \chi(I, m') \rangle$ .

В тех случаях, когда направление магнитного поля не совпадает ни с одной из кубических осей кристалла, операторы  $\hat{Q}_{2,q}$  нужно сначала преобразовать к новой системе координат, ось  $z$  которой совпадает с направлением магнитного поля, а затем уже пользоваться выражениями (4.10) для матричных элементов. Необходимые формулы для преобразования операторов  $\hat{Q}_{2,q}$  в новую систему координат имеются в Приложении А.

Пусть направление магнитного поля в системе кубических осей кристалла определяется углами  $\theta, \varphi$  (см. рис. 4). Для выполнения указанного преобразования нужно подвергнуть систему координат эйлеровым вращениям на углы  $\varphi, \theta, \Psi = 0$ , после чего оператор (4.9) приобретает форму

$$\hat{\mathcal{H}}_{El}^i = \hbar \omega_a \sum_p (-1)^p \hat{Q}_{2,p}^i \{ \tilde{E} \}_{-p}, \quad (4.96)$$

$$\{ \tilde{E} \}_{-p} = \sum_q d_{-q, -p}^{(2)}(\theta) e^{iq\varphi} \{ E \}_{-q},$$

где  $\hat{Q}_{2,p}$  — операторы квадрупольного момента в новой системе координат (выражающиеся через  $\hat{I}_\alpha$  точно так же, как  $\hat{Q}_{2p}$  через  $\hat{I}_\alpha$ ), а матрица  $d_{pq}^{(2)}(\theta)$  дана в Приложении А.

Из свойств (4.10) матричных элементов операторов  $\hat{Q}_{2,q}$  видно, что при взаимодействии звука с ядрами через их электрические квадрупольные моменты возбуждаются переходы между спиновыми уровнями, магнитные квантовые числа которых различаются на  $\pm 1$  и  $\pm 2$ .

Другой пример — спин-фононная связь, порожденная магнитными дипольными взаимодействиями. Оператор взаимодей-

вия двух магнитных диполей легко получить подстановкой (2.9) в (2.2). Представим его в форме

$$\hat{\mathcal{H}}'_{ij} = \gamma_i \gamma_j \hbar^2 \sum_{q=-2}^2 \mathcal{P}_{ji}^q \{ij\}_{-q}, \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{ji}^0 &= (1 - 3 \cos^2 \theta_{ji}) \bar{r}_{ji}^{-3}, & \{ij\}_0 &= \hat{I}_z^i \hat{I}_z^j - \frac{1}{4} (\hat{I}_+^i \hat{I}_-^j + \hat{I}_-^i \hat{I}_+^j), \\ \mathcal{P}_{ji}^{\pm 1} &= -\frac{3}{2} \sin \theta_{ji} \cos \theta_{ji} e^{\pm i \varphi_{ji}} \bar{r}_{ji}^{-3}, & \{ij\}_{\pm 1} &= \hat{I}_{\pm}^i \hat{I}_z^j + \hat{I}_z^i \hat{I}_{\pm}^j, \\ \mathcal{P}_{ji}^{\pm 2} &= -\frac{3}{4} \sin^2 \theta_{ji} e^{\pm i 2 \varphi_{ji}} \bar{r}_{ji}^{-3}, & \{ij\}_{\pm 2} &= \hat{I}_{\pm}^i \hat{I}_{\pm}^j, \end{aligned}$$

где  $\gamma_i$  и  $\gamma_j$  — гиромагнитные отношения для частиц  $i$  и  $j$ ,  $r_{ji}$ ,  $\theta_{ji}$ ,  $\varphi_{ji}$  — сферические координаты соединяющего их радиус-вектора  $\{\mathbf{r}_{ji}\}$ . Представление гамильтониана  $\hat{\mathcal{H}}'_{jk}$  в виде комбинаций операторов  $\{ji\}_q$  связано с тем, что на спиновых собственных функциях операторы  $\{ji\}_q$  имеют отличные от нуля матричные элементы только между теми состояниями, для которых изменение магнитных квантовых чисел обоих спинов  $\Delta(m_i + m_j)$  равно  $q$ . Если спектр парамагнитных частиц определяется только взаимодействием с внешним постоянным магнитным полем, то в соответствии с этими правилами отбора операторы  $\{jk\}_0$ ,  $\{jk\}_{\pm 1}$ ,  $\{jk\}_{\pm 2}$  вызывают переходы между уровнями энергии двух спинов, разделенными энергетическими интервалами  $\pm \hbar (\omega_0^i - \omega_0^j)$ ,  $\pm \hbar \omega_0^i$  и  $\pm \hbar \omega_0^j$ ,  $\pm \hbar (\omega_0^i + \omega_0^j)$ , соответственно ( $\omega_0^i$  и  $\omega_0^j$  — частоты Лармора частиц  $i$  и  $j$ ).

Оператор спин-фононной связи, обусловленный взаимодействием (4.11), находится согласно указанному рецепту:

$$\hat{\mathcal{H}}'_{ji} = \nabla \hat{\mathcal{H}}'_{ji} \mathbf{U}_{ji} = \gamma_i \gamma_j \hbar^2 A_0 \cos(\omega t - \mathbf{k} \mathbf{r}_i) (\mathbf{k} \mathbf{r}_{ji}) \sum_{q=-2}^2 (\mathbf{e} \nabla \mathcal{P}_{ji}^q) \{ij\}_{-q}, \quad (4.12)$$

где  $A_0$ ,  $\omega$ ,  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{e}$  — амплитуда, частота, волновой вектор и орт поляризации акустических колебаний. В частном случае продольных акустических колебаний, распространяющихся, например, вдоль оси  $x$ , формула (4.12) сводится к

$$\hat{\mathcal{H}}'_{ji} = \gamma_i \gamma_j \hbar^2 \epsilon_{xx}(t) \sum_q x_{ij} \frac{\partial \mathcal{P}_{ji}^q}{\partial x_{ji}} \{ij\}_{-q}, \quad (4.13)$$

где  $\epsilon_{xx}(t) = A_0 k \cos(\omega t - \mathbf{k} \mathbf{z}_i)$  — единственная отличная от нуля компонента тензора деформаций.

Если ядерный спин  $\hat{I}_i = \hat{I}$  взаимодействует с электронным спином  $\hat{I}_j = \hat{S}$ , то ядерному акустическому резонансу соответствуют

только члены, пропорциональные  $\hat{S}_z \hat{I}_{\pm}(q = \pm 1)$ :

$$\hat{\mathcal{H}}_{ji}^t = \gamma_a \gamma_{\beta} \hbar^2 E_{xx}(t) F(r_{ji}, \theta_{ji}, \varphi_{ji}) \hat{S}_{\beta} \hat{I}_{+} + \text{компл. сопр.}, \quad (4.14)$$

$$F(r_{ji}, \theta_{ji}, \varphi_{ji}) = 3 \sin \theta_{ji} \cos \theta_{ji} \cos \varphi_{ji} (5 \sin \theta_{ji} e^{-i\varphi_{ji}} - 1) / 2r_{ji}^3.$$

Остальные члены вызывают переходы не только в ядерной, но и в электронной спин-системе и, что самое главное, требуют для осуществления резонанса приблизительно в тысячу раз более высоких частот звука.

## § 5. Феноменологическая форма оператора спин-фононной связи

Рассматривавшийся метод построения оператора спин-фононной связи можно назвать микроскопическим. Несколько позднее нашел широкое применение другой метод — феноменологический, основанный исключительно на теоретико-групповых соображениях.

Получим этим методом выражение для оператора спин-фононной связи, порожденного электрическим квадрупольным взаимодействием ядер с решеткой (2.4)—(2.6). Акустические колебания производят деформации  $E$ , которые периодически возмущают электрическое кристаллическое поле решетки. По аналогии с линейной теорией упругости тензор-градиент электрического поля  $V_{\alpha\beta}$  можно связать с тензором деформаций  $E_{\gamma\delta}$  посредством тензора четвертого ранга  $S_{\alpha\beta\gamma\delta}$ :

$$V_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma, \delta=x, y, z} S_{\alpha\beta\gamma\delta} E_{\gamma\delta}. \quad (5.1)$$

Вследствие симметрии тензоров  $E_{\gamma\delta} = E_{\delta\gamma}$  и  $V_{\alpha\beta} = V_{\beta\alpha}$   $S$ -тензор обладает следующими свойствами симметрии:

$$S_{\alpha\beta\gamma\delta} = S_{\beta\alpha\gamma\delta}, \quad S_{\alpha\beta\gamma\delta} = S_{\alpha\beta\delta\gamma}.$$

Соотношение (5.1) в обозначениях Фогта

$$xx = 1, \quad yy = 2, \quad zz = 3, \quad yz = 4, \quad zx = 5, \quad xy = 6 \quad (5.2)$$

имеет более простой вид:

$$V_{\alpha} = \sum_{\beta=1}^6 S_{\alpha\beta} E_{\beta}. \quad (5.1a)$$

Изменение энергии электрического квадрупольного взаимодействия ядер с кристаллическим полем решетки (2.6), вызванное акустическими деформациями решетки  $E_{\gamma\delta}$ , в этих обозначениях имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}}_{Et}^i = \mathcal{A} \sum_{q=-2}^2 (-1)^q \hat{Q}_{2,q} \nabla E_{-q}(E), \quad (5.3)$$

$$\nabla E_0(E) = \frac{1}{2} \sum_{\beta=1}^6 S_{3\beta} E_{\beta}, \quad \nabla E_{\pm 1}(E) = \pm \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{\beta=1}^6 (S_{5\beta} \pm i S_{4\beta}) E_{\beta},$$

$$\nabla E_{\pm 2}(E) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \sum_{\beta=1}^6 (S_{1\beta} - S_{2\beta} \pm i 2 S_{6\beta}) E_{\beta}.$$

Тензор  $S_{\alpha\beta\gamma\delta}$  называется тензором динамической квадрупольной связи. Наибольшим числом независимых компонент — тридцатью —  $S$ -тензор обладает в кристаллах с триклинной симметрией. Остальные шесть его компонент оказываются зависимыми.

Действительно, для потенциала электрического поля  $V$ , созданного около ядра внешними зарядами, выполняется уравнение Лапласа

$$\Delta V \equiv V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^6 S_{\alpha\beta} E_{\beta} = 0. \quad (5.4)$$

Так как деформации  $E$  создаются внешними силами и поэтому могут быть произвольными, уравнение (5.4) эквивалентно шести соотношениям

$$\sum_{\alpha=1}^3 S_{\alpha\beta} = 0. \quad (5.5)$$

В кристаллах с более высокой симметрией электрического поля число независимых компонент  $S$ -матрицы оказывается значительно меньше.

Рассмотрим для примера кристалл кубической симметрии. Пусть система координатных осей совпадает с осями вращения четвертого порядка  $C_4$ . Совершим поворот системы координат на  $90^\circ$  вокруг оси  $Z$ , так, чтобы координата  $x$  преобразовалась в  $y'$ , а  $y$  в  $-x'$ . Компоненты тензора преобразуются как произведения соответствующих координат. Поэтому компоненты тензора  $S$ , содержащие координату  $y$  нечетное число раз, в новой системе координат будут иметь другой знак:

$$S_{zzxy} \rightarrow -S_{z'z'y'x'} = -S_{z'z'x'y'} \text{ и т. д.,}$$

а все остальные знака не изменят.



С другой стороны, преобразования, входящие в группу симметрии кристалла, не могут менять его свойств:  $S_{\alpha\beta\gamma\delta} = S_{\alpha'\beta'\gamma'\delta'}$ . Поэтому все компоненты тензора  $S$ , содержащие индекс  $y$  нечетное число раз, равны нулю.

Аналогичное утверждение для индексов  $x$  и  $z$  легко доказывается при рассмотрении вращений относительно других осей  $C_4$ . Таким образом, оказываются отличными от нуля только 12 компонент  $S$ -тензора:

$$\begin{aligned} S_{11}, S_{22}, S_{33}, S_{44}, S_{55}, S_{66}, \\ S_{12}, S_{23}, S_{31}, S_{21}, S_{32}, S_{13}. \end{aligned}$$

Далее, в силу кубической симметрии кристаллического поля направления  $x$ ,  $y$ , и  $z$  должны быть физически эквивалентны. Это означает, что между неравными нулю компонентами  $S$ -тензора должны существовать соотношения

$$\begin{aligned} S_{11} = S_{22} = S_{33}, \quad S_{12} = S_{23} = S_{31}, \\ S_{44} = S_{55} = S_{66}, \quad S_{21} = S_{32} = S_{13}. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Используя, кроме того, равенства (5.4), находим, что независимыми являются всего три компоненты, а матрица  $S_{\alpha\beta}$  имеет вид

$$\|S\| = \begin{vmatrix} S_{11} & S_{12} & -(S_{11} + S_{12}) & 0 & 0 & 0 \\ -(S_{11} + S_{12}) & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & -(S_{11} + S_{12}) & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{vmatrix} \quad (5.7)$$

Предшествующее рассмотрение относилось к классам симметрии  $T$  и  $T_h$  кубической группы. Дополнительные элементы симметрии в классах  $T_d$ ,  $O$  и  $O_h$  позволяют выразить  $S_{12}$  через  $S_{11}$ :  $S_{12} = -S_{11}/2$ . Следовательно, в кристаллах этих классов  $S$ -тензор обладает только двумя независимыми компонентами:  $S_{11}$  и  $S_{44}$ .

Матрицы  $\|S\|$  для различных классов точечных групп симметрии получены в работе Доброва [4]. Они приведены в Приложении Б.

Сопоставление оператора  $\mathcal{H}_{E1}$ , рассчитанного на основании точечной модели взаимодействия ядра с ионами только первой координационной сферы (4.9), с феноменологическим оператором (5.3), (5.7) позволяет выразить компоненты  $S$ -матрицы через мик-

роскопические параметры:

$$-S_{11} = 2S_{12} = S_{44} = 4\hbar\omega_Q = 12\gamma_Q Ze^2 Q a^{-3}. \quad (5.8)$$

Приведем выражения оператора  $\hat{\mathcal{H}}_{Et}$  для двух частных случаев, соответствующих ориентации магнитного поля, а также направлению поляризации и распространения звука по отношению к кристаллографическим осям, которая использовалась при экспериментальных исследованиях ЯАР в кубических кристаллах.

В опытах Болефа и Менеса [5, 6], а также в других исследованиях продольные акустические колебания вводились вдоль оси вращения четвертого порядка кубического кристалла. Если это направление принять за координатную ось  $z$ , то единственной отличной от нуля компонентой тензора деформаций будет  $E_{zz} = E_3$ . Тогда, согласно (5.1) и (5.7), оказываются равными нулю все компоненты тензора  $V_{\alpha\beta}$ , кроме  $V_3 = -2V_2 = -2V_1 = S_{11}E_3$ , а оператор спин-фононного взаимодействия принимает вид

$$\hat{\mathcal{H}}_{Et} = \frac{1}{2} \mathcal{A} S_{11} E_3 [3I_z^2 - I(I+1)]. \quad (5.9)$$

Образец в экспериментах Болефа и Менеса поворачивался в магнитном поле. Поэтому удобно преобразовать спиновую часть оператора (5.9) от системы координат, совпадающей с кубическими осями кристаллического поля  $x, y, z$ , к лабораторной системе координат  $\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}$ , ось  $\tilde{z}$  которой совпадает с направлением магнитного поля. Величина  $3I_z^2 - I(I+1)$  является нулевой компонентой  $\hat{Q}_{2,0}$  неприводимого тензора второго ранга  $\hat{Q}_{2,\lambda}$ , построенного из проекций вектора спина (см. Приложение А). При вращениях тензор  $\hat{Q}_{2,\lambda}$  преобразуется точно так же, как сферические гармоники второго порядка. Проведя последовательно три эйлеровых вращения  $\psi, \theta$  и  $\varphi$ , в лабораторной системе координат вместо (5.9) получим

$$\hat{\mathcal{H}}_{Et} = \frac{1}{2} \mathcal{A} S_{11} E_3 \sum_{q=-2}^2 (-1)^q \hat{Q}_{2,q} f_2^{-q}(\theta, \varphi), \quad (5.10)$$

$$\begin{aligned} \hat{Q}_{2,0} &= 3\tilde{I}_z^2 - I(I+1), & f_2^0(\theta, \varphi) &= \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1), \\ \hat{Q}_{2,\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{3}{2}}(\tilde{I}_{\pm}\tilde{I}_z + \tilde{I}_z\tilde{I}_{\pm}), & f_2^{\pm 1}(\theta, \varphi) &= \mp \sqrt{\frac{3}{2}}\sin\theta\cos\theta e^{\pm i\varphi}, \\ \hat{Q}_{2,\pm 2} &= \sqrt{\frac{3}{2}}\tilde{I}_{\pm}^2, & f_2^{\pm 2}(\theta, \varphi) &= \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2}}\sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi}, \end{aligned}$$

где  $\theta$  — угол между направлением распространения звука и магнитным полем.

В эксперименте Тейлора и Бломбергена [7] продольные акустические колебания вводились в направлении  $[110]$  по отношению к

кубическим осям монокристалла NaCl, которое принималось за ось  $\tilde{x}$  лабораторной системы отсчета. Магнитное поле (ось  $\tilde{z}$ ) было ориентировано перпендикулярно направлению распространения звука под углом  $[\theta]$  к направлению  $[110]$ .

В целях иллюстрации другого пути нахождения операторов спин-фононной связи вывод оператора  $\mathcal{H}_{Et}$ , соответствующего опыту Тейлора и Бломбергена, будет проведен методом, который фактически является обратным методу, использованному при выводе выражения (5.10).

В эксперименте [7] образец подвергался действию звука удвоенной частоты Лармора для возбуждения переходов с  $\Delta m = \pm 2$ . Такие переходы возбуждаются той частью электрических квадрупольных взаимодействий (2.6), которая в системе координат с осью  $\tilde{Z}$ , параллельной магнитному полю, пропорциональна оператору  $I_{\pm}^2$ . В лабораторной системе осей  $\tilde{x}$ ,  $\tilde{y}$ ,  $\tilde{z}$  эта часть оператора (2.6) имеет вид <sup>1</sup>

$$\hat{\mathcal{H}}_{Et}^{(\pm 2)} = \frac{1}{4} \mathcal{A} \tilde{I}_{\pm}^2 (V_{\tilde{x}\tilde{x}} - V_{\tilde{y}\tilde{y}} \mp i 2 V_{\tilde{x}\tilde{y}}). \quad (5.11)$$

В системе координат  $\tilde{x}$ ,  $\tilde{y}$ ,  $\tilde{z}$  тензор производимых звуком деформаций имеет одну отличную от нуля компоненту  $E_{xx}$ , или  $E_1$  в обозначениях Фогта. Поэтому не равные нулю компоненты тензора градиента электрического поля равны

$$V_{\tilde{\alpha}} = S_{1\tilde{\alpha}} E_1. \quad (5.12)$$

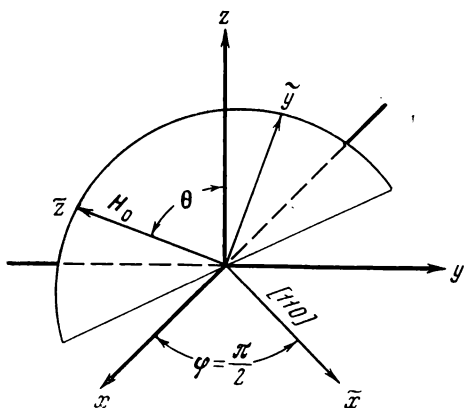
Теперь осталось только выразить компоненты  $S_{1\tilde{\alpha}}$  ( $\alpha = 1, 2, 6$ ) тензора динамических квадрупольных взаимодействий через его компоненты в системе кубических осей  $x y z$  кристалла. На рис. 2 изображено положение лабораторной системы отсчета  $\tilde{x} \tilde{y} \tilde{z}$  по отношению к кристаллическим осям  $x y z$ . Совмещение этих координатных систем может быть осуществлено путем эйлеровых вращений на углы  $\varphi = \pi / 2$  и  $\theta$ . Матрица преобразования декартовых координат для таких вращений равна

$$\|a\| = \begin{vmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ -\sin \theta / \sqrt{2} & \sin \theta / \sqrt{2} & \cos \theta \\ \cos \theta / \sqrt{2} & -\cos \theta / \sqrt{2} & \sin \theta \end{vmatrix}. \quad (5.13)$$

Непосредственный расчет по формуле преобразования тензоров

$$S_{\tilde{\alpha}\tilde{\beta}\tilde{\gamma}\tilde{\delta}} = \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta=x,y,z} a_{\tilde{\alpha}\alpha} a_{\tilde{\beta}\beta} a_{\tilde{\gamma}\gamma} a_{\tilde{\delta}\delta} S_{\alpha\beta\gamma\delta},$$

<sup>1</sup> Оператор Гамильтона — инвариант группы вращения, поэтому он имеет одинаковый вид во всех системах координат.



Р и с. 2. Расположение осей координат лабораторной системы  $\tilde{x} \tilde{y} \tilde{z}$  и кристалла  $x y z$  в эксперименте [7]

где  $a_{\alpha\tilde{\alpha}}$  — элементы матрицы (5.13), дает

$$S_{\tilde{1}\tilde{1}} = \frac{1}{4} S_{11} + S_{44}, \quad S_{\tilde{1}\tilde{2}} = \frac{1}{4} S_{11} (3 \cos^2 \theta - 2) - S_{44} \sin^2 \theta, \quad S_{\tilde{1}\tilde{3}} = 0. \quad (5.14)$$

Подставляя (5.14) и (5.12) в (5.11), окончательно получаем

$$\hat{\mathcal{H}}_{E\tilde{E}}^{(\pm 2)} = \frac{1}{4} \tilde{\mathcal{A}}_{\pm}^2 S_{11} E_{\tilde{x}\tilde{x}} \left[ \frac{S_{44}}{S_{11}} + \frac{3}{4} + \left( \frac{S_{44}}{S_{11}} - \frac{3}{4} \right) \sin^2 \theta \right]. \quad (5.15)$$

В тех случаях, когда квадрупольный момент ядра мал или совсем отсутствует, акустические колебания могут воздействовать на ядро через его магнитный момент. Оператор такого взаимодействия должен быть пропорционален компонентам спина  $\hat{I}_{\alpha}^i$  рассматриваемого ядра. Таким примером может служить оператор спин-фононной связи (4.12), обусловленный диполь-дипольными взаимодействиями. Феноменологически оно может быть представлено в форме

$$\hat{\mathcal{H}}_i^j = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta = x, y, z} F_{\alpha\beta\gamma\delta}^j \hat{S}_{\alpha}^j \hat{I}_{\beta}^i E_{\gamma\delta}(\mathbf{r}_i), \quad (5.16)$$

где  $\hat{S}_{\alpha}^j$  —  $\alpha$ -компонента спина соседнего ( $j$ ) ядра или электрона.

## § 6. Вероятности переходов между спиновыми уровнями под действием ультразвука

В квантовой механике показывается, что вероятность перехода между уровнями  $m$  и  $n$  под действием периодически зависящего от времени возмущения  $\hat{\mathcal{H}}_i^a = \hat{\mathcal{H}}^a \cos \omega t$  симметрична по индексам

$m$  и  $n$  и равна [8]

$$P_{mn}^A = \frac{g_a(\nu)}{4\hbar^2} |\langle \Psi_m | \hat{\mathcal{H}}^a | \Psi_n \rangle|^2, \quad (6.4)$$

где  $\Psi_m$  и  $\Psi_n$  — собственные функции уровней энергии  $m$  и  $n$ ,  $g_a(\nu)$  — нормализованная форма линии перехода  $m \rightleftharpoons n$  для данного возмущения  $\hat{\mathcal{H}}^a$ .

Поглощение звука в веществе удобно характеризовать коэффициентом поглощения  $\sigma$ , равным отношению энергии  $E_1$ , поглощенной в единицу времени в единичном объеме вещества, к потоку энергии  $J$ , проходящему за то же время через площадку в  $1 \text{ см}^2$ , расположенную перпендикулярно волновому вектору звука:

$$\sigma = \frac{E_1}{J} = \frac{\hbar\omega\Delta n_{mn} P_{mn}^A}{\frac{1}{2} dv^3 E_0^2} = \frac{\omega\Delta n_{mn}}{2\hbar dv^3} \frac{g_a(\nu)}{E_0^2} |\langle \Psi_m | \hat{\mathcal{H}}^a | \Psi_n \rangle|^2. \quad (6.2)$$

Здесь  $\nu$  и  $E_0$  — частота звука и амплитуда деформации,  $d$  и  $v$  — плотность вещества и скорость звука в нем,  $\Delta n_{mn}$  — избыток ядер на нижнем из уровней в единичном объеме,  $\hbar\omega$  — квант энергии акустических колебаний. Определенный таким образом коэффициент поглощения  $\sigma$  имеет размерность  $\text{см}^{-1}$ , а физический смысл его состоит в том, что обратная его величина  $\sigma^{-1}$  указывает расстояние, по прохождению которого энергия акустических колебаний убывает в  $e$  ( $\sim 2,73$ ) раз.

Коэффициенты акустического поглощения продольных и поперечных акустических колебаний, распространяющихся произвольным образом по отношению к главным осям кристалла кубической симметрии (классы  $T_d$ ,  $O$  и  $O_h$ ) и взаимодействующих с ядрами посредством модуляции электрической квадрупольной энергии, рассчитаны в работе [4]. Аналогичные результаты для кристаллов тригональной симметрии (классы  $C_{3v}$ ,  $D_3$ ,  $D_{3d}$ ) получены в работе [9]. Ниже будут проведены вычисления коэффициентов  $\sigma$  для нескольких частных случаев, которые понадобятся в дальнейшем для анализа опытных данных.

Спектр спин-системы ядер кубического кристалла определяется взаимодействием с внешним магнитным полем. Спиновые уровни энергии в магнитном поле  $H_0$  разделены одинаковыми энергетическими интервалами  $\gamma\hbar H_0 = \hbar\omega_0$  и описываются собственными функциями  $\chi(I, m)$  оператора  $\hat{I}_z$ .

Равновесное распределение ядер по спиновым уровням энергии соответствует статистике Больцмана:

$$N_m = N e^{-E_m/kT} / \sum_m e^{-E_m/kT} = N e^{m\hbar\omega_0/kT} / \sum_m e^{m\hbar\omega_0/kT},$$

где  $N$  — полное число ядер,  $T$  — температура кристалла,  $k$  — постоянная Больцмана. Все измерения ядерного резонанса обычно проводятся в условиях, когда  $\hbar\omega_0 \ll kT$ . Поэтому разность заселенностей уровней с квантовыми числами  $m$  и  $m - q$  можно считать равной

$$\Delta n_q = N_m - N_{m-q} = q \frac{N}{2I+1} \frac{\hbar\omega_0}{kT} \quad (6.3)$$

( $2I + 1$  — число спиновых уровней энергии ядра).

Оператор спин-фононной связи (5.10), соответствующий условиям опыта Болефа и Менеса [5, 6], имеет в а функциях  $\chi(I, m)$  отличные от нуля матричные элементы для переходов между уровнями  $m$  и  $m \pm 1$ , а также  $m$  и  $m \pm 2$ . Это означает, что резонансные переходы возбуждаются, когда частота ультразвука  $\omega$  приближается к  $\omega_0$  или  $2\omega_0$ .

Для нахождения этих вероятностей перехода подставим матричные элементы оператора (5.10) в (6.1):

$$\begin{aligned} P_{m, m-q}^A &= \frac{9}{256} \frac{A^2 S_{11}^2 E_3^2}{\hbar^2} \sin^{2q} \left( \frac{2\theta}{q} \right) \xi_{m, m-q}^2 g_q(v), \\ \xi_{m, m \mp 1}^2 &= (2m-1)^2 (I \pm m) (I \mp m + 1), \\ \xi_{m, m \mp 2}^2 &= (I \pm m) (I \pm m - 1) (I \mp m + 2) (I \mp m + 1). \end{aligned} \quad (6.4)$$

Здесь  $g_q(v)$  — форма линии акустического резонанса с правилами отбора  $\Delta m = q$ .

Для получения коэффициентов поглощения достаточно подставить (6.3) и (6.4) в (6.2) и просуммировать по  $m$  от 1 до  $-1$ :

$$\sigma_q = \frac{3}{320} I(I+1)(2I-1)(2I+3) \frac{N\omega^2 A^2 S_{11}^2}{kTdv^3} g_q(v) \sin^{2q} \left( \frac{2\theta}{q} \right), \quad (6.5)$$

где  $q = 1$  и  $2$ .

Коэффициент поглощения  $\sigma_q$  в ионных кристаллах типа КJ, КВг, NaJ и т. д., согласно измерениям Болефа и Менеса [6], имеет порядок величины  $10^{-8} \text{ см}^{-1}$ .

Выражение для акустической вероятности перехода, возбуждаемой звуком в опыте Тейлора и Бломбергера [7], легко получить из (6.1) и (5.15):

$$\begin{aligned} P_{\pm 1/2, \mp 1/2}^A &= P_{\mp 1/2, \pm 1/2}^A = \frac{3}{16} \frac{A^2 S_{11}^2 E_{0\tilde{x}\tilde{x}}^2(\mathbf{r})}{\hbar^2} \left[ \frac{3}{4} + \frac{S_{44}}{S_{11}} + \right. \\ &\quad \left. + \left( \frac{S_{44}}{S_{11}} - \frac{3}{4} \right) \sin^2 \theta \right]^2 g_2(v), \end{aligned} \quad (6.6)$$

где  $E_{0\tilde{x}\tilde{x}}(\mathbf{r})$  — амплитуда акустической деформации  $E_{\tilde{x}\tilde{x}}(t) = E_{0\tilde{x}\tilde{x}}(\mathbf{r}) \cos \omega t$  в точке  $\mathbf{r}$ .

Вероятность переходов между спиновыми уровнями ядра, вызванных акустическим возмущением его магнитного дипольного взаимодействия с парамагнитными примесями, согласно (6.1) и (4.14), равна

$$P_{m, m-1}^A = \frac{9}{16} \gamma_a^2 \gamma_{\pi}^2 \bar{S}_z^2 E_0^2 g_a(v) \eta_{m, m-1}^2 \sum_j |f(r_{jk}, \theta_{jk}, \varphi_{jk})|^2. \quad (6.7)$$

$$\eta_{m, m \mp 1}^2 = (I \pm m)(I \mp m + 1),$$

где  $\bar{S}_z^2 = \sum_{m_a = -S}^S m_a^2 = S(S+1)/3$  — среднее значение  $S_z^2$ ,  $m_a$  —

магнитное квантовое число электрона. Суммирование в (6.7) по  $j$  простирается по всем парамагнитным центрам образца.

Приближенно  $\sum_j |f|^2$  может быть заменена на  $N_a \overline{|f|^2}$ , где  $N_a$  — число парамагнитных примесей в образце, а  $\overline{|f|^2}$  — среднее значение  $|f|^2$ . В предположении однородного расположения примесей по объему  $V$  образца имеем

$$\begin{aligned} N_a \overline{|f|^2} &= \frac{N_a}{V} \int_0^\infty r_{jk}^2 dr_{jk} \int_0^\pi \sin \theta_{jk} d\theta_{jk} \int_0^{2\pi} d\varphi_{jk} |f(r_{jk}, \theta_{jk}, \varphi_{jk})|^2 = \\ &= \frac{328}{315} \frac{\pi}{a^3} N_a^0, \end{aligned} \quad (6.8)$$

где  $a$  — постоянная решетки,  $N_a^0$  — число парамагнитных ионов в единице объема.

Другое приближение состоит в том, что вместо суммы по  $j$  рассматривается взаимодействие только с одним ближайшим ионом, расположенным на некотором среднем расстоянии  $R = |N_a^0|^{-1/3}$ . Такой подход возможен вследствие того, что  $|f|^2$  быстро убывает с ростом  $r_{jk}$ . При не слишком больших концентрациях  $N_a^0$  маловероятно, чтобы на ядро заметное влияние оказывали более удаленные ионы, чем ближайший, среднее расстояние до которого равно  $R$ . Оба приближения дают совпадающие по порядку величины результаты.

Подставляя (6.8) в (6.7), окончательно находим

$$P_{m, m-1}^A = \frac{41\pi}{210} \gamma_a^2 \gamma_{\pi}^2 \hbar^2 a^{-3} S(S+1) E_0^2 N_a^0 g_a(v) \eta_{m, m-1}^2. \quad (6.9)$$

Вычислим также вероятность спинового перехода  $m_k \leftrightarrow m_k - 1$  ядра  $k$  при акустической модуляции его магнитного дипольного взаимодействия с соседними ядрами, составляющими регулярную решетку. Рассмотрим кубический кристалл типа NaCl, и

пусть одна из его кубических осей ( $Z$ ) ориентирована вдоль постоянного магнитного поля. Пусть вдоль другой кубической оси  $x$  возбуждаются поперечные акустические колебания, поляризованные в направлении  $z$ . Для этого случая, согласно (4.7), (6.1) и (4.11), имеем

$$\begin{aligned} P_{m_k, m_{k-1}}^A &= \frac{9\gamma_k^2 \gamma_j^2 \hbar^2 E_{xz}^2 g_a(v)}{16} \sum_j |\langle m_k, m_j | \hat{I}_+^k \hat{I}_-^j | m_k - 1, m_j \rangle x_{jk} \frac{\partial}{\partial z_{jk}} \times \\ &\quad \times \left\{ \frac{z_{jk} (x_{jk} - i y_{jk})^2}{r_{jk}^5} \right\}|^2 = \\ &= \frac{9\hbar^2 \gamma_k^2 g_a(v)}{16} \eta_{m, m-1}^2 E_{0xz}^2 \sum_j \gamma_j^2 \bar{m}_j^2 \frac{x_{jk}^2 (x_{jk}^2 + y_{jk}^2)}{r_{jk}^{10}}. \end{aligned}$$

В силу быстрого убывания взаимодействия (4.11) с ростом  $r_{jk}$  ограничимся при вычислении суммы по  $j$  ближайшими соседями, которые имеют координаты  $(\pm a, 0, 0)$ ,  $(0, \pm a, 0)$ ,  $(0, 0, \pm a)$ ,

$$P_{m_k, m_{k-1}}^A = \frac{3}{8} \frac{\gamma_k^2 \gamma_j^2 \hbar^2}{a^6} E_{0xz}^2 I_j (I_j + 1) \eta_{m_k, m_{k-1}}^2 g_a(v), \quad (6.10)$$

где  $E_{0xz}$  — амплитуда деформации,  $\bar{m}_j^2 = \frac{1}{3} I_j (I_j + 1)$ .

Вычисление вероятностей переходов, обусловленных тем же взаимодействием, но с другими правилами отбора ( $\Delta m_k = 1$ ,  $\Delta m_j = 1$  или  $\Delta m_k = 1$ ,  $\Delta m_j = -1$  и т. д.), мало отличается от приведенных выше.

Отношение вероятностей (6.9) и (6.10) равно

$$\frac{P^A \text{ (по (6.9))}}{P^A \text{ (по (6.10))}} \sim 1,6 \frac{\mu_a^2 a^3 \Delta v_a}{\mu_{\text{я}}^2 R^3 \Delta v_a^3}, \quad (6.11)$$

где  $\Delta v_a$  и  $\Delta v_a^0$  — ширины линий ЯАР в отсутствие и при наличии парамагнитных примесей.

Наличие парамагнитных примесей не увеличивает существенно вероятности (6.9) индуцированных звуком спиновых переходов, несмотря на то, что магнитный момент примеси  $\mu_a$  в среднем в 1000 раз больше ядерного момента  $\mu_{\text{я}}$ . Это объясняется двумя причинами: большим средним расстоянием от ядра до примеси  $R = (N_a^0)^{-1/3}$  и значительными уширениями линий ЯАР  $\Delta v_a^0$ , производимыми примесями (см. § 22).

Полезно сравнить вероятности акустических переходов между спиновыми уровнями одного и того же ядра при магнитной дипольной и электрической квадрупольной связи спинов со звуком. Оценим отношение вероятностей (6.10) и (6.4) для ядер со спином  $\frac{3}{2}$  в предположении, что ширины линий в обоих случаях совпада-



ют и  $\theta = \pi / 4$ :

$$\frac{\left(\sum_{m_k} P_{m_k, m_{k-1}}^A\right)_{\text{м. л.}}}{\left(\sum_{m_k} P_{m_k, m_{k-1}}^A\right)_{\text{в. к.}}} = \frac{10}{9} I_j (I_j + 1) \frac{\gamma_k^2 \gamma_i^2 \hbar^4}{Z^2 \gamma_Q^2 e^4 Q^2}. \quad (6.12)$$

При  $\gamma_k \sim \gamma_j = 2\pi \cdot 10^3$  рад / сек,  $Q \sim 10^{-25}$  см<sup>2</sup>, отношение (6.12) оказывается равным  $\sim 3 \cdot 10^{-6} I_j (I_j + 1) \gamma_Q^{-2}$ , откуда видно, что вероятность диполь-дипольного ядерного перехода значительно меньше квадрупольной вероятности.

В дальнейшем также понадобится выражение для вероятностей переходов между уровнями ядерного спектра Зеемана, вызванных переменным магнитным полем  $2H_1 \cos \omega t$

$$P_{m, m-1}^M = \frac{1}{4} \gamma_A^2 H_1^2 \eta_{m, m-1}^2 \sin^2 \theta g_m(\nu). \quad (6.13)$$

Здесь  $g_m(\nu)$  — форма линии магнитного резонанса и  $\theta$  — угол между постоянным и переменным магнитным полем.

## § 7. Фононы. Процессы спин-решеточной релаксации

В феноменологических выражениях операторов спин-фононной связи, рассматривавшихся в § 6, не конкретизировался источник деформаций, поэтому они могут использоваться для описания взаимодействия ядер с тепловым движением решетки, т. е. для изучения процессов спин-решеточной релаксации. Нужно лишь найти производимые тепловым движением деформации.

Беспорядочные тепловые смещения атомов решетки твердого тела оказалось возможным разложить на сумму так называемых нормальных колебаний, идентичных колебаниям гармонических осциллографов. В теории твердого тела показывается, что  $\alpha$ -компонента смещения  $U_\alpha(\mathbf{r})$  произвольной точки  $\mathbf{r}$  кристалла представляется в виде суммы нормальных колебаний следующим образом [10]:

$$U_\alpha(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2\hbar}{M}} \sum_{\mathbf{p}} \omega_{\mathbf{p}}^{-1/2} e_{\mathbf{p}\alpha} (q_{\mathbf{p}} + q_{\mathbf{p}}^\dagger) \cos(\mathbf{p}\mathbf{r} + \Delta_{\mathbf{p}}), \quad (7.1)$$

где  $\mathbf{p}$  — волновой вектор нормального колебания частоты  $\omega_{\mathbf{p}}$ ,  $e_{\mathbf{p}\alpha}$  —  $\alpha$ -компонента вектора поляризации  $e_{\mathbf{p}}$ ,  $\Delta_{\mathbf{p}}$  — произвольная фаза нормального колебания  $\mathbf{p}$ ,  $\hat{q}_{\mathbf{p}}$  и  $\hat{q}_{\mathbf{p}}^\dagger$  — эрмитово-сопряженные операторы нормальных колебаний,  $M$  — масса всего кристалла.

Каждому типу колебаний соответствует решеточный осциллятор частоты  $\omega_p$  с набором эквидистантных уровней энергии

$$E_{n_p} = \hbar \omega_p (n_p + 1/2),$$

где  $n_p = 0, 1, 2, \dots$  — квантовое число осциллятора  $p$ . Каждому колебательному уровню энергии  $E_{n_p}$  принадлежит собственная функция  $|n_p\rangle$ . Эти функции вместе с операторами  $\hat{q}_p$  и  $\hat{q}_p^\dagger$  определены таким образом, что единственными отличными от нуля матричными элементами являются

$$\langle n_p | \hat{q}_p | n_p + 1 \rangle \langle n_p + 1 | \hat{q}_p^\dagger | n_p \rangle = \sqrt{n_p + 1}. \quad (7.2)$$

Принято говорить, что в кристалле имеются  $n_p$  квантов акустических колебаний или  $n_p$  фононов с волновым вектором  $p$ , когда осциллятор  $p$  находится на уровне  $E_{n_p} = \hbar \omega_p (n_p + 1)$ . Из свойств матричных элементов операторов  $\hat{q}$  и  $\hat{q}^\dagger$  видно, что первый переводит осциллятор из состояния  $|n + 1\rangle$  в состояние  $|n\rangle$ , т. е. уничтожает один фонон, а второй, напротив, переводит состояние  $|n\rangle$  в состояние  $|n + 1\rangle$ , или порождает один фонон. В соответствии с этим операторы  $\hat{q}$  и  $\hat{q}^\dagger$  называются операторами уничтожения и рождения фононов.

Фононы подчиняются статистике Бозе, и, следовательно, среднее число фононов типа  $p$  в кристалле при температуре  $T$  равно

$$\langle n_p \rangle = \left\{ \exp \frac{\hbar \omega_p}{kT} - 1 \right\}^{-1}, \quad (7.3)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана.

Еще одной важной характеристикой теплового движения кристаллов является число  $dZ(\omega)$  различных типов нормальных колебаний, частота которых лежит между  $\omega$  и  $\omega + d\omega$ , а волновой вектор направлен в телесный угол  $\Omega$ . Эта задача решена только для нескольких простейших типов решеток. Существует, однако, хороший приближенный метод Дебая, в котором колебания кристалла рассматриваются как колебания непрерывной среды, а скорость распространения колебаний  $v$  считается не зависящей от волнового вектора и поляризации колебаний. В этом приближении

$$dZ(\omega) = \rho(\omega) d\omega, \quad \rho(\omega) = 3V\omega^2/2\pi^2 v^3, \quad \omega \leq \omega_D, \quad (7.4)$$

а связь волнового вектора с частотой дается выражением

$$\omega_p = \frac{v}{a} |p|, \quad \text{где} \quad \frac{1}{v^3} = \frac{1}{v_l^3} + \frac{1}{v_{tr}^3},$$

$v_l$  и  $v_{tr}$  — скорости продольных и поперечных колебаний,  $\omega_D = k\theta / \hbar$  — предельная частота колебаний,  $\theta$  — температура Дебая,  $a$  — постоянная решетки,  $V$  — объем кристалла.

Полезно отметить различия в свойствах тепловых и вынужденных колебаний решетки. Прежде всего обращает внимание отсутствие у тепловых фононов когерентности как пространственной (все направления  $\mathbf{p}$  равновероятны), так и временной (фазы колебаний  $\Delta_{\mathbf{p}}$  произвольны). Далее, энергия тепловых колебаний рассредоточена по всему частотному спектру от нулевой частоты до предельной частоты Дебая  $\omega_D \sim 10^{13}$  рад/сек, в то время как вводимая в кристалл акустическая энергия обычно локализована в достаточно узкой полосе  $\Delta\omega \ll 10^3$  рад/сек. Внутри этой полосы число когерентных фононов в миллиарды раз превосходит число тепловых фононов в том же частотном интервале. Например, в кристалле объемом в  $1 \text{ см}^3$  в полосе  $\Delta\omega = 10^3$  рад/сек на частоте  $\omega \approx 10^7$  рад/сек при комнатной температуре содержится

$$N_T = \tilde{n}_\omega \rho(\omega) \Delta\omega = \frac{3}{2\pi^2} \frac{\omega kT}{\hbar v^3} \Delta\omega \sim 10^8$$

тепловых фононов (при  $v \approx 3 \cdot 10^5$  см/сек). Число когерентных акустических колебаний той же частоты в  $1 \text{ см}^3$  вещества при амплитуде колебаний  $A_0 \sim 10^{-8}$  см равно

$$N_K = \frac{1}{2} d A_0^2 \omega^2 / \hbar \omega \approx 2\pi \cdot 10^{18},$$

где энергия в  $1 \text{ см}^3$   $U = 1/2 A_0^2 \omega^2$  (плотность вещества  $d$  взята равной 2).

Деформация, производимая тепловым движением в точке  $\mathbf{r}$  кристалла, равна

$$E_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = - \sqrt{\frac{2\hbar}{M}} \sum_{\mathbf{p}} \frac{\omega_{\mathbf{p}}^{1/2}}{v} (q_{\mathbf{p}} + q_{\mathbf{p}}^+) \sin(\mathbf{p}\mathbf{r} + \Delta_{\mathbf{p}}) \{e_{\mathbf{p}\alpha}, \lambda_{\beta}\}, \quad (7.5)$$

где

$$\{e_{\mathbf{p}\alpha}, \lambda_{\beta}\} = \frac{1}{2} (e_{\mathbf{p}\alpha} \lambda_{\beta} + \lambda_{\alpha} e_{\mathbf{p}\beta}), \quad \lambda = \mathbf{p} / |\mathbf{p}|.$$

Используя результаты § 4 и выражение (7.5), для линейного по деформациям оператора спин-фононной связи находим

$$\hat{\mathcal{H}}^{(1)}(t) = \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta=x, y, z} S_{\alpha\beta\gamma\delta} \{\hat{I}_{\alpha} \hat{I}_{\beta}\} E_{\alpha\beta} \equiv \sum_{\mathbf{p}} \hat{\mathcal{H}}_{\mathbf{p}}^{(1)}(t), \quad (7.6)$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{\mathbf{p}}^{(1)}(t) = & - \sqrt{\frac{2\hbar\omega_{\mathbf{p}}}{Mv^2}} (q_{\mathbf{p}} + q_{\mathbf{p}}^+) \sin(\mathbf{p}\mathbf{r} + \Delta_{\mathbf{p}}) \times \\ & \times \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} S_{\alpha\beta\gamma\delta} \{\hat{I}_{\alpha} \hat{I}_{\beta}\} \{e_{\mathbf{p}\alpha}, \lambda_{\beta}\}. \end{aligned} \quad (7.7)$$

Вероятность перехода спина ядра с некоторого уровня  $m$  на уровень  $m'$  под влиянием одного нормального колебания  $\mathbf{p}$

равна [8]

$$U_{mm'}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m', n_p | \hat{\mathcal{H}}_p^{(1)}(t) | m, n_p \rangle|^2 \delta(E_m + E_{n_p} - E_{m'} - E_{n_p'}) =$$

$$= \begin{cases} \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m, n_p + 1 | \hat{\mathcal{H}}_p^{(1)}(t) | m', n_p \rangle|^2 \delta(\hbar\omega_{mm'} - \hbar\omega_p) \\ \text{при } E_m > E_{m'}, \\ \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m, n_p - 1 | \hat{\mathcal{H}}_p^{(1)}(t) | m', n_p \rangle|^2 \delta(\hbar\omega_{mm'} - \hbar\omega_p) \\ \text{при } E_m < E_{m'}, \end{cases} \quad (7.8)$$

где  $\omega_{mm'} = \hbar^{-1}(E_m - E_{m'})$  — расстояние между спиновыми уровнями энергии в частотных единицах.

Пользуясь дебаевской спектральной плотностью  $\rho(\omega)$  для суммирования действия всех типов колебаний, находим

$$W_{mm'}^{(1)} = \int_0^{\omega_p} U_{mm'}(\omega_p) \rho(\omega_p) d\omega_p =$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar^2} \rho(\omega_{mm'}) |\langle m', n_{p_1} \pm 1 | \hat{\mathcal{H}}_p(t) | m, n_{p_1} \rangle|^2, \quad (7.9)$$

где  $p_1$  определяется условием  $\omega_{p_1} = \omega_{mm'}$ . Подставим сюда (7.7) и (7.2) и после усреднения по фазе  $\Delta_p$  для  $E_m > E_{m'}$  получим

$$W_{mm'}^{(1)} = \frac{3\omega_{mm'}^3}{\pi\hbar v^2 d} [\langle n_{p_1} \rangle + 1] A_1,$$

$$A_1 = \left| \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} S_{\alpha\beta\gamma\delta} \langle m | \{ \hat{I}_\alpha \hat{I}_\beta \} | m' \rangle \{ e_{p\gamma} \lambda_\delta \} \right|^2, \quad (7.10)$$

где  $d$  — плотность вещества, а черта сверху означает усреднение по направлению распространения звука и его поляризации.

Единственным отличием вероятности релаксационного перехода с нижнего уровня  $E_m$  на верхний  $E_{m'}$  состоит в том, что в выражении (7.10) вместо  $\langle n_{p_1} \rangle + 1$  оказывается  $\langle n_{p_1} \rangle$ . Таким образом, выполняется соотношение

$$W_{mm'}^{(1)} / W_{m'm}^{(1)} = e^{\hbar\omega_{mm'}/kT}, \quad (7.11)$$

как это и требуется, согласно принципу детального равновесия (см. § 9).

Энергетическое расстояние между спиновыми уровнями ядра практически всегда много меньше, чем  $kT$ , поэтому

$$W_{mm'}^{(1)} = W_{m'm}^{(1)} = A_1 \frac{3\omega_{mm'}^2 kT}{\pi\hbar^2 v^2 d}. \quad (7.12)$$

Выражение (7.12) обладает общей для однофононных процессов (при произвольном механизме релаксации) линейной зависимостью от температуры и квадратичной зависимостью от частоты перехода (от магнитного поля, если спектр эквидистантный). Выражение, стоящее под знаком суммы ( $A_1$ ), определяется механизмом релаксации. Оно дает зависимость вероятности релаксационных переходов от ориентации оси квантования (постоянного магнитного поля) по отношению к кристаллическим осям.

Матричные элементы от  $\{\hat{I}_\alpha \hat{I}_\beta\}$  и средние значения  $\{e_{py}, \lambda_s\}$  легко находятся и дают численные коэффициенты порядка единицы. Поэтому величина  $A_1$  фактически определяется независимыми компонентами  $S$ -тензора. Коэффициенты АР поглощения  $\sigma$  и вероятности резонансных переходов под действием звука  $P^A$  (см. § 6) также пропорциональны  $S^2$ . Этот факт позволяет получать интересные соотношения между  $\sigma$  или  $P^A$ , с одной стороны, и  $W^{(1)}$  — с другой [11]. Подробное теоретическое и экспериментальное исследование такого рода было проведено Донохо [12] для ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в корунде. Однако для ядерных парамагнетиков эти соотношения не представляют большого интереса, так как вероятности спин-решеточных релаксационных переходов ядер практически всегда определяются процессами, отличными от рассмотренных однофононных процессов.

Однофононными эти процессы называются потому, что переход между спиновыми уровнями ядра сопровождается поглощением или испусканием одного фонона (см. (7.8) и (7.9)). Это, в свою очередь, связано с использованием оператора, пропорционального первой степени тензора деформации. Таким образом, в рассматриваемом приближении релаксационные переходы вызываются только резонансными фононами ( $\omega_{p_1} = \omega_{mm'}$ ), которые составляют ничтожную часть фононного спектра.

В теории спин-решеточной релаксации [13] показывается, что однофононные процессы начинают играть существенную роль, когда выполняется условие  $\hbar\omega_{mm'} \lesssim kT$ . При используемых сейчас для создания спиновых расщеплений магнитных полях это условие соответствует температуре  $T \approx 1^\circ \text{K}$  для электронных парамагнетиков и приблизительно в тысячу раз меньше для ядерных.

При более высоких температурах ядерные релаксационные переходы определяются процессами комбинационного рассеяния фононов, т. е. переходами между спиновыми уровнями с одновременным поглощением одного и испусканием другого фонона, при этом разность энергии фононов равна энергетическому интервалу между спиновыми уровнями. Гамильтониан таких процессов пропорционален квадрату деформации и может быть получен в точечной модели, подобно (4.7), разложением в ряд по смещениям до второго порядка по  $U$ ; феноменологически он может быть пред-

ставлен в виде

$$\hat{\mathcal{H}}^{(2)}(t) = \sum_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta=x,y,z} G_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta} \{\hat{I}_\alpha \hat{I}_\beta\} E_{\gamma\delta} E_{\epsilon\eta}. \quad (7.13)$$

Вероятность перехода ядра с уровня  $m$  на уровень  $m'$ , сопровождающаяся комбинационным рассеянием фононов сорта  $p$  и  $p'$ , равна

$$U_{mm'}^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle m', n_p - 1, n_{p'} \pm 1 | \hat{\mathcal{H}}^{(2)}(t) | m, n_p, n_{p'} \rangle|^2 \delta(\omega_{mm'} + \omega_p - \omega_{p'}). \quad (7.14)$$

Подставляя сюда (7.13), (7.5) и (7.2) и используя для суммирования по фононам приближение Дебая (7.4), после усреднения по фазам найдем

$$W_{mm'}^{(2)} = \frac{9A_2}{(2\pi)^3 d^2 v^{10}} \int_0^D \frac{\omega^3 \omega_1^3}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)(e^{\hbar\omega_1/kT} - 1)} d\omega, \quad (7.15)$$

$$A_2 = \left| \sum_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta} G_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta} \langle m' | \{\hat{I}_\alpha \hat{I}_\beta\} | m \rangle \{e_{p\gamma}, \lambda_\delta\} \{e_{p\epsilon}, \lambda_\eta\} \right|^2,$$

где  $\omega_1 = \omega_{mm'} + \omega$ , а черта сверху означает усреднение по направлениям распространения и поляризации фононов. Во входящий в (7.15) интеграл основной вклад вносят частоты  $\omega$ , близкие к предельной  $\omega_D \approx 10^{12} \div 10^{13}$  рад/сек. На этом фоне можно пренебречь ядерной резонансной частотой  $\omega_{mm'}$ , типичное значение которой  $10^7$  рад/сек. В результате этого получаем

$$W_{mm'}^{(2)} = \frac{9A_2 J_6}{(2\pi)^3 d^2 v^{10}}, \quad J_6 = \int_0^{\hbar\theta/\hbar} \frac{\omega^6 e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2} d\omega. \quad (7.16)$$

Приближенное вычисление интеграла  $J_6$  дает

$$J_6 = 720 \left( \frac{kT}{\hbar} \right)^7 \quad \text{при } T \ll \theta,$$

$$J_6 = \frac{1}{5} \left( \frac{k}{\hbar} \right)^7 \theta^5 T^2 \quad \text{при } T \gg \theta.$$

Таким образом, температурная зависимость вероятности релаксационного перехода  $W^{(2)}$ , по-существу, определяется соотношением между  $T$  и  $\theta$ . Вероятность  $W^{(2)}$  оказалась не зависящей от энергетического интервала между спиновыми уровнями и, следовательно, от магнитного поля. Причина этого состоит в том, что в комбинационном рассеянии участвуют не только резонансные фононы ( $\omega_{p_1} = \omega_{mm'}$ ), а все фононы, как это отчетливо видно из наличия в формуле (7.15) интеграла по спектру фононов.

Ориентационная зависимость вероятности  $W^2$  заключена в множителе  $A_2$ . Она значительно сложнее, чем при однофононных процессах.

Выше подробно рассматривались релаксационные процессы, связанные с фононами, так как они имеют много общего с процессами передачи акустической энергии спин-системе. Выявление наиболее быстрого однофононного механизма релаксации фактически означает определение наиболее сильного канала связи ядер со звуком. Некоторые качественные заключения такого рода можно сделать и по двухфононным процессам.

Однако релаксационные процессы отнюдь не исчерпываются фононными механизмами. Во многих случаях равновесие в ядерной спин-системе достигается путем обмена энергией с другими (не фононными) подсистемами. Роль таких подсистем могут играть спин-системы парамагнитных примесей, электроны проводимости в металлах и полупроводниках, вращательные колебания молекул в молекулярных кристаллах и т. д. Эти механизмы релаксации хорошо освещены в монографии Абрагама [14] и в обзоре Даса и Хана [2]. Некоторые из них будут рассматриваться в гл. IV в связи с проблемой влияния движения на форму линий ЯР.

## § 8. Форма резонансных линий. Метод моментов

Форма резонансной линии для переходов между спиновыми уровнями обусловлена не только свойствами этих уровней и окружения парамагнитной частицы, но также зависит от способа возбуждения резонансного перехода. Этот факт, следующий, вообще говоря, из теории ширины резонансных линий, не вызывал пристального внимания исследователей ядерного магнитного резонанса, поскольку в магнитном резонансе есть только один способ вызывать резонансные переходы — через взаимодействие переменного магнитного поля с магнитным моментом ядра.

В акустическом резонансе при взаимодействии ядер со звуком через квадрупольный момент появляется возможность вызвать два типа резонансных переходов с изменением магнитного квантового числа на 1 и 2. Поэтому сопоставление ширины резонансных линий ЯМР и ЯАР открывает возможность получать интересные сведения о взаимодействиях парамагнитных частиц в твердых телах, о дефектах решетки и т. д.

Точный расчет формы резонансных линий практически невыполним. В тех случаях, когда форма линии определяется двухчастичными взаимодействиями (диполь-дипольными, например), требовалось бы вычислить спектр системы большого числа взаимодействующих частиц. Если же форма линии обусловлена одночастичными взаимодействиями (разбросом локальных полей), то для точного ее воспроизведения необходимо по крайней мере знать

концентрацию и распределение по образцу всех типов дефектов (дислокации; вакансии, примесные атомы и т. д.) и создаваемых ими полей. Определение этих данных также является чрезвычайно трудной задачей. Поэтому во всех случаях приходится довольствоваться приближенным описанием формы резонансных линий, что, впрочем, соответствует потребностям эксперимента, который позволяет надежно измерять только некоторые наиболее важные параметры формы линии.

Наиболее распространенным методом теоретического исследования формы линий резонансного поглощения является развитый Ван-Флеком [15] метод моментов. Он применим для анализа вклада в ширину линий как одночастичных, так и двухчастичных взаимодействий, причем в последнем случае дает большой выигрыш, поскольку позволяет вместо решения задачи о спектре многих частиц проводить вычисление следов от спиновых операторов.

По определению,  $k$ -м моментом линии резонансного поглощения на частоте  $\nu_0$  является величина

$$M_k^a = \int_{-\infty}^{\infty} (\nu - \nu_0)^k g_a(\nu) d\nu, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} g_a(\nu) d\nu = 1, \quad (8.1)$$

где  $g_a(\nu)$  — нормированная форма линий для переходов, возбуждаемых взаимодействием  $\mathcal{H}_I^a$ . Знание всех моментов эквивалентно точному знанию формы линии. Обычно о форме судят по нескольким первым моментам, которые удается рассчитать.

Из определения (8.1) видно, что нечетные моменты симметричных линий равны нулю. Первый момент резонансной линии является сдвигом резонансной частоты. Поэтому, если первый момент отличен от нуля, все последующие моменты обычно вычисляются по отношению к  $\nu_0 + M_1$ , а не к  $\nu_0$ , как это записано в (8.1). Такие моменты называются центральными. Второй момент резонансной линии с точностью до множителя совпадает с квадратом  $(\nu_{1/2})^2$  ширины резонансной линии на полувысоте  $\nu_{1/2}$ .

Важным параметром формы линии является отношение  $\kappa$  ее четвертого момента к квадрату второго. Параметр формы  $\kappa$  гауссовых кривых равен 3. Если  $\kappa < 3$ , форма кривой отклоняется в сторону прямоугольной, при  $\kappa > 3$  форма линии отклоняется в сторону кривой Лоренца. Например, для кривой гауссовой формы

$$g_G(\nu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\delta} \exp\left\{-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{2\delta^2}\right\}$$

указанные выше параметры равны

$$M_1 = 0, \quad M_2 = \sigma^2, \quad M_4 = 3\sigma^4, \quad \nu_{1/2} = 2\sqrt{2\ln 2}\sigma, \quad \kappa = 3.$$



У кривых лоренцовой формы

$$g_L(v) = \frac{\Delta}{\pi} \frac{1}{(v - v_0)^2 + \Delta^2}$$

второй и высшие моменты расходятся, так как  $g_L(v)$  убывает недостаточно быстро. Для таких линий вводят параметр обрезания  $\alpha$ , принимая, что  $g(v) = 0$  при  $|v| > \alpha$ . В этом случае

$$M_1 = 0, \quad M_2 = \frac{2x\Delta}{\pi}, \quad M_4 = \frac{2x^3\Delta}{3\pi}, \quad v_{1/2} = \pi \sqrt{\frac{M_2^3}{3M_4}}, \quad x = \frac{\pi\alpha}{6\Delta}.$$

Следуя Ван-Флеку [20], получим рабочую формулу для вычисления второго момента резонансной линии. Пусть оператор  $\hat{\mathcal{H}}_0$  определяет спектр парамагнитной частицы, т. е. бесконечно узкие уровни энергии  $E_m^{(0)}$ . Примем, что взаимодействие  $\hat{\mathcal{H}}'$ , вызывающее уширение этих линий, значительно меньше  $\hat{\mathcal{H}}_0$  и, следовательно, уровни хорошо разделены. В первом приближении по  $\hat{\mathcal{H}}'$  вклад в положение уровней энергии дает только диагональная в  $\hat{\mathcal{H}}_0 =$  представлении часть  $\hat{\mathcal{H}}' : E_m^{(1)} = \mathcal{H}_{0mm} + \mathcal{H}_{mm}^{'}$ .

Выражение для второго момента может быть представлено в несколько иной форме:

$$M_2 = \sum_{m,n} (v_{mn} - v_{mn}^0)^2 W_{mn}^a = \frac{\sum_{mn} (v_{mn} - v_{mn}^0)^2 |\langle m | \hat{\mathcal{H}}_i^a | n \rangle|^2}{\sum_{mn} |\langle m | \hat{\mathcal{H}}_i^a | n \rangle|^2}, \quad (8.2)$$

где суммирование идет по всем уровням энергии гамильтониана

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}', \quad h\nu_{mn}^{(0)} = E_m^{(0)} - E_n^{(0)}, \quad h\nu_{mn} = E_m^{(1)} - E_n^{(1)} \text{ и}$$

$$W_{mn}^a = \frac{|\langle m | \hat{\mathcal{H}}_i^a | n \rangle|^2}{\sum_{mn} |\langle m | \hat{\mathcal{H}}_i^a | n \rangle|^2} - \text{нормированная вероятность перехода}$$

между уровнями  $m$  и  $n$  под влиянием взаимодействия  $\hat{\mathcal{H}}_i^a$ . В выражении (8.2) предполагается, что все спиновые уровни равнозаселены. Это справедливо при условии  $h\nu_{mn} \ll kT$ , которое в случае ядерного резонанса имеет место вплоть до температур порядка  $10^{-2} - 10^{-3}$  °K.

Формула (8.2) легко преобразуется к выражению

$$M_2^a = -Sp\{\hat{\mathcal{H}}', \hat{\mathcal{H}}_i^{a2}\}/h^2 Sp\{\hat{\mathcal{H}}_i^a\}^2, \quad (8.3)$$

для нахождения которого достаточно уметь вычислять только следы от спиновых операторов. (Действительно, в  $\hat{\mathcal{H}}_0$ -представле-

нии имеем

$$\begin{aligned}
 -Sp\{[\hat{\mathcal{H}}', \hat{\mathcal{H}}_i^a]^2\} &= \sum_{mn} \langle m | (\hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}_0) \hat{\mathcal{H}}_i^a - \hat{\mathcal{H}}_i^a (\hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}_0) | n \rangle \times \\
 &\times \langle n | (\hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}_0) \hat{\mathcal{H}}_i^a - \hat{\mathcal{H}}_i^a (\hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}_0) | m \rangle = \\
 &= \sum_{mn} \{ [\langle m | \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}_0 | m \rangle - \langle n | \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}_0 | n \rangle]^2 \langle m | \hat{\mathcal{H}}_i^a | n \rangle \langle n | \hat{\mathcal{H}}_i^a | m \rangle \} = \\
 &= h^2 \sum_{mn} (v_{mn} - v_{mn}^0)^2 |\langle m | \hat{\mathcal{H}}_i^a | n \rangle|^2, \\
 Sp\{\hat{\mathcal{H}}_i^a\}^2 &= \sum_{mn} \langle m | \hat{\mathcal{H}}_i^a | n \rangle \langle n | \hat{\mathcal{H}}_i^a | m \rangle = \sum_{nm} |\langle m | \hat{\mathcal{H}}_i^a | n \rangle|^2,
 \end{aligned}$$

что доказывает тождество (8.2) и (8.3)).

Сходным образом для четвертого момента получается формула [15]

$$M_4^a = Sp\{[\hat{\mathcal{H}}', [\hat{\mathcal{H}}', \hat{\mathcal{H}}_i^a]]\}/h^4 Sp\{\hat{\mathcal{H}}_i^a\}^2. \quad (8.3a)$$

В Приложении В в качестве иллюстрации расчетов по формулам (8.3) и (8.3a) проведено подробное вычисление второго момента линии ЯАР поглощения, обусловленного изотропным обменным взаимодействием ядер  $\sum_{k < j} A^{jk} (\hat{I}^k \hat{I}^j)$  для случая, когда в ядерном спектре Зеемана звуком возбуждаются резонансные переходы с изменением магнитного квантового числа на  $\pm 2$ .

Выше уже отмечалось, что расчеты методом моментов проводятся с диагональной в  $\hat{\mathcal{H}}_0$ -представлении частью  $\hat{\mathcal{H}}'$ . Если  $\hat{\mathcal{H}}_0$  — оператор зеемановской энергии, то диагональной частью диполь-дипольных взаимодействий является один член суммы (4.11), соответствующий  $q = 0$ , а изотропные обменные взаимодействия ядер  $\sum_{j > k} A^{jk} (\hat{I}^j \hat{I}^k)$  целиком диагональны<sup>1</sup>. Если же спектр не

зееманов, то выражение диагональной части  $\hat{\mathcal{H}}'$  становится сложным и требует применения особых приемов (например, техники проективных операторов Прайса и Стивенса [16].)

В тех случаях, когда оператор спин-фононной связи пропорционален первой степени спиновых операторов (4.14), никакого отличия в моментах линий ЯМР и ЯАР не существует. Поэтому под моментами линий ЯАР ниже будут подразумеваться моменты резонансных линий для переходов, определяемых спин-фононным оператором, билинейным по компонентам спина.

Расчеты формы линий ЯАР, уширенных спин-спиновыми взаимодействиями, были проведены Колосковой и Копвиллемом [17, 18]

<sup>1</sup> Речь идет о взаимодействии ядер одного сорта.

и Лоудоном [19]. В качестве источника уширения линий они брали оператор

$$\hat{\mathcal{H}}' = \sum_{k < j} [C_{kj}(\hat{I}_+^k \hat{I}_-^j + \hat{I}_-^k \hat{I}_+^j) + D_{kj} \hat{I}_z^k \hat{I}_z^j] \equiv \sum_{k < j} \sum_{\alpha, \beta = x, y, z} \mathcal{P}_{\alpha\beta}^{kj} \hat{I}_\alpha^k \hat{I}_\beta^j. \quad (8.4)$$

Если спин-спиновые взаимодействия только из диполь-дипольных (4.11) и изотропных обменных взаимодействий ядер (2.10), то константы  $C_{kj}$ ,  $D_{kj}$ , и  $P_{\alpha\beta}^{kj}$  оказываются равными

$$\begin{aligned} C_{jk} &= -1/4 \gamma_\alpha^2 \hbar^2 r_{jk}^{-3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}) + 1/2 A_{jk}, \\ D_{jk} &= \gamma_\alpha^2 \hbar^2 r_{jk}^{-3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}) + A_{jk}, \\ \mathcal{P}_{\alpha\beta}^{jk} &= \gamma_\alpha^2 \hbar^2 r_{jk}^{-3} (\delta_{jk} - 3r_{jk, \alpha} r_{jk, \beta} / r_{jk}^2) + A_{jk}. \end{aligned} \quad (8.4a)$$

Приводим результаты расчетов вторых моментов линий ЯАР, уширенных спин-спиновыми взаимодействиями.

#### А. Э к в и д и с т а н т н ы й   с п е к т р   с п и н - с и с т е м ы

В работах [17—19] получены следующие выражения для вторых моментов. Линия ЯМР

$$M_2 = \frac{3}{4(2\pi)^2} \gamma_\alpha^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_{j=1}^N r_{jk}^{-6} (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1)^2. \quad (8.5)$$

Линия ЯАР, переходы  $\Delta m = \pm 1$

$$M_2 = 1/3 I(I+1) \sum_{j=1}^N [20 C_{jk}^2 + D_{jk}^2] \frac{1}{\hbar^2}. \quad (8.6)$$

Линия ЯАР, переходы  $\Delta m = \pm 2$

$$M_2 = 4/3 I(I+1) \sum_{j=1}^N [2C_{jk}^2 + D_{jk}^2] \frac{1}{\hbar^2}. \quad (8.7)$$

В работе [19] получены также выражения для четвертых моментов линии ЯАР.

Из приведенных результатов можно сделать ряд интересных выводов. Во-первых, изотропные обменные взаимодействия уширяют линии ЯАР (вносят вклад во вторые моменты). С другой стороны теоретически и экспериментально установлен факт сужения линий магнитного резонанса под влиянием обменных взаимодействий [20]. Это различие делает перспективным исследование обменных взаимодействий методами ЯАР.

Во-вторых, выражения (8.5) — (8.7) показывают, что если источником уширения линий являются магнитные диполь-дипольные взаимодействия, то вторые моменты линий ЯАР (переходы  $\Delta m = \pm 1$ ) и ЯМР совпадают, а второй момент линий ЯАР с переходами  $\Delta m = \pm 2$  в два раза больше. Это обстоятельство используется при анализе величин вкладов, вносимых различными взаимодействиями в эмпирические ширины линий.

Наконец, в-третьих, из вычислений, проведенных в работе [19], видно, что при рассмотренных источниках уширений форма резонансных линий близка к гауссовой с отклонениями в сторону прямоугольной. Например, для линии ЯАР с переходами  $\Delta m = \pm 1$  в кристалле с простой кубической решеткой, который помещен в постоянное магнитное поле, параллельное направлению [100], параметр  $\kappa$  равен

$$\kappa = 3 \left\{ 1 - 0,348 - \frac{0,034}{I(I+1)} \right\} < 3,$$

если источником уширения являются магнитные диполь-дипольные взаимодействия, и

$$\kappa = 3 \left\{ 1 - 0,390 - \frac{0,095}{I(I+1)} \right\} < 3,$$

если источником уширения являются изотропные обменные взаимодействия между ближайшими соседями.

Вторые моменты типа (8.5) — (8.7) для линий, уширенных спин-спиновым квадруполь-квадрупольным взаимодействием ядер, рассчитаны в работе [21].

## Б. Спин-системы с неэквидистантным спектром

В этом случае резонансные переходы возбуждаются только между определенной парой уровней, причем форма (моменты) каждой такой линии, вообще говоря, отличается от формы линии на другом переходе, но не зависит от вида переменного поля, вызывающего переходы.

Расчеты вторых моментов для неэквидистантных спектров, уровням энергии которых  $E_m$  соответствуют спиновые состояния  $\chi_m$  с определенным  $m$ , были выполнены Колосковой [22]. Для более сложных спектров, где собственные функции уровней энергии являются комбинациями спиновых функций  $\chi_m$  с различными  $m$ , расчеты не проводились. В рассмотренном Колосковой [22] случае второй момент линии ЯАР с переходами  $\Delta m = \pm 1$  всегда совпадает со вторым моментом линии ЯМР для этих же уровней. Для резонансных переходов между уровнями  $E_m$  и  $E_{m-1}$

он равен

$$M_1 = h^{-2} \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{I(I+1)}{3} (\mathcal{P}_{zz}^{jk})^2 + \frac{m(m+1) - I(I+1)}{2(2I+1)} \mathcal{P}_{zz}^{jk} (\mathcal{P}_{xx}^{jk} + \mathcal{P}_{yy}^{jk}) + \right. \\ \left. + [2\{I(I+1) - m(m+1)\}^2 + \{I(I+1) - m(m-1)\}^2 + \{I(I+1) - (m-1)(m-2)\}^2] \frac{(\mathcal{P}_{xx}^{jk} + \mathcal{P}_{yy}^{jk})^2}{16(2I+1)} \right\}. \quad (8.8)$$

Второй момент линии ЯАР для перехода  $E_m \leftrightarrow E_{m-2}$  равен

$$M_2 = h^{-2} \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{4}{3} I(I+1) (\mathcal{P}_{zz}^{jk})^2 + [4(m+1)^2 + \{I(I+1) - m \times \right. \\ \left. \times (m-1)\}^2 + \{I(I+1) - (m+2)(m+3)\}^2] \frac{(\mathcal{P}_{xx}^{jk} + \mathcal{P}_{yy}^{jk})^2}{16(2I+1)} \right\} \quad (8.9)$$

(в качестве причины уширения рассматривались спин-спиновые взаимодействия в форме (8.4)).

Исследование ширины линий ЯМР показало, что во многих случаях ширина определяется не двухчастичными спин-спиновыми взаимодействиями, а флуктуациями локальных электрических полей около ядер. Гамильтониан взаимодействия, уширяющего резонансные линии в этом случае, имеет вид (см. § 5).

$$(\mathcal{H}_j') = \frac{1}{2} \mathcal{A} [3\hat{I}_z^2 - I(I+1)] V_{zz}^j, \quad (8.10)$$

$$V_{zz}^j = \sum_{\gamma\delta} S_{zz\gamma\delta} E_{\gamma\delta}^j,$$

где  $E_{\gamma\delta}^j$  — тензор деформации, производимых дефектами решетки около ядра  $j$ .

Результаты расчетов [18, 22] вторых моментов резонансных линий, уширенных взаимодействием (8.10), могут быть представлены в виде

$$M_2 = \frac{9}{4} \mathcal{A}^2 h^{-2} f(I) \overline{V}_{zz}^j, \quad \overline{V}_{zz}^j = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N V_{zz}^j, \quad (8.11)$$

где  $f(I) = \frac{1}{5} [4I(I+1) - 3]$  для ЯМР на эквидистантных уровнях,

$f(I) = \frac{1}{7} [12I(I+1) + 17]$  для ЯАР ( $\Delta m = \pm 1$ ) на эквидистантных уровнях,

$f(I) = \frac{16}{7} [I(I+1) - 2]$  для ЯАР ( $\Delta m = \pm 2$ ) на эквидистантных уровнях,

$f(I) = |m_1^2 - m_2^2|$  для резонанса на неэквидистантных уровнях с магнитными квантовыми числами  $m_1$  и  $m_2$ . В выражении (8.11) не конкретизирован вид дефектов решетки. Исследование влияния однородных деформаций и дислокаций на форму линий акустического и магнитного резонанса было выполнено в работах [23, 24].

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Н. С о h e n, F. R e i f. Solid State Physics, v. 5. N. Y., Acad Press, 1957, p. 322.
2. T. R. D a s, E. L. H a h n. Solid State Physics, Suppl. 1, Acad. Press. New York, 1958.
3. А. Р. К е с с е л ь. ЖЭТФ, 36, 1451, 1959.
4. W. J. D o b r o v. Phys. Rev., 134, N 3A, 734, 1964.
5. D. F. B o l e f, M. M e n e s. Phys. Rev., 114, 1441, 1959
6. M. M e n e s, D. J. B o l e f. Phys. Rev., 109, 218, 1958; J. Phys. Chem. Solids, 19, 79, 1961.
7. E. F. T a y l o r, N. B l o m b e r g e n. Phys. Rev., 113, 431, 1959.
8. Л. Д. Л а н д а у, Л. Л и в ш и ц. Квантовая механика. ОГИЗ, 1948, гл. VI.
9. С. Б. Г р и г о р ь е в, А. М. С а з о н о в, Н. В. Т р а в и н. Радиофизика, 10, 209, 1967.
10. R. D. M a t t u c k, M. W. P. S t r a n d b e r g. Phys. Rev., 113, 431, 1959.
11. С. А. А л ь т ш у л е р. ЖЭТФ, 28, 38, 1955.
12. P. L. D o n o h o. Phys., Rev., 133, A1080, 1963.
13. С. А. А л ь т ш у л е р, Б. М. К о з ы р е в. Электронный парамагнитный резонанс. Физматгиз, 1961, гл. V.
14. А. А б р а г а м. Ядерный магнетизм. ИЛ 1963, гл. VIII—X.
15. D. I. V a n V l e e k. Phys. Rev., 73, 1249, 1948; 74, 1168, 1948.
16. M. H. L. P r u s e, K. W. H. S t e v e n s. Proc. Phys. Soc., A63, 36, 1950.
17. Г. Н. К о л о с к о в а, У. Х. К о п в и л л е м. ЖЭТФ, 38, 1351, 1960.
18. Н. Г. К о л о с к о в а, У. Х. К о п в и л л е м, ФТТ, 4, 697, 1962.
19. R. L o u d o n. Phys. Rev., 119, 919, 1960.
20. R. K u b o, K. T o m i t a. J. Phys. Soc. Japan, 9, 888, 1954.
21. Н. Г. К о л о с к о в а. ФММ, 15, 137, 1963.
22. Н. Г. К о л о с к о в а. Дисс., КГУ, 1963.
23. Н. Г. К о л о с к о в а. ФТТ, 5, 61, 1963.
24. Н. Г. К о л о с к о в а. ФТТ, 4, 3129, 1962.
25. H. A. K r a m e r s. Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 33, 959, 1930.

## АКУСТИЧЕСКОЕ НАСЫЩЕНИЕ ЯДЕРНЫХ СПИН-СИСТЕМ

### § 9. Насыщение ультразвуком эквидистантных спиновых уровней

Наиболее распространенной методикой экспериментального исследования ЯАР является метод насыщения. В такого рода опытах в образце возбуждаются интенсивные акустические колебания резонансной частоты, которые вызывают отклонения от равновесия в распределении ядер по спиновым уровням энергии. Это отклонение затем измеряется стационарными или импульсными методами магнитного резонанса. Задачей теории является установление связи величин, характеризующих насыщение, с изучаемыми параметрами вещества.

Традиционный способ рассмотрения насыщения ядерного (и электронного) резонанса состоит в составлении и решении уравнений баланса для заселенностей  $N_m$  спиновых уровней. Изменение заселенностей уровней спин-системы описывается уравнением

$$\frac{dN_m}{dt} = \sum_n [(W_{nm} + P_{nm}) N_n - (W_{mn} + P_{mn}) N_m], \quad (9.1)$$

где  $W_{mn}$  и  $P_{mn}$  — вероятности перехода одного спина в единицу времени между уровнями энергии  $E_m$  и  $E_n$  под влиянием релаксационных процессов и внешнего переменного поля соответственно;  $\sum_m N_m = N$ , где  $N$  — полное число спинов.

В отсутствие внешнего переменного воздействия ( $P_{mn} = 0$ ) в спин-системе устанавливается термодинамическое равновесие, при котором заселенности уровней ( $N_m^0$ ) постоянны и подчинены статистике Больцмана. Уравнение баланса (9.1) для этих условий дает

$$W_{mn}/W_{nm} = N_n^0/N_m^0 = e^{\Delta_{mn}}, \quad (9.2)$$

где  $\Delta_{mn} = (E_m - E_n) / kT$  и  $T$  — температура решетки.

Рассчитанные в § 7 вероятности однофононных процессов удовлетворяют условию (9.2). О связи с условием (9.2) полученных в § 7 вероятностей двухфононных процессов нельзя ничего сказать, поскольку при их вычислении были сделаны приближения, соответствующие  $\Delta_{mn} = 0$ . Однако из весьма общих соображений следует, что условие (9.2) всегда выполняется [1].

Напротив, вероятность индуцированного перехода под влиянием некантованного (классического) поля<sup>1</sup> не зависит от направления перехода

$$P_{mn} = P_{nm}. \quad (9.3)$$

Если спиновые уровни энергии эквидистантны, то резонансное внешнее периодическое возмущение вызывает переходы между всеми парами уровней с подходящими правилами отбора. Если же уровни неэквидистантны, то внешнее переменное поле возбуждает переходы только между одной парой уровней, для которой выполняется условие резонанса. Решение уравнения баланса существенным образом зависит как от спектра спин-системы, так и от свойств возбуждающего переходы внешнего переменного поля.

Уже интерпретация первого экспериментального исследования ЯАР [2] потребовала найти решение уравнений баланса для акустического насыщения уровней чисто квадрупольного резонанса спина  $3/2$  в аксиальном электрическом поле решетки. При описании последующих экспериментов были получены решения уравнений баланса для насыщения ультразвуком удвоенной частоты Лармора уровней Зеемана ядер со спином  $3/2$  [3, 4] и  $5/2$  [5]. Проведено также теоретическое исследование влияния ультразвукового ( $\Delta m = \pm 2$ ) насыщения на отдельные пары уровней спектра Зеемана спинов  $3/2$ ,  $5/2$ ,  $7/2$  и  $9/2$  [6], которое показало, что разность заселенностей отдельных пар уровней может при насыщении не только уменьшаться, но и возрастать, хотя суммарный эффект от всех уровней неизменно приводит к падению величины сигнала.

При расчетах акустического насыщения уровней Зеемана спина  $3/2$  Абрагамом и Проктором [7] был использован изящный прием учета релаксационных членов, позволивший впоследствии Авербуху и Проктору [8] получить выражения для насыщения ультразвуком ( $\Delta m = \pm 2$ ) уровней Зеемана произвольного спина  $I$ . Аналогичные расчеты были проведены Григорьевым и Са-

<sup>1</sup> Из оценок, произведенных в § 7, видно, что при интенсивностях звука, обычно используемых в ЯР, число фононов  $n_\omega$  в образцах чрезвычайно велико по сравнению с единицей. Поэтому квантование фононного потока, благодаря которому соотношение (9.3) заменяется на  $P_{mn}/P_{nm} = (n_\omega + 1)/n_\omega$ , не дает существенных отличий от классического рассмотрения. Так как число тепловых фононов, определяемых выражением (7.3), при  $\hbar\omega/kT \sim 1$  становится сравнимым с единицей, то в теории релаксации обычно используется квантовомеханическое описание колебаний.



зоновым [9], включившими в рассмотрение одновременно с ультразвуком ( $\Delta m = \pm 2$ ) действие резонансного переменного магнитного поля.

Не представляет труда включить в эту схему и ультразвуковые переходы с  $\Delta m = \pm 1$ . Для этого рассмотрим помещенный в постоянное магнитное поле  $H_0$  кубический кристалл, содержащий ядра со спином  $I > 1/2$ . Пусть на кристалл одновременно действует переменное магнитное поле  $H_x = 2H_0 \cos \omega_m t$  резонансной частоты  $\omega_m = \omega_0 = \gamma_\pi H_0$  и акустические колебания двух частот  $\omega_a \approx \omega_0$  и  $\omega_a' = 2\omega_0$ . Вероятность резонансных переходов между уровнями  $m$  и  $m'$  под действием переменного магнитного поля равна (6.10)

$$P_{mm'}^M = B |\langle m | \hat{I}_\pm | m' \rangle|^2, \quad (9.4)$$

де

$$B = \frac{1}{4} (\gamma_\pi H_1 \sin \theta)^2 g_M(v).$$

Аналогичная вероятность для ультразвука, вызывающего переходы  $\Delta m = q$ , равна

$$P_{m,m'}^A = C_q |\langle m | \hat{Q}^q | m - q \rangle|^2 \delta_{m', m-q}, \quad (9.5)$$

где

$$\hat{Q}^{\pm 1} = \hat{I}_\pm \hat{I}_z + \hat{I}_z \hat{I}_\pm, \quad \hat{Q}^{\pm 2} = \hat{I}_\pm^2.$$

Например, для продольных акустических колебаний, распространяющихся вдоль оси симметрии четвертого порядка кубического кристалла, константами  $C_q$  являются величины (см. (6.4))

$$C_q = C_{-q} = \frac{9}{256} \left( \frac{AS_{11}E_0}{\hbar} \right)^2 \sin^2 |q| \left( \frac{2\theta}{|q|} \right) g_{|q|}(v).$$

Уравнение баланса, описывающее изменение заселенности  $N_m$  зеемановского уровня, соответствующего  $I_z = m$ , может быть представлено в форме

$$\begin{aligned} \frac{dN_m}{dt} = & - \sum_{m'} \left\{ B \sum_{\beta=\pm 1} |\langle m | \hat{I}_\beta | m' \rangle|^2 + \right. \\ & + \sum_{q=\pm 1, \pm 2} C_q |\langle m | \hat{Q}^q | m' \rangle|^2 \delta_{m', m-q} \Big\} (N_m - N_{m'}) + \\ & + F_m(N_m) + G_m(N_m). \end{aligned} \quad (9.6)$$

Члены  $F_m(N_m)$  и  $G_m(N_m)$  представляют вклад спин-решеточной релаксации и спин-спиновых взаимодействий в скорость изменения заселенностей. Конкретные выражения для них не потребуются, так как их вклад может быть оценен при помощи следующих общих соображений [7].

Спин-система находится в равновесии, если заселенность ее уровней  $E_m$  соответствует распределению Больцмана

$$N_m = NC \exp \{ - E_m / k T_s \}, \quad C^{-1} = \sum_m \exp \{ - E_m / k T_s \}, \quad (9.7)$$

а намагниченность в постоянном магнитном поле подчиняется закону Кюри

$$M_z = \chi_0 H_0, \quad \chi_0 = \hbar^2 \gamma_n^2 I(I+1) N / 3k T_s. \quad (9.7a)$$

Параметр  $T_s$  называется спиновой температурой. Вообще говоря, спин-система может при этом не быть в равновесии с решеткой, а спиновая температура не совпадать с температурой решетки  $T$ .

Для спина  $1/2$ , обладающего только двумя уровнями энергии, можно определить спиновую температуру  $T_s$  при любом мгновенном значении заселенностей:

$$T_s = (E_{-1/2} - E_{1/2}) / k \ln \{ N_{1/2} / N_{-1/2} \}. \quad (9.8)$$

Если число уровней превышает 2, то выведенную из равновесия переменными внешними полями спин-систему в общем случае невозможно охарактеризовать единой температурой  $T_s$ . Каждой паре спиновых уровней может соответствовать своя температура  $T_s$ , определяемая формулой типа (9.8).

Исследование эквидистантных ядерных спин-систем показало (важный эксперимент был осуществлен при помощи техники резонансного акустического поглощения [7], см. § 33), что в выведенной из равновесия спин-системе устанавливается единая спиновая температура  $T_s$  в течение некоторого, характерного для данной спин-системы времени  $T_2$ , называемого временем спин-спиновой релаксации. Это осуществляется за счет тех членов спин-спиновых взаимодействий, которые пропорциональны операторам  $I_{\pm}^j I_{\pm}^k$ , соответствующим одновременному переходу спина  $j$  с уровня  $m$  на уровень  $m \pm 1$  и спина  $k$  с уровня  $m'$  на  $m' \mp 1$ ; энергия спин-системы при этом не меняется. Время спин-спиновой релаксации связано простым соотношением со вторым моментом  $M_2$ , обусловленным взаимодействиями, приводящими к установлению единой спиновой температуры,

$$T_2 = \varepsilon M_2^{-1/2},$$

где  $\varepsilon$  — численная величина порядка единицы.

Процессы спин-решеточной релаксации приводят к установлению равновесного распределения заселенностей спиновых уровней (9.7), соответствующего температуре решетки  $T_s = T$ . Эти процессы осуществляются путем переходов отдельных ядер с одного спинового уровня энергии на другой, при этом избыток или

недостаток энергии компенсируется решеткой. Время установления такого равновесия  $T_1$  называется временем спин-решеточной релаксации.

Если спин-система может быть охарактеризована спиновой температурой  $T_s (\neq T)$ , то процессы спин-решеточной релаксации направлены на приближение  $T_s$  и  $M_z$  к  $T$  и  $M_0$ , причем последнее происходит по закону

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1}, \quad (9.9)$$

где  $M_0 = \chi_0 H_0$  — равновесное при температуре  $T$  значение намагниченности в постоянном магнитном поле  $H_0$ . Такая ситуация очень часто реализуется в твердых телах, где, как правило, время  $T_2$  оказывается в 10—1000 раз короче  $T_1$ , и поэтому спиновая температура устанавливается значительно быстрее, чем равновесие с решеткой.

Пусть в рассматриваемом образце  $T_1 \gg T_2$ . Если интересоваться изменениями в спин-системе за интервалы времени порядка  $T_1$ , то можно предположить, что в каждый момент времени спин-система описывается некоторой спиновой температурой  $T_s$ , т. е.

$$N_m = NC \exp \{ -m \hbar \omega_0 / k T_s \} \approx \frac{1}{2I+1} \left[ N - \frac{m^3 M_z}{\gamma \hbar I(I+1)} \right], \quad (9.10)$$

где  $m$  — магнитное квантовое число,  $\omega_0 = \gamma H_0$  — частота Лармора,  $M_z = \hbar^2 \gamma^2 I(I+1) N H_0 / 3k T_s$  — равновесное значение ядерной намагниченности при температуре  $T_s$  в постоянном поле  $H_0$ . Квадраты матричных элементов операторов  $\hat{I}_\pm$  и  $\hat{Q}^q$  можно представить в другой форме:

$$\begin{aligned} |\langle m+1 | \hat{I}_+ | m \rangle|^2 &= \langle m+1 | \hat{I}_+ | m \rangle \langle m+1 | \hat{I}_+ | m \rangle^* = \\ &= \langle m | \hat{I}_- | m+1 \rangle \langle m+1 | \hat{I}_+ | m \rangle = \langle m | \hat{I}_- \hat{I}_+ | m \rangle, \end{aligned} \quad (9.11)$$

$$|\langle m-1 | \hat{I}_- | m \rangle|^2 = \langle m | \hat{I}_+ \hat{I}_- | m \rangle,$$

$$|\langle m+q | \hat{Q}^q | m \rangle|^2 = \langle m | \hat{Q}^{-q} \hat{Q}^q | m \rangle.$$

Подставим (9.10) и (9.11) в (9.6):

$$\begin{aligned} \frac{dN_m}{dt} &= -\frac{3M_z}{\gamma \hbar I(I+1)(2I+1)} \{ B \langle m | [\hat{I}_+, \hat{I}_-] | m \rangle + \\ &+ C_1 \langle m | [\hat{Q}^1 \hat{Q}^{-1}] | m \rangle + 2C_2 \langle m | [\hat{Q}^2, \hat{Q}^{-2}] | m \rangle \} + \\ &+ F_m(N_m) + G_m(N_m). \end{aligned} \quad (9.12)$$

После умножения (9.12) на  $\gamma \hbar m = \gamma \hbar \langle m | \hat{I}_z | m \rangle$  и суммирования

по  $m$  получается

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \sum_m \gamma_{\pi} \hbar \langle m | \hat{I}_z | m \rangle N_m = \frac{dM_z}{dt} = \gamma_{\pi} \hbar \sum_m m [F_m(N_m) + G_m(N_m)] - \\ - \frac{3M_z}{I(I+1)(2I+1)} \{ BSp\{\hat{I}_z[\hat{I}_+, \hat{I}_-]\} + C_1 Sp\{\hat{I}_z[\hat{Q}^1, \hat{Q}^{-1}]\} + \\ + 2C_2 Sp\{\hat{I}_z[\hat{Q}^2, \hat{Q}^{-2}]\} \}. \end{aligned}$$

Выше уже отмечалось, что спин-спиновые взаимодействия, приводящие к установлению спиновой температуры, не изменяют энергии. Пользуясь этими соображениями, после вычисления следов от спиновых операторов получаем следующее выражение для изменения ядерной намагниченности в присутствии переменного магнитного поля и акустических колебаний:

$$\begin{aligned} \frac{dM_z}{dt} = - \frac{M_z - M_0}{T_1} - M_z \left[ 2B + \frac{2}{5} (C_1 + 4C_2)(4I^2 + 4I - 3) \right] = \\ = - \frac{M_z - M_0}{T_1} - M_z \left[ \frac{P^M}{I} + \frac{(2I+3)P_1^A}{I(2I-1)} + \frac{2}{5} (2 + 3/I) P_2^A \right], \end{aligned} \quad (9.13)$$

где  $P^M$  — вероятность перехода под действием переменного магнитного поля между уровнями  $I$  и  $I-1$ ,  $P_q^A$  — вероятность перехода под действием акустических колебаний между уровнями  $I$  и  $I-q$ .

Решение уравнения (9.13) для стационарного режима  $dM_z/dt = 0$  дает типичное для теории насыщения выражение

$$M_z = \frac{M_0}{1 + T_1 P}, \quad (9.14)$$

где роль вероятности индуцированного перехода играет величина

$$P = \frac{P^M}{I} + \frac{(2I+3)}{I(2I-1)} P_1^A + \frac{2}{5} \left( 2 + \frac{3}{I} \right) P_2^A. \quad (9.15)$$

Таким образом, все три вероятности перехода дают аддитивный вклад в насыщение.

В тех случаях, когда в образце возбуждаются стоячие акустические колебания (направление которых выберем за ось  $x$ ), вероятность акустических переходов  $P_A$  для ядер, имеющих координату  $x$ , окажется пропорциональной  $\sin^2 \frac{2\pi}{\lambda} x$ , где  $\lambda$  — длина акустической волны. Поэтому формула (9.14), справедливая для бегущих волн или для участков образца с  $\Delta x \ll \lambda$ , должна

быть усреднена по объему образца

$$M_z = M_0 \frac{1}{l} \int_0^l \frac{dx_1}{1 + P_0 T_1 \sin^2 \left( \frac{2\pi x}{\lambda} \right)} = \frac{M_0}{\sqrt{1 + T_1 P_0}}, \quad (9.14a)$$

где  $l$ , равная  $n \lambda / 2$  (условие стоячих волн), — длина образца в направлении распространения звука,  $P_0 = P^A \sin^2(2\pi x / \lambda)$ . Ради простоты при получении (9.14a) предполагалось, что  $P^M = 0$ .

Величина  $M_z$  является одной из самых важных характеристик спин-системы. Например, разность заселенностей произвольной пары спиновых уровней, согласно (9.10), пропорциональна  $M_z$ :

$$N_m - N_{m'} = (m' - m) \frac{3}{\gamma_R \hbar I(I+1)(2I+1)} M_z.$$

Энергия внешнего переменного поля, поглощенная спин-системой в единицу времени, также выражается через

$$\mathcal{P} = \sum_{mm'} \hbar \omega_{mm'} P_{mm'} (N_m - N_{m'}) = \text{const } M_z. \quad (9.16)$$

В присутствии резонансных внешних полей  $M_z$  всегда меньше  $M_0$ . С ростом интенсивности переменных полей увеличивается вероятность перехода  $P$ , а намагниченность  $M_z$  и вместе с ней разность заселенностей и мощность  $\mathcal{P}$  стремятся к нулю.

Это явление и было названо насыщением. Оно становится заметным, когда  $P T_1 \geq 1$ , т. е. когда вероятности индуцированных переходов  $P$  больше вероятностей релаксационных переходов  $1/T_1$ , в результате чего в спин-системе не успевает установиться равновесие, так что поглощение уменьшается.

После прекращения действия переменных полей  $M_z(t)$  возвращается к своему равновесному значению  $M_0$  под влиянием спин-решеточных взаимодействий. Закон восстановления равновесия дается решением уравнения (9.13) при равных нулю параметрах  $P^M$ ,  $P_1^A$  и  $P^A$ :

$$M_z(t) = M_0 + [M_z(t_0) - M_0] e^{-\frac{t-t_0}{T_1}}, \quad (9.17)$$

где  $t_0$  — начало процесса восстановления равновесия.

## § 10. Насыщение ультразвуком неэквидистантных спиновых уровней

В тех случаях, когда уровни неэквидистантны, поведение спин-системы при насыщении не может быть адекватно отображено поведением одного какого-нибудь параметра (например,  $I_z$ ).

В этих случаях необходимо рассматривать заселенность каждого уровня в отдельности. Естественно, что это приводит к громоздким результатам, сложность которых быстро возрастает с увеличением числа уровней (спина). При этом каждая система уровней требует отдельного рассмотрения.

Для примера рассмотрим насыщение уровней энергии ядер со спином  $3/2$ , расположенных в аксиально-симметричном электрическом поле решетки кристалла и во внешнем постоянном магнитном поле  $H_0$ . В главных осях кристаллического поля  $X, Y, Z$  энергия квадрупольного взаимодействия в этом случае определяется выражением (3.4), а полная спиновая энергия равна

$$\hat{\mathcal{H}} = -\gamma_{\text{я}} \hbar \hat{I} H_0 + \frac{\hbar \omega_Q}{6} [3\hat{I}_z^2 - I(I+1)]. \quad (10.1)$$

где  $\omega_Q = 3e^2qQ/2I(2I-1)\hbar$ .

Предположим, что энергия Зеемана значительно превосходит квадрупольную энергию. Для нахождения уровней гамильтониана (10.1) в этом случае удобно перейти к системе координат  $x, y, z$ , ось  $z$  которой параллельна магнитному полю, а ось  $y$  совпадает с направлением  $Y$ . Оператор  $\hat{I}_z$  в новой системе координат равен

$$\hat{I}_z = \hat{I}_z \cos \theta + \hat{I}_x \sin \theta_z,$$

где  $\theta$  — угол между осями  $Z$  и  $z$ , а гамильтониан приобретает форму

$$\hat{\mathcal{H}} = -\hbar \omega_0 \hat{I}_z + \frac{1}{6} \left[ \left( \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) (3\hat{I}_z^2 - I(I+1)) + \right. \\ \left. + \frac{3}{4} \sin^2 \theta (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) + \frac{4}{3} \sin \theta \cos \theta (\hat{I}_z \hat{I}_x + \hat{I}_x \hat{I}_z) \right] \hbar \omega_Q.$$

Рассматривая квадрупольную энергию как возмущение, с точностью до второго порядка можно получить [10—12] следующее выражение для интервалов между спиновыми уровнями энергии:

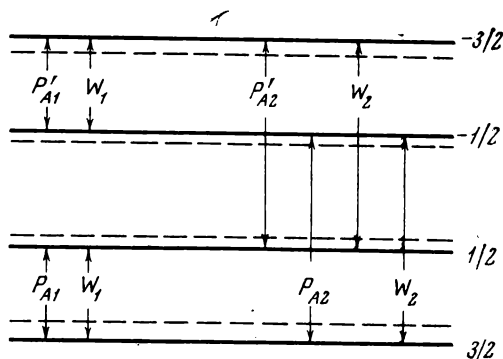
$$\omega_{-3/2, -1/2} = \omega_0 + \omega_Q \left[ \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right] + \frac{3}{2} \frac{\omega_Q^2}{\omega_0} \sin^2 \theta \cos^2 \theta, \\ \omega_{-1/2, 1/2} = \omega_0 - \frac{3\omega_Q^2}{2\omega_0} \left( \sin^2 \theta \cos^2 \theta - \frac{1}{8} \sin^4 \theta \right), \quad (10.2) \\ \omega_{1/2, 3/2} = \omega_0 - \omega_Q \left( \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) + \frac{3}{2} \frac{\omega_Q^2}{\omega_0} \sin^2 \theta \cos^2 \theta,$$

где

$$\omega_{mn} = (E_m - E_n) \hbar^{-1}.$$

Таким образом, рассматриваемая спин-система имеет три различные резонансные частоты для переходов с изменением магнит-

Рис. 3. Вероятности переходов между уровнями Зеемана спина  $3/2$ , смещенных слабым квадрупольным взаимодействием. Штриховые линии — положение несмещенных уровней;  $P_{A_1}$  и  $P_{A_2}$  — вероятности индуцированных звуком переходов  $\Delta m = \pm 1$  и  $\Delta m = \pm 2$ ;  $W_1 \exp\{\Delta \pm 1/2; \pm 1/2\}$  и  $W_2 \exp\{\Delta \pm 1/2; \pm 1/2\}$  — вероятности релаксационных переходов  $\Delta m = \pm 1$  и  $\Delta m = \pm 2$ . В обоих случаях предполагается квадрупольный механизм связи с колебаниями решетки



ного квантового числа на единицу. Линия ЯМР, например, в этом случае расщепится на три линии — центральную, резонансная частота которой  $\omega_{-1/2, 1/2}$  только величинами второго порядка отличается от  $\omega_0$ , и две сателлитных на частотах  $\omega_{-3/2, -1/2}$  и  $\omega_{1/2, 3/2}$ . Частоты центральной и сателлитных линий существенным образом зависят от ориентации магнитного поля по отношению к главным осям кристаллического поля.

На рис. 3 изображены уровни энергии рассматриваемой спин-системы при некотором значении  $\theta$  и вероятности индуцированных звуком ( $P_1^A$  и  $P_2^A$ ) и спин-решеточных ( $W_1$  и  $W_2$ ) переходов в предположении, что оба эти процесса осуществляются через электрические квадрупольные взаимодействия ядер. Подстановка указанных на рис. 3 вероятностей переходов (с учетом соотношения (9.2)) в уравнение баланса (9.1) дает следующую систему уравнений [12]:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(n_{-1} - n_{-}^0) &= -(2W_1 + W_2)(n_{-1} - n_{-}^0) + W_2(n_1 - n_{-}^0) - \\ &\quad - (2P_1' + P_2')n_{-1} + (P_2 - P_2')n_0 + P_2n_1, \\ \frac{d}{dt}(n_0 - n_{-}^0) &= (W_1 + W_2)(n_{-1} + n_1 - 2n_{-}^0) - 2W_2(n_0 - n_{-}^0) + \\ &\quad + (P_1' - P_2')n_{-1} - (P_2 + P_2')n_0 + (P_1 - P_2)n_1, \\ \frac{d}{dt}(n_1 - n_{-}^0) &= -(2W_1 + W_2)(n_1 - n_{-}^0) + W_2(n_{-1} - n_{-}^0) - \\ &\quad - (2P_1 + P_2)n_1 + (P_2' - P_2)n_0 + P_2'n_{-1}, \\ n_1 &= N_{3/2} - N_{1/2}, \quad n_0 = N_{1/2} - N_{-1/2}, \quad n_{-1} = N_{-1/2} - N_{-3/2}, \end{aligned} \quad (10.3)$$

где  $n_{-}^0 = \frac{N}{2I+1} \frac{\hbar\omega_0}{kT}$  — разность заселенностей соседних спиновых уровней энергии при термодинамическом равновесии с решеткой (квадрупольные смещения уровней здесь не учитываются).

Приведем несколько решений системы (10.3), которые понадобятся в дальнейшем для объяснения эксперимента [12]. Пусть образец таким образом ориентирован в магнитном поле, что его сателлитные линии слились в одну, и пусть производится стационарное ( $dn_i/dt = 0$ ) акустическое насыщение совмещенных сателлитов:  $P_1' = P_1 \neq 0$ ,  $P_2 = P_2' = 0$ . Решение системы (10.3) для этого случая является [12]:

а) для центральной линии

$$n_0 = n^0 \left\{ 1 + B \left( 1 + \frac{W_1}{P_1} \right)^{-1} \right\}, \quad (10.4)$$

б) для сателлитов

$$n_{\pm 1} = n_{-1} = n^0 \left\{ 1 - B \left( 1 + \frac{W_1}{P_1} \right)^{-1} \right\}, \quad (10.5)$$

где  $B$  — отношение поперечного сечения акустического потока к сечению образца, перпендикулярному направлению распространения звука. Для стоячих акустических волн выражения (10.4) и (10.5) нужно усреднить по объему, как это делалось выше при получении выражения (9.14а). После такого усреднения получаем

$$n_0 = n^0 \left\{ 1 + B \left[ 1 - \left( 1 + \frac{P_1}{W_1} \right)^{-1/2} \right] \right\}, \quad (10.4a)$$

$$n_{\pm 1} = n^0 \left\{ 1 - B \left[ 1 - \left( 1 + \frac{P_1}{W_1} \right)^{-1/2} \right] \right\}. \quad (10.4b)$$

Если сателлитные линии отделены друг от друга и от центральной линии и насыщается только один из сателлитов ( $P_1' = P_2' = P_2 = 0$ ), то стационарное решение системы (10.3) для стоячих колебаний имеет форму

$$n_1/n_0 = 1 - B \frac{\alpha}{2 + \alpha} \left\{ 1 - \left[ 1 + \frac{P_1}{2W_1} \frac{2 + \alpha}{1 + \alpha} \right]^{-1/2} \right\}, \quad (10.6)$$

$$n_0/n^0 = 1 + B \frac{1 + \alpha}{2 + \alpha} \left\{ 1 - \left[ 1 + \frac{P_1}{2W_1} \frac{2 + \alpha}{1 + \alpha} \right]^{-1/2} \right\}, \quad (10.7)$$

$$n_{-1}/n^0 = 1 - B \left\{ 1 - \left[ 1 + \frac{P_1}{2W_1} \frac{2 + \alpha}{1 + \alpha} \right]^{-1/2} \right\}, \quad (10.8)$$

где  $\alpha = W_2 / W_1$ .

Полезно также получить решение уравнений (10.3), описывающее восстановление равновесия в полностью насыщенных сателлитах ( $n_1(t=0) = 0$ ,  $n_{-1}(t=0) = 0$ ) после выключения насыщающих полей при  $t = 0$ :

$$n_1(t) = n_{-1}(t) = n^0 (1 - e^{-2W_1 t}). \quad (10.9)$$



## § 11. Акустическое насыщение уровней квадрупольного резонанса

Акустическое насыщение уровней квадрупольного резонанса будет рассмотрено на примере ядер со спином  $3/2$ , находящихся в кристаллическом поле аксиальной симметрии. Такая ситуация имела место в эксперименте Проктора и Тантиллы [2]. В этом случае ядра обладают двумя двукратно вырожденными уровнями энергии

$$E_{\pm m} = \frac{1}{6} \hbar \omega_Q Q^0, \quad Q^0 = 3m - I(I+1), \quad m = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \quad (11.1)$$

которым соответствуют спиновые собственные функции  $\chi(I, \pm m)$  (см. § 3). Величина  $\omega_Q$  является частотой квадрупольного резонанса.

Пусть в образец вводится переменное магнитное поле и акустические колебания резонансной частоты  $\omega_m, \omega_a \sim \omega_Q$ . Возбуждаемые ими вероятности резонансных переходов между спиновыми уровнями  $m$  и  $n$  обозначим соответственно  $P_{mn}^M$  и  $P_{mn}^A$  (рис. 4). В силу особенностей спектра квадрупольного резонанса акустические колебания вызовут одновременно переходы с изменением магнитного квантового числа и на  $\pm 1$ , и на  $\pm 2$ , в то время как переменное магнитное поле по-прежнему возбуждает переходы только  $\Delta m = \pm 1$ .

Используя выражение (9.4) для вероятностей  $P_{mn}^M$ , а также равенства

$$|\langle m | \hat{I}_+ | m-1 \rangle|^2 = \langle m | \hat{I}_+ | m-1 \rangle \langle m-1 | \hat{I}_- | m \rangle = |\langle m-1 | \hat{I}_- | m \rangle|^2, \quad (11.2)$$

$$|\langle m | \hat{I}_+ | m-1 \rangle|^2 = |\langle -m | \hat{I}_- | -m+1 \rangle|^2,$$

приходим к выводу, что в рассматриваемом случае все отличные от нуля вероятности переходов  $P_{mn}^M$  одинаковы:

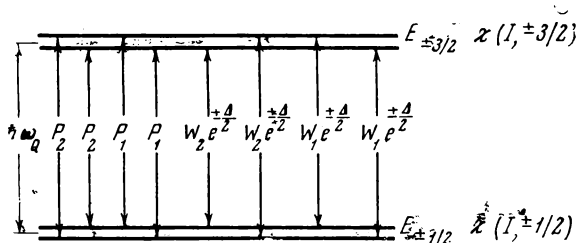
$$P_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}}^M = P_{-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}}^M = P_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}^M = P_{-\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}}^M = P^M. \quad (11.3)$$

Аналогичные рассуждения позволяют свести все вероятности акустических переходов к двум величинам:

$$P_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}}^A = P_{-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}}^A = P_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}^A = P_{-\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}}^A = P_1^A, \quad (11.4)$$

$$P_{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}}^A = P_{-\frac{3}{2}, \frac{3}{2}}^A = P_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^A = P_{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^A = P_2^A.$$

Для вероятностей релаксационных переходов  $W_{mn}$  подобные рассуждения полностью неприменимы. Дело в том, что в выражениях типа (9.4) для  $W_{mn}$  постоянная  $B$  оказывается зависящей от  $\omega_{mn}$ , в результате чего имеет место соотношение (9.2). Учитывая (9.2), а также соотношения (11.3) и (11.4), получим что для одного и того же механизма спин-решеточной релаксации



Р и с . 4. Вероятности переходов между уровнями чисто квадрупольного резонанса спина  $1/2$  в аксиальном электрическом поле

$P_1$  и  $P_2$  — вероятности индуцированных переходов с правилами отбора  $\Delta m = \pm 1$  и  $\Delta m = \pm 2$ .  $W_1 e^{\pm \Delta/2}$  и  $W_2 e^{\pm \Delta/2}$  — вероятности релаксационных переходов, соответствующие правилам отбора  $\Delta m = \pm 1$  и  $\Delta m = \pm 2$

$$W_{1/2, 3/2} e^{\Delta/2} = W_{-1/2, -3/2} e^{\Delta/2} = W_{1/2, 1/2} e^{-\Delta/2} = W_{-1/2, -1/2} e^{-\Delta/2} = W_1, \quad (11.5)$$

$$W_{1/2, -1/2} e^{\Delta/2} = W_{-1/2, 1/2} e^{\Delta/2} = W_{1/2, -1/2} e^{-\Delta/2} = W_{-1/2, 1/2} e^{-\Delta/2} = W_2,$$

где  $\Delta = \hbar \omega_Q / kT$ ,  $T$  — температура решетки.

Уравнения баланса для рассматриваемых спиновых уровней с учетом (11.3)—(11.5) имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\pm 1/2}}{dt} = & (W_1 e^{-\Delta/2} + P^M + P_1^A) N_{\pm 1/2} + (W_2 e^{-\Delta/2} + P_2^A) N_{\mp 1/2} - \\ & - (W_1 e^{\Delta/2} + W_2 e^{\Delta/2} + P^M + P_1^A + P_2^A) N_{\pm 1/2}, \end{aligned} \quad (11.6)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\pm 3/2}}{dt} = & (W_1 e^{-\Delta/2} + P^M + P_1^A) N_{\pm 3/2} + (W_2 e^{\Delta/2} + P_2^A) N_{\mp 3/2} - \\ & - (W_1 e^{-\Delta/2} + W_2 e^{-\Delta/2} + P^M + P_1^A + P_2^A) N_{\pm 3/2}. \end{aligned}$$

Среднее значение оператора  $\hat{Q}^0$  по определению равно

$$\begin{aligned} \langle \hat{Q}^0 \rangle &= C \sum_{i=1}^N S p \{ e^{-E_m/kT} Q_i^0 \} = \sum_i \sum_m \frac{N_m}{N} \langle m | O_i^0 | m \rangle = \\ &= 3(N_{3/2} + N_{-3/2} - N_{1/2} - N_{-1/2}) = -3N \operatorname{th} \frac{\hbar \omega_Q}{2kT}. \end{aligned}$$

Вычислим изменение во времени  $\langle \hat{Q}^0 \rangle$  исходя из уравнений (11.6):

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \hat{Q}^0 \rangle}{dt} = & \frac{3d}{dt} (N_{3/2} + N_{-3/2} - N_{1/2} - N_{-1/2}) = -2P \langle \hat{Q}^0 \rangle + 6W \times \\ & \times [e^{-\Delta/2} (N_{1/2} + N_{-1/2}) - e^{\Delta/2} (N_{3/2} + N_{-3/2})], \end{aligned} \quad (11.7)$$

где

$$P = P_1^A + P^A + P^M, \quad W = W_1 + W_2.$$

В отличие от спиновой температуры, для которой  $kT_s$  может быть сравнимой и меньшей величиной, чем  $\hbar\omega_Q$ , для температуры решетки практически всегда  $kT \gg \hbar\omega_Q$ . Поэтому в уравнении (11.7) можно ограничиться разложением до линейных членов по  $\Delta$ , и тогда оно приобретает вид

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{Q}^0 \rangle = -2P \langle \hat{Q}^0 \rangle - 2W [\langle Q^0 \rangle - \langle \hat{Q}^0 \rangle^p] = -2P \langle \hat{Q}^0 \rangle - \frac{\langle \hat{Q}^0 \rangle - \langle \hat{Q}^0 \rangle^p}{T_1}, \quad (11.8)$$

где

$$T_1^{-1} = 2W = 2(W_1 + W_2), \quad \text{а } \langle \hat{Q}^0 \rangle^p = -3N \text{th} \frac{\hbar\omega_Q}{2kT} \approx -\frac{3}{2} N \frac{\hbar\omega_Q}{kT}$$

есть среднее значение оператора  $\langle \hat{Q}^0 \rangle$  для спин-системы, находящейся в равновесии с решеткой.

Уравнение (11.8) совпадает по форме с уравнением (9.13), и поэтому решение (11.8) для стационарного режима находится без труда:

$$\langle \hat{Q}^0 \rangle = \frac{\langle \hat{Q}^0 \rangle^p}{1 + 2PT_1} = \frac{\langle \hat{Q}^0 \rangle^p}{1 + P/W}. \quad (11.9)$$

Процесс восстановления равновесия после выключения переменных внешних полей ( $P = 0$ ) описывается сходным с (9.16) законом

$$\langle \hat{Q}^0(t) \rangle = \langle \hat{Q}^0 \rangle^p + [\langle \hat{Q}^0(t_0) \rangle - \langle \hat{Q}^0 \rangle^p] e^{-\frac{t-t_0}{T_1}}. \quad (11.10)$$

Для рассматриваемой спин-системы величина  $\langle \hat{Q}^0 \rangle$  играет ту же роль, что  $M_z$  для спин-систем с эквидистантным спектром: разность заселенностей уровней  $E_{\pm 1/2}$  и  $E_{\pm 3/2}$  и поглощаемая от внешнего генератора мощность пропорциональны  $\langle \hat{Q}^0 \rangle$ . Поэтому (11.9) есть решение для стационарного насыщения, а (11.10) описывает процесс приближения разности заселенностей уровней энергии квадрупольного резонанса спина  $3/2$  к термодинамическому равновесию.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Файн, Я. И. Ханнин. Квантовая радиофизика. М., изд-во, «Советское радио», 1965, § 8.
2. W. G. Proctor, W. H. Tantilla. Phys. Rev., 98, 1855, 1955.
3. W. G. Proctor, W. A. Robinson. Phys. Rev., 104, 1344, 1956.
4. E. F. Taylor, N. Blombergen. Phys. Rev., 113, 431, 1959.
5. A. H. Silver. J. Phys. Chem. Solids., 23, 1344, 1956.
6. D. R. Tewari, G. S. Verma. Nuovo Cimento, 33, 1957, 1965.
7. A. Abragam, W. G. Proctor. Phys. Rev., 109, 1441, 1958.
8. P. Averbuch, W. G. Proctor. Phys. Lett.; 4, 221, 1963.
9. С. Б. Григорьев, А. М. Сазонов. ФТТ, 7, 2877, 1965.
10. M. H. Cohen, F. Reif. Solid State Physics, v. 5. N. Y., Acad. Press, 1957, p. 322.
11. R. Bersohn. J. Chem. Phys., 20, 1505, 1952.
12. V. Holii, M. Punkkinen. Ann. Acad. Sci. Fenn. AVI, N 202.

## ВОЗБУЖДЕНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В ЯДЕРНЫХ СПИН-СИСТЕМАХ АКУСТИЧЕСКИМИ ИМПУЛЬСАМИ

### § 12. Поворот магнитного момента ядра во время акустического импульса

Стационарные методы магнитного и акустического резонанса позволяют изучать статические характеристики вещества (собственные частоты, ширины резонансных линий и т. д.). Качественно другие сведения может дать исследование переходных процессов в спин-системах (динамика установления равновесия на уровнях, механизмы релаксации, скорости химического обмена и т. д.). При помощи нестационарных методов магнитного резонанса к настоящему времени получена обширная информация такого рода. Представляет интерес установить возможности акустического резонанса в этой области.

Теоретическое исследование переходных процессов в спин-системах, подверженных действию резонансных акустических импульсов малой длительности, было проведено Колосковой, Копвиллемом и Кесселем [1]. В их работах было показано, что возбужденные ультразвуком переходные процессы в спин-системах обладают интересными особенностями. Однако само возбуждение измеримых переходных сигналов требует преодоления ряда серьезных трудностей, с которыми не приходится сталкиваться при воздействии на спин-системы электромагнитными импульсами. Интересные свойства явления были установлены в работах Копвиллема с сотрудниками [2—5]. Экспериментальные работы в этой области отсутствуют.

Воздействие акустического импульса на ядерный спин можно наглядно представить, если учесть, что, согласно законам классической механики, электрический квадрупольный момент  $\vec{D}$ , помещенный в неоднородное электрическое поле  $E$ , приходит во вращение с некоторой частотой  $\omega_Q$ , подобно тому как магнитный момент прецессирует вокруг направления постоянного магнитного поля с частотой Лармора  $\omega_L$ . Так, например, частота прецессии квадруполя вокруг аксиально-симметричного градиента

электрического поля  $\nabla E = eq_1(3/2 \cos^2 \theta - 1/2)$  равна [6]

$$\omega_Q = (3Deq_1/4\hbar I) \cos \theta,$$

где  $\theta$  — угол между осью симметрии электрического поля и моментом количества движения  $\hbar I$  (спином).

Пусть кубический кристалл, содержащий ядра со спином  $I$  и квадрупольным моментом  $\vec{D}$ , помещен в постоянное магнитное поле  $\mathbf{H}_0(0, 0, H_0)$ . В кристалл в направлении оси  $x$  вводится акустический резонансный ( $\omega = 2\omega_L$ ) импульс длительности  $t_1$ . Продольные акустические колебания создадут зависящий от времени градиент электрического поля  $\nabla E_{\pm 2} = \nabla E_{\pm 2}^0 \cos \omega t$ .

Перейдем во вращающуюся с частотой Лармора вокруг направления  $\mathbf{H}_0$  систему координат, где магнитный момент ядра неподвижен, а эффективное магнитное поле равно нулю [7]. При вращении компоненты тензора-градиента электрического поля  $\nabla E_{\pm 2}$  преобразуются как сферические функции  $Y_{\pm 2}^{\pm 2}(\theta, \varphi)$ , поэтому во вращающейся системе отсчета имеем

$$(\nabla E_{\pm 2})_{\text{вр}} = \nabla E_{\pm 2}^0 e^{\mp i 2 \omega_L t} \cos \omega t = \frac{1}{2} \nabla E_{\pm 2}^0 + \frac{1}{2} \nabla E_{\pm 2}^0 e^{\mp i 4 \omega_L t}.$$

Члены, пропорциональные  $\exp\{\pm i 4 \omega_L t\}$ , можно отбросить, поскольку из-за быстрого изменения знака их действие на квадрупольный момент мало. Таким образом, во вращающейся системе координат ядро эффективно взаимодействует только с постоянным градиентом  $1/2 \nabla E_{\pm 2}^0$  и, следовательно, прецессирует с некоторой частотой  $\omega_Q$ . За время  $t_1$  электрический квадрупольный момент повернется на угол  $\varphi = \omega_Q t_1$ . Одновременно поворачивается жестко связанный с ним магнитный момент.

Задача состоит в том, чтобы подобрать условия и комбинации импульсов, которые повернут магнитный момент так, что в лабораторной системе координат он будет прецессировать в перпендикулярной к  $\mathbf{H}_0$  плоскости и наводить измеримую э.д.с. индукции.

Возбуждение импульсами переходных процессов, порождающих достаточно большие, доступные для детектирования сигналы, возможно лишь при выполнении ряда условий, которые явно или неявно будут подразумеваться в следующем ниже рассмотрении.

Среднее время распада поперечных компонент намагниченности  $T_2$  равно приблизительно обратной величине ширины резонансной линии  $\nu_{1/2}$ :  $T_2 = 1/\nu_{1/2}$ . Длительности импульсов  $t_i$  должны быть значительно короче  $T_2$ , иначе сигнал исчезнет раньше, чем будет закончен поворот:

$$t_i \ll T_2. \quad (12.1)$$

Обычно у ядер, обладающих квадрупольным моментом,  $\nu_{1/2}$  лежит в пределах 1—100 кГц, следовательно, длительности импуль-

сов должны составлять не более 1—100 мксек. Генерация акустических импульсов указанной длительности возможна.

Ширина резонансной линии  $\nu_{1/2}$ , как известно, состоит из суммы аддитивных вкладов разброса локального поля ( $\sigma$ ), спин-решеточных ( $1/T_1$ ) и спин-спиновых ( $1/T_s$ ) взаимодействий. Два последних процесса приводят к необратимому распаду поперечных компонент намагниченности. Разброс локальных полей тоже приводит к исчезновению поперечных компонент намагниченности, возникающих после импульса, но этот распад обратимый. При подходящих условиях последующий импульс может воссоздать исчезнувшую намагниченность — в этом заключается идея эффекта спинового эха. Поэтому для осуществления эксперимента типа спинового эха нужно, чтобы вклад  $\sigma$  в ширину преобладал над остальными

$$\sigma \gg 1/T_1, 1/T_s. \quad (12.2)$$

Из того факта, что спиновое эхо от электромагнитных импульсов наблюдалось в огромном количестве веществ, можно заключить, что неравенство (12.2) часто выполняется.

Другая проблема состоит в том, что за время порядка  $t_i$  акустический импульс должен повернуть магнитный момент на угол порядка  $\pi/2$ , т. е. необходимо, чтобы

$$\omega_Q t_i = \pi/2.$$

Если подставить сюда квантово-механическое выражение для  $\omega_Q$ , которое будет получено ниже (13.3), то это условие дает

$$\frac{\pi}{2} = \beta_q = b_q t_i = 2\pi \frac{3}{16I(2I-1)} \frac{e^2 Q q_1}{\hbar} E_0 t_i \sin^{2q} \left( \frac{2\theta}{q} \right). \quad (12.3)$$

Используем измеренные в ряде кубических кристаллов значения параметров  $e^2 Q q_1 / \hbar$  ядер  $J^{127}$  [8] для получения соотношения между длительностью импульса и амплитудой деформации  $E_0$ , которая требуется для осуществления 90-градусного поворота спина ядра  $J^{127}$  в этих веществах,

$$E_0 t_i = \kappa 10^{-8} \text{ сек.}$$

Численный параметр  $\kappa$  равен 2 в монокристалле NaJ, 46 — в KJ, 22 — в RbJ и 0,8 — в CsJ (предполагалось, что  $\sin^{2q}(2\theta/q) = 1$ ). Следовательно, при длительностях импульса порядка  $10^{-4}$  —  $10^{-5}$  сек нужно создавать деформации порядка  $10^{-4}$ — $10^{-3}$ . Это трудная задача. Деформации такой величины в стационарном режиме были достигнуты, например, Шутиловым и Антокольским [9] при насыщении ядерных спин-систем ультразвуковой мощностью порядка  $100 \text{ вт/см}^2$ . В импульсном режиме ( $t_i < 10^{-4}$  сек) эти мощности, по-видимому, могут быть превзойдены.

Вообще говоря, условие (12.1) в ряде случаев оказывается излишне жестким. Были выполнены экспериментальные и теоретические исследования [10], которые показали, что сигналы свободной прецессии и спинового эха, а также ряд других интересных переходных процессов возникают и при условии

$$\sigma^{-1} \langle t_i \rangle \ll T_1, T_2. \quad (12.4)$$

В веществах, в которых справедливо неравенство (12.2), условие (12.4) значительно легче удовлетворить, чем (12.1), а 90-градусный поворот при длительностях импульса  $t_i > \sigma^{-1}$  достигается при значительно меньших деформациях.

Серьезной проблемой является создание акустических импульсов нужной формы. Ниже в теоретических расчетах импульсы предполагаются прямоугольными. Такое приближение оправдано, если времена нарастания ( $t_n$ ) и спада ( $t_c$ ) фронтов импульсов много меньше их длины

$$t_n, t_c \ll t_i. \quad (12.5)$$

Для электромагнитных импульсов это условие достаточно легко осуществимо.

Импульс бегущих акустических волн довольно хорошо повторяет форму возбуждающего его электромагнитного импульса. Для импульса стоячих акустических волн  $t_n$  есть время установления стоячих акустических колебаний. По порядку величины оно должно быть равным удвоенному времени прохождения звука через образец, т. е. для образцов с линейными размерами около 1 см составлять величину порядка нескольких микросекунд. Задний фронт импульса стоячих волн спадает значительно медленнее. Время спада  $t_c$  определяется добротностью образца и составляет несколько миллисекунд для образцов с хорошей добротностью. Поэтому использование стоячих акустических колебаний в импульсе требует поиска способов укорачивания его заднего фронта (без существенного уменьшения амплитуды колебаний в импульсе).

Основные черты переходных процессов будут прослежены на примерах действия на спин-систему одного и двух акустических импульсов (последнее является аналогом метода спинового эха Хана [11]). Следует, однако, отметить, что при общепринятой методике возбуждения бегущих акустических импульсов они отражаются от граней образца и проходят несколько раз через образец без значительного изменения амплитуды колебаний. Такая группа импульсов напоминает серию электромагнитных импульсов Карра — Парсела, которая успешно применяется для исследования методами спинового эха диффузии и обменного взаимодействия ядер [11]. Расчет действия на спин-систему последовательности акустических импульсов типа Карра — Парсела зна-

чительно сложнее и вряд ли имеет смысл отдельно от постановки эксперимента.

Ниже будет показано, что при помощи подходящих комбинаций акустических и электромагнитных импульсов в ядерных спин-системах можно в принципе возбудить переходные процессы, которые несут следы акустического воздействия и дают сигналы такой же величины, как при чисто акустическом возбуждении, т. е. вполне доступные для измерения. Поэтому главной проблемой для постановки такого рода опытов является преодоление технических трудностей, связанных с возбуждением в образцах акустических импульсов с требуемой неравенствами (12.1)—(12.5) интенсивностью и длительностью.

### § 13. Уравнения движения для магнитного и квадрупольного моментов ядра, участвующего в акустическом резонансе

Существует несколько способов квантовомеханического описания импульсного воздействия на спин-систему. Наиболее наглядно это можно сделать при помощи кинетических уравнений типа Блоха, которые можно вывести не только для магнитного, но и для акустического резонанса. Для этого нужно воспользоваться полученным Вангснесом и Блохом [12] кинетическим уравнением

$$\frac{d\langle\hat{Q}\rangle}{dt} = -\frac{i}{\hbar}\langle[\hat{Q}, \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_1]\rangle + R(\hat{Q}), \quad (13.1)$$

описывающим изменение во времени среднего значения  $\langle\hat{Q}\rangle$  произвольного спинового оператора  $\hat{Q}$  спин-системы, спектр которой определяется гамильтонианом  $\hat{\mathcal{H}}_0$ , а взаимодействие с переменным внешним полем — гамильтонианом  $\hat{\mathcal{H}}_1$ . Член  $R(\hat{Q})$  учитывает вклад процессов спин-спиновой и спин-решеточной релаксаций.

Наибольшие трудности при получении конкретных уравнений для спин-систем твердых тел связаны с обоснованием применимости и расчетом релаксационного члена  $R(\hat{Q})$ . Для широкого круга переходных процессов эта трудность отпадает, так как ряд интересных явлений возникает именно тогда, когда спин-спиновыми и спин-решеточными взаимодействиями можно пренебречь по сравнению со статическим уширением резонансных линий (см. условие (12.4)). В таких задачах статические взаимодействия включаются в  $\hat{\mathcal{H}}_0$ , а член  $R(\hat{Q})$  в уравнении (13.1) может не учитываться.

Таким образом, для нахождения изменений во времени средних значений  $\langle\hat{Q}\rangle$  достаточно вычислить коммутатор  $\hat{Q}$  с  $\hat{\mathcal{H}}_0 +$



$-\hat{\mathcal{H}}_i$ . Для начала в качестве  $\hat{Q}$  берется один из операторов, среднее значение которого представляет интерес для рассматриваемой задачи. После выполнения коммутации справа в уравнении (13.1) окажутся, вообще говоря, средние значения от других, не равных  $\hat{Q}$ , спиновых операторов  $\hat{Q}'$ ,  $\hat{Q}''$ ... Следовательно, в одном уравнении будет несколько неизвестных функций. Чтобы доопределить это уравнение, нужно получить уравнения для  $\langle \hat{Q}' \rangle$ ,  $\langle \hat{Q}'' \rangle$ , ... для этого операторы  $\hat{Q}'$ ,  $\hat{Q}''$ ... подставляются в (13.1) в качестве  $\hat{Q}$ . Такая процедура повторяется до тех пор, пока не получится замкнутая система уравнений. На основании теории групп можно показать [13—15], что замкнутая система уравнений для спина  $I$  не может содержать больше чем  $(2I + 1)^2$  независимых уравнений.

Остановимся подробно на наиболее простом случае ядер со спином  $I = 1$  в кубическом кристалле, помещенном в постоянное магнитное поле  $H_0$  (направление которого совпадает с осью лабораторной системы координат). В этом случае спектр спин-системы определяется оператором

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \hbar \omega_0 \hat{I}_z, \quad \omega_0 = \gamma_{\pi} H_0 \quad (13.2)$$

Пусть в кристалл в направлении оси симметрии четвертого порядка вводятся продольные стоячие акустические колебания, которые производят деформацию  $E(t) = E_0 \sin \mathbf{k} \mathbf{r} \cos (\omega t - \Psi)$ . Если ось  $x$  лабораторной системы отсчета выбрать так, чтобы направление распространения звука ( $\mathbf{k}$ ) лежало в плоскости  $xz$ , то оператор спин-фононного взаимодействия для этого случая примет вид: (см. (5.10))

$$\mathcal{H}_t^{Aq} = -\hbar \hat{E}_t^q = -\hbar a_q [\hat{Q}^q + \hat{Q}^{-q}] \cos (\omega t - \psi_q), \quad (13.3)$$

$$a_q = b_q \sin \mathbf{k}_p \mathbf{r}, \quad b_q = ({}^3/8 \hbar) \mathcal{A} S_{11} E_0 \sin^2 |q| \left( \frac{2\theta}{|q|} \right),$$

$$\hat{Q}^0 = \hat{Q}_{2,0} = 3\hat{I}_z^2 + \hat{I}(\hat{I} + 1), \quad \hat{Q}^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{2}{3}} \hat{Q}_{2,\pm 1} = \hat{I}_{\pm} \hat{I}_z + \hat{I}_z \hat{I}_{\pm},$$

$$\hat{Q}^{\pm 2} = \sqrt{\frac{2}{3}} \hat{Q}_{2,\pm 2} = \hat{I}_{\pm}^2.$$

Индекс  $q$  принимает два значения (1 и 2) для операторов, вызывающих спиновые переходы с изменением магнитного квантового числа на 1 и на 2.

Для рассмотрения бегущих акустических волн достаточно положить  $\sin \mathbf{k}_p \mathbf{r} = 1$  и внести запоздание  $\mathbf{k}_p \mathbf{r}$  в фазу  $\psi_q$ .

Оператор взаимодействия с переменным магнитным полем  $2H_1 \cos (\omega t - F_m)$ , приложенным перпендикулярно к  $H_0$  под углом  $\varphi$  к оси  $x$ , равен

$$\hat{\mathcal{H}}_t^M = -\hbar \hat{E}_t^M = -\hbar a_M (\hat{I}_+ e^{-i\varphi} + \hat{I}_- e^{i\varphi}) \cos (\omega t - F_m), \quad (13.4)$$

где  $a_m = \gamma_m H_1$  и  $F_m$  — фаза переменного магнитного поля.

Операторы Гамильтона (13.2)—(13.4) выражены через неприводимые спинные тензоры  $\hat{T}_{L,m}$  (см. Приложение А). Условимся в уравнении (13.1) в качестве операторов  $\hat{Q}$  также использовать спинные тензоры. Расчеты существенно упрощаются, если перейти к новым операторам  $\hat{T}_{L,m}$  при помощи соотношения

$$\hat{\tilde{T}}_{Lm} = e^{-i\omega t} \hat{I}_z \hat{T}_{Lm} e^{i\omega t} \hat{I}_z, \quad \hat{T}_{Lm} = e^{i\omega t} \hat{I}_z \hat{\tilde{T}}_{Lm} e^{-i\omega t} \hat{I}_z. \quad (13.5)$$

Благодаря простому правилу коммутации операторов  $\hat{T}_{Lm}$  с  $\hat{I}_z$

$$[\hat{I}_z, \hat{T}_{Lm}] = m \hat{T}_{Lm}$$

легко найти выражение преобразованных операторов через  $\hat{\tilde{T}}_{Lm}$ .

Для этого разложим  $\hat{\tilde{T}}_{Lm}$  в ряд по  $t$ :

$$\begin{aligned} \hat{\tilde{T}}_{Lm} &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{t^k}{k!} \left( \frac{d^k \hat{\tilde{T}}_{Lm}}{dt^k} \right)_{t=0} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(i\omega)^k}{k!} [\hat{T}_{Lm}, \hat{I}_z] \hat{I}_z \dots \hat{I}_z]_{k \text{ раз}} = \\ &= \sum_k \frac{(-im\omega t)^k}{k!} \hat{T}_{Lm} = e^{-im\omega t} \hat{T}_{Lm}. \end{aligned} \quad (13.6)$$

Аналогичным образом имеем

$$\hat{T}_{Lm} = e^{im\omega t} \hat{\tilde{T}}_{Lm}. \quad (13.7)$$

Теперь нетрудно убедиться, что преобразование (13.5) есть вращение вокруг  $H_0$  (оси  $z$ ) с частотой  $\omega$ . Действительно,

$$\hat{\tilde{I}}_x = \text{Re} \hat{\tilde{I}}_+ = \hat{I}_x \cos \omega t + \hat{I}_y \sin \omega t \text{ и т. д.}$$

Подставим в уравнение (13.1) для  $\hat{Q} = \hat{T}_{Lm} = e^{im\omega t} \hat{\tilde{T}}_{Lm}$  выражение (13.2) и умножим уравнение на  $e^{-im\omega t}$ . В результате этого получим

$$\frac{d \langle \hat{T}_{Lm} \rangle}{dt} = im\Delta \langle \hat{\tilde{T}}_{Lm} \rangle + i \langle [\hat{\tilde{T}}_{Lm}, \hat{\tilde{E}}_t] \rangle, \quad (13.8)$$

где  $\Delta = \omega_0 - \omega$ , а  $\hat{\tilde{E}}_t$  обозначает оператор  $\hat{E}_t$  во вращающейся системе отсчета.

Преобразование (13.5) переводит операторы взаимодействия переменными внешними полями  $\mathcal{H}_t$  в

$$\begin{aligned} -\hbar \hat{\tilde{E}}_t^q &= -a_q \hbar [\hat{\tilde{Q}}^q e^{-iq\omega t} + \hat{Q}^{-q} e^{+iq\omega t}] \cos(q\omega t - \psi_q) = \\ &= -\frac{\hbar a_q}{2} [\hat{Q}^q e^{i\psi_q} + \hat{Q}^{-q} e^{-i\psi_q}] + \hat{f}_q(e^{\pm i2q\omega t}), \end{aligned} \quad (13.3a)$$

$$-\hbar \hat{\tilde{E}}_t^m = -\frac{\hbar a_m}{2} [\hat{I}_+ e^{i(F_m - \varphi)} + \hat{I}_- e^{i(F_m - \varphi)}] + \hat{f}_m(e^{\pm i2\omega t}). \quad (13.4a)$$

Отсюда видно, что во вращающейся системе координат операторы  $\hat{\mathcal{H}}_i$  содержат постоянные и быстро изменяющиеся во времени члены. Детальные расчеты показывают, что эффект от последних незначителен, и поэтому ниже они не будут учитываться.

Получим уравнения движения спиновых операторов под влиянием электромагнитного импульса. Для этого подставим оператор (13.4а) в (13.8) и при помощи указанной выше методики получим замкнутую систему уравнений, описывающих движение компонент спина отдельного ядра во вращающейся системе координат

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \langle \hat{I}_{\pm} \rangle &= \pm i\Delta \langle \hat{I}_{\pm} \rangle \pm ia_m e^{\mp i\psi_m} \langle \hat{I}_z \rangle, \\ \frac{d}{dt} \langle \hat{I}_z \rangle &= \frac{ia_m}{2} [e^{i\psi_m} \langle \hat{I}_+ \rangle - e^{-i\psi_m} \langle \hat{I}_- \rangle],\end{aligned}\quad (13.9)$$

где  $\psi_m = F_m - \varphi$ .

Умножение на  $\gamma_{\pi}\hbar$  и суммирование по всем ядрам образца превращает уравнения (13.9) в взятую для импульса систему феноменологических уравнений Блоха [16] для вектора намагниченности

$$M = \gamma_{\pi}\hbar \sum_{j=1}^N \langle I_j \rangle.$$

Движение компонент квадрупольного момента ядра под действием электромагнитного импульса подчиняется уравнениям

$$\frac{d \langle \hat{Q}^0 \rangle}{dt} = \frac{i3a_m}{2} \{ \langle \hat{Q}^1 \rangle e^{i\psi_m} - \langle \hat{Q}^{-1} \rangle e^{-i\psi_m} \}, \quad (13.9a)$$

$$\frac{d \langle \hat{Q}^{\pm 1} \rangle}{dt} = \pm i\Delta \langle \hat{Q}^{\pm 1} \rangle \pm ia_m \{ \langle \hat{Q}^{\pm 2} \rangle e^{\pm i\psi_m} + \langle \hat{Q}^0 \rangle e^{\mp i\psi_m} \},$$

$$\frac{d \langle \hat{Q}^{\pm 2} \rangle}{dt} = \pm i2\Delta \langle \hat{Q}^{\pm 2} \rangle \pm ia_m \langle \hat{Q}^{\pm 1} \rangle e^{\mp i\psi_m}.$$

Уравнения (13.9) и (13.9a) показывают, что в рассмотренном случае электрический квадрупольный и магнитный дипольный моменты ядра двигаются независимо друг от друга.

Замкнутая система уравнений для акустического импульса, вызывающего  $\Delta m = \pm 1$  переходы, имеет вид

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{I}_z \rangle = \frac{ia_1}{2} [\langle \hat{Q}^1 \rangle e^{i\psi_1} - e^{-i\psi_1} \langle \hat{Q}^{-1} \rangle], \quad (13.10)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{Q}^{\pm 1} \rangle = \pm ia_1 \langle \hat{I}_z \rangle e^{\mp i\psi_1} \pm i\Delta \langle \hat{Q}^{\pm 1} \rangle,$$

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{Q}^0 \rangle = i \frac{3}{2} a_1 \{ \langle \hat{I}_+ \rangle e^{i\psi_1} - \langle \hat{I}_- \rangle e^{-i\psi_1} \},$$

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{Q}^{\pm 2} \rangle = \pm i2\Delta \langle \hat{Q}^{\pm 2} \rangle \mp ia_1 \langle \hat{I}_{\pm} \rangle e^{\mp i\psi_1},$$

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{I}_{\pm} \rangle = \pm i\Delta \langle \hat{I}_{\pm} \rangle \pm ia_1 \{ \langle \hat{Q}^0 \rangle e^{\mp i\psi_1} - \langle \hat{Q}^{\pm 2} \rangle e^{\pm i\psi_1} \}. \quad (13.10a)$$

Аналогичная система для акустического импульса, вызывающего  $\Delta m = \pm 2$  переходы, состоит из трех систем уравнений:

$$-\frac{d}{dt} \langle \hat{I}_z \rangle = ia_2 \{ \langle \hat{Q}^2 \rangle e^{i\psi_2} - \langle \hat{Q}^{-2} \rangle e^{-i\psi_2} \}, \quad (13.11)$$

$$\frac{d \langle \hat{Q}^{\pm 2} \rangle}{dt} = \pm i2\Delta \langle \hat{Q}^{\pm 2} \rangle \pm i2a_2 \langle \hat{I}_z \rangle e^{\mp i\psi_2},$$

$$-\frac{d}{dt} \langle \hat{I}_{\pm} \rangle = \pm i\Delta \langle \hat{I}_{\pm} \rangle \pm ia_2 \langle \hat{Q}^{\mp 1} \rangle e^{\mp i\psi_2},$$

$$-\frac{d}{dt} \langle \hat{Q}^{\mp 1} \rangle = \mp i\Delta \langle \hat{Q}^{\mp 1} \rangle \pm ia_2 \langle \hat{I}_{\pm} \rangle e^{\pm i\psi_2}. \quad (13.11a)$$

Уравнения (13.10), (13.10a) и (13.11), (13.11a) являются системами уравнений типа Блоха (без релаксационных членов) для акустического резонанса. В отличие от системы (13.9) они не могут быть сведены к уравнениям движения только магнитного момента образца, поскольку акустические колебания приводят в движение вместе с магнитным электрический квадрупольный момент образца, и, как показывают уравнения (13.10), (13.11a), их движение взаимозависимо. При переходе в этих уравнениях от спиновых переменных к физическим величинам имеем

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{ia_1}{2} \kappa [e^{i\psi_1} D_1 - e^{-i\psi_1} D_{-1}],$$

$$\frac{d}{dt} D_{\pm 1} = \pm i\Delta D_{\pm 1} \pm i \frac{a_1}{\kappa} (M_x \pm iM_y) e^{\mp i\psi_1} \text{ и т. д.} \quad (13.10б)$$

где  $D_{\pm q} = eQ \sum_{j=1}^N Q_j^q$  есть сумма средних значений компонент электрических квадрупольных моментов ядер образца,  $\kappa = \gamma_{\text{я}} \hbar / \mathcal{A}$ ,  $\mathcal{A} = eQ/2I(2I-1)$ .

В отсутствие внешних переменных полей ( $E^t = 0$ ) решение системы (13.8) находится без труда:

$$\langle \hat{T}_{Lm}(t) \rangle = \langle \hat{T}_{Lm}(t_0) \rangle e^{im\Delta(t-t_0)}, \quad (13.12)$$

где  $t_0$  — момент выключения внешних переменных полей.

Для нахождения решений в импульсе уравнения (13.8)—(13.11) можно упростить, положив  $\Delta = 0$ . Это справедливо в тех случаях, когда импульс достаточно короткий, чтобы выполнялось условие (12.1),

$$|\overline{\Delta}| t_i \ll 1, \quad (13.13)$$

где  $t_i$  — длительность импульса, а  $|\overline{\Delta}| = \sqrt{|\omega_0 - \omega|^2}$  есть ко-

рень из среднего квадрата отклонения резонансной частоты отдельного ядра  $\omega_0$  от среднего значения  $\omega$ .

Решение системы (13.9) в импульсе ( $\Delta = 0$ ) имеет вид

$$\begin{aligned} \langle \hat{I}_{\pm}(t) \rangle &= \langle \hat{I}_{\pm}(t_0) \rangle \cos^2 \frac{\alpha_m}{2} + \langle \hat{I}_{\mp}(t_0) \rangle e^{\mp i 2 \psi_m} \sin^2 \frac{\alpha_m}{2} \pm \\ &\pm i \langle \hat{I}_z(t_0) \rangle e^{\mp i \psi_m} \sin \alpha_m, \end{aligned} \quad (13.14)$$

$$\langle \hat{I}_z(t) \rangle = \langle \hat{I}_z(t_0) \rangle \cos \alpha_m + \frac{i}{2} \sin \alpha_m [\langle \hat{I}_+(t_0) \rangle e^{i \psi_m} - \langle \hat{I}_-(t_0) \rangle e^{-i \psi_m}],$$

где  $\alpha_m = a_m(t - t_0)$ ,  $t_0$  — начало импульса.

Решение уравнений (13.10) и (13.11), имеющих сходную с (13.9) структуру, получается из (13.14) путем замены

$$\hat{I}_{\pm} \rightarrow \hat{Q}^{\pm q}, \quad \psi_m \rightarrow \psi_q, \quad \alpha_m \rightarrow q a_q(t - t_0). \quad (13.15)$$

Система пяти уравнений (13.10а) после простых преобразований распадается на две системы, которые имеют следующее решение:

$$\langle \hat{x}(t) \rangle = \langle \hat{x}(t_0) \rangle \cos \alpha_1 - i \langle \hat{v}(t_0) \rangle \sin \alpha_1, \quad (13.16)$$

$$\langle \hat{v}(t) \rangle = \langle \hat{v}(t_0) \rangle \cos \alpha_1 - i \langle \hat{x}(t_0) \rangle \sin \alpha_1,$$

$$\langle \hat{y}(t) \rangle = \langle \hat{y}(t_0) \rangle \cos 2\alpha_1 + \frac{i}{2} \langle \hat{U}_-(t_0) \rangle \sin 2\alpha_1,$$

$$\langle \hat{U}_-(t) \rangle = \langle \hat{U}_-(t_0) \rangle \cos 2\alpha_1 + i 2 \langle \hat{y}(t_0) \rangle \sin 2\alpha_1,$$

$$\langle \hat{U}_+(t) \rangle = \langle \hat{U}_+(t_0) \rangle - \langle \hat{U}_-(t_0) \rangle \sin^2 \alpha_1 - i \langle \hat{y}(t_0) \rangle \sin 2\alpha_1,$$

где

$$\hat{x} = \hat{I}_+ e^{i \psi_1} + \hat{I}_- e^{-i \psi_1}, \quad \hat{U}_{\pm} = 2 \hat{Q}^0 \pm e^{i 2 \psi_1} \hat{Q}^2 \pm e^{-i 2 \psi_1} \hat{Q}^{-2},$$

$$\hat{y} = \hat{I}_+ e^{i \psi_1} - \hat{I}_- e^{-i \psi_1}, \quad \hat{v} = \hat{Q}^2 e^{i 2 \psi_2} - \hat{Q}^{-2} e^{-i 2 \psi_2}, \quad \alpha_1 = a_1(t - t_0),$$

При замене

$$\hat{I}_{\pm} \rightarrow \hat{Q}^{\pm 1}, \quad \hat{Q}^{\pm 2} \rightarrow -\hat{Q}^{\pm 2}, \quad a_1, \psi_1 \rightarrow a_m, \psi_m \quad (13.17)$$

система (13.10а) переходит в систему (13.9а); поэтому решение (13.16) может с учетом замены (13.17) служить решением уравнений (13.9а).

Не представляет труда найти решение двух систем уравнений (13.11а) для импульса

$$\langle \hat{I}_{\pm}(t) \rangle = \langle \hat{I}_{\pm}(t_0) \rangle \cos \alpha_2 \pm i \langle \hat{Q}^{\mp 1}(t_0) \rangle e^{\mp i \psi_2} \sin \alpha_2,$$

$$\langle \hat{Q}^{\mp 1}(t) \rangle = \langle \hat{Q}^{\mp 1}(t_0) \rangle \cos \alpha_2 \pm i \langle \hat{I}_{\pm}(t_0) \rangle e^{\pm i \psi_2} \sin \alpha_2, \quad (13.18)$$

где  $\alpha_2 = a_2(t - t_0)$ .

Найденные здесь решения кинетических уравнений будут применены в следующих параграфах для описания реакции ядерной спин-системы ( $I = 1$ ) на резонансное импульсное воздействие.

#### § 14. Возбуждение свободной прецессии спинов акустическими импульсами

Рассмотрим действие на спин-систему одного импульса. До импульса спин-система находится в термодинамическом равновесии, при котором ее матрица плотности равна  $\rho = \exp\{-\hat{\mathcal{H}}_0/kT\}/Sp\{\exp(-\hat{\mathcal{H}}_0/kT)\}$ , а средние значения от операторов, не имеющих диагональных матричных элементов, равны нулю:

$$\langle \hat{T}_{Lm} \rangle_{\text{равн}} = Sp\{\hat{T}_{Lm} e^{-\hbar\omega_0 \hat{I}_z/kT}\} / Sp\{e^{-\hbar\omega_0 \hat{I}_z/kT}\} = 0 \quad (14.1)$$

при  $m \neq 0$ ).

Отличны от нуля средние значения диагональных операторов:

$$\begin{aligned} \langle \hat{I}_z \rangle_{\text{равн}} &= -\frac{1}{2I+1} \sum_{m=-I}^I \frac{\hbar\omega_0}{kT} m^2 = -\frac{\hbar\omega_0}{3kT} I(I+1) = \\ &= \frac{\chi}{N\gamma_{\text{я}} \hbar} H_0 \equiv I^0, \end{aligned} \quad (14.2)$$

$$\begin{aligned} \langle \hat{Q}^0 \rangle_{\text{равн}} &= -\frac{1}{2I+1} \sum_{m=-I}^I \left( \frac{\hbar\omega_0}{kT} \right) m^2 [3m^2 - I(I+1)] = \\ &= -\frac{1}{30} \left( \frac{\hbar\omega_0}{kT} \right)^2 I(I+1)(2I-1)(2I+3), \end{aligned} \quad (14.2a)$$

где  $\chi_0 = \frac{N(\hbar\gamma_{\text{я}})^2 I(I+1)}{3kT}$  — парамагнитная восприимчивость Кюри.

Выражения (14.2) и (14.3) получены с точностью до первых не исчезающих членов по  $\xi = \hbar\omega_0/kT$ . Так как  $\xi$  для ядер всегда мало, можно считать, что и  $\langle Q^0 \rangle_{\text{равн}} = 0$ .

Подставляя (14.1) и (14.2) в (13.14) в качестве начального условия, находим, что непосредственно после электромагнитного импульса средние значения компонент спина ядра равны

$$\begin{aligned} \langle \hat{I}_z(t_1) \rangle &= I^0 \cos \alpha_m, \\ \langle \hat{I}_{\pm}(t) \rangle &= \pm iI^0 \sin \alpha_m e^{\mp i\psi_m} \end{aligned} \quad (14.3)$$

где  $\alpha_m = a_m t_1$ , а  $t_1$  — длительность импульса.

Средние значения компонент квадрупольного момента ядра при указанных выше начальных условиях ( $\langle \hat{Q}^0 \rangle_{\text{равн}} = 0$ ) равны нулю.

Движение компонент спина отдельного ядра после окончания импульса (при  $t > t_1$ ) определяется уравнением (13.2) и начальными условиями (14.3)

$$\langle \hat{I}_z(t) \rangle = \langle \hat{I}_z(t_1) \rangle = I^0 \cos \alpha_m, \quad (14.4)$$

$$\langle \hat{I}_{\pm}(t) \rangle = \pm i I^0 \sin \alpha_m e^{\pm i \Delta t \pm i \psi_m}$$

(при получении этого результата] учитывалось условие (13.13)).

Чтобы определить движение вектора намагниченности образца, нужно просуммировать (14.4) по всем ядрам и умножить на  $\gamma_n \hbar$ . От ядра к ядру в выражении (14.4) меняется только  $\Delta$  — отклонение резонансной частоты  $\omega_0$  от среднего значения  $\omega$ . Для проведения суммирования обычно делается предположение, что разброс резонансных частот распределен по нормальному закону

$$\sum_{i=1}^N \rightarrow N \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\Delta^2/2\sigma^2} d\Delta, \quad [(14.5)$$

соответствующему резонансным кривым гауссовой формы со вторым моментом  $\sigma$ , обусловленным неоднородностью локального поля на ядрах. Возникающий при усреднении интеграл легко вычисляется:

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\Delta^2}{2\sigma^2} \pm i\Delta(t-t')} d\Delta = e^{-\frac{\sigma^2(t-t')^2}{2}}. \quad (14.6)$$

После выполнения суммирования (14.5) в выражении (14.4) совершив преобразование (13.7), в результате чего получим закон движения намагниченности образца  $M$  в лабораторной системе координат после одного электромагнитного импульса:

$$M_z(t) = M_0 \cos \alpha_m,$$

$$M_{\pm}(t) = M_x(t) \pm i M_y(t) = \pm i M_0 \sin \alpha_m e^{\pm i(\omega t - \psi_m)} e^{-\frac{\sigma^2 t^2}{2}}, \quad (14.7)$$

где  $M_0 = \chi_0 H_0$  — статическая намагниченность образца в постоянном магнитном поле.

Для интерпретации движения вектора намагниченности во время электромагнитного импульса рассмотрим простейшую ситуацию, когда переменное магнитное поле параллельно оси  $x$  лабораторной системы отсчета ( $\varphi = 0$ ), а его начальная фаза  $F_m$  равна нулю. Тогда во вращающейся системе координат к моменту окончания импульса ( $t = t_1$ ) имеем

$$\tilde{M}_x = 0, \quad \tilde{M}_y = M_0 \sin \alpha_m, \quad \tilde{M}_z = M_0 \cos \alpha_m.$$

Эти значения компонент намагниченности позволяют интерпретировать действие электромагнитного импульса на вектор  $\mathbf{M}$  как поворот вокруг оси  $\tilde{x}$  на угол  $\alpha_m = \alpha_m t_1$ . Другими словами, происходит прецессия с частотой Лармора  $\omega_m = \gamma_n H_1$  вокруг направления переменного магнитного поля. В частности, импульс принято называть 90-градусным, если  $\alpha_m = 90^\circ$  и  $\tilde{M}_z = 0$ . Последнее означает, что вектор намагниченности повернут на прямой угол и лежит в перпендикулярной постоянному магнитному полю плоскости.

Если рассматриваемый образец находится внутри приемной катушки (ось которой совпадает, например, с направлением оси  $y$ ), то при изменении  $M(t)$  катушку пронизывает поток  $\Phi$  вектора индукции  $\mathbf{B}$

$$\Phi_y = \eta n S B_y = \xi n S 4\pi M_y,$$

где  $n$  и  $S$  — число витков и площадь одного витка катушки,  $\eta$  — коэффициент заполнения, указывающий, какую часть эффективного объема катушки занимает образец. Электродвижущая сила индукции, которая при этом возбуждается, равна

$$E_y = - \frac{d\Phi_y}{dt} = 4\pi \xi n S \omega M_0 \sin \alpha_m \sin(\omega t - \psi_m) e^{-\frac{\sigma^2 t^2}{2}} \quad (14.8)$$

Эту э. д. с. и фиксируют экспериментальные установки.

Периодическое движение перпендикулярных к  $\mathbf{H}_0$  компонент намагниченности после выключения переменного поля принято называть свободной ( $H_1 = 0$ ) прецессией, а порожденный этим движением сигнал — сигналом свободной прецессии.

Рассмотрим теперь действие на спин-системы акустического импульса длительности  $t_1$ . Используя начальные условия (14.1) и (14.2) для акустического импульса, вызывающего спиновые переходы  $\Delta m = \pm q$ , из (13.14) и (13.15) находим

$$\begin{aligned} \langle \hat{I}_z(t_1) \rangle &= I^0 \cos(q \alpha_q), \\ \langle \hat{Q}^{\pm q}(t_1) \rangle &= \pm i I^0 \sin(q \alpha_q) e^{\mp i \psi_q}, \end{aligned} \quad (14.9)$$

где  $q = 1$  и  $2$ .

Несмотря на формальное сходство выражений (14.9) и (14.4), действие акустического импульса на магнитный момент (на вектор  $\mathbf{I}$ ) принципиально не сводится к повороту. Действительно, хотя  $I_z$  изменяется точно так, как будто происходит поворот вокруг оси, перпендикулярной к  $I_z$ , никаких компонент вектора  $\mathbf{I}$  в перпендикулярной к  $I_z$  плоскости не образуется. Следовательно, изменяется абсолютная величина вектора  $\mathbf{I}$ . Дело обстоит так, как будто во время импульса магнитный дипольный момент «переходит» в электрический квадрупольный. Можно сохранить термин «поворот» для обозначения степени изменения  $I_z$  под влиянием



акустического импульса, но термин теряет при этом геометрический смысл.

Прецессирующие компоненты намагниченности, вернее их линейная комбинация  $y = \langle \hat{I}_+ \rangle e^{i\psi_1} - \langle \hat{I}_- \rangle e^{-i\psi_1}$ , могут быть возбуждены акустическим импульсом, вызывающим  $\Delta m = \pm 1$  переходы; они равны

$$\langle \hat{y}(t_1) \rangle = i \langle \hat{Q}^0 \rangle_{\text{равн}} \sin 2\alpha_1. \quad (14.10)$$

Сравнение (14.10) и (14.3) показывает, что акустический импульс создает в  $\xi = \hbar\omega_0/kT$  раз меньшие прецессирующие компоненты намагниченности, чем электромагнитный. Однако, как было отмечено в работах Колосковой и Копвиллема [1], с понижением температуры  $\langle \hat{Q}^0 \rangle_{\text{равн}}$  растет быстрее, чем  $I^0$ , и поэтому величина (14.10) при  $T \sim 0,1 \div 10\text{K}$  достигает значений величин (14.3) при комнатной температуре. Ниже рассматриваются эффекты, пропорциональные первой степени  $\xi$ .

Существует и другая причина, связанная с малостью длины акустической волны по сравнению с размерами образца, в результате которой сигнал ядерной индукции после акустического импульса оказывается значительно меньше, чем после электромагнитного. Эффект малости длины акустической волны будет обсуждаться ниже подробно в связи с оценкой сигнала спинового эха от акустических импульсов.

В работе [4] были предприняты расчеты одновременного действия акустического и электромагнитного импульсов на ядерный спин. Оказалось, что благодаря присутствию переменного магнитного поля индуцируются прецессирующие компоненты намагниченности, пропорциональные  $\xi$ , причем они несут следы действия акустического импульса и таким образом в принципе позволяют изучать взаимодействие ядер со звуком. Результаты работы [5] относятся к ядрам с чисто квадрупольными спиновыми уровнями энергии. Здесь будет приведен аналогичный результат для эквидистантного спектра ядер со спином 1. Расчет показывает, что если на ядро ( $I = 1$ ) одновременно действуют электромагнитный и акустический импульсы, вызывающие  $\Delta m = \pm 1$  переходы, то средние значения компонент спина во вращающейся системе координат равны

$$\langle \hat{I}_z(t_1) \rangle = I^0 (a_m^2 + a_1^2)^{-2} [(a_m^4 + a_1^4) \cos \alpha + a_m^2 a_1^2 (2 \sin^2 \frac{\alpha}{2} + \cos^2 \alpha)], \quad (14.11)$$

$$\langle \hat{I}_{\pm}(t_1) \rangle = \mp I^0 a_m (a_m^2 + a_1^2)^{-3/2} [(a_1^2 - a_m^2) \sin \alpha - a_1^2 \sin 2\alpha],$$

где  $\alpha = (a_m^2 + a_1^2)^{1/2} t_1$ .

Остановимся в заключение на физических следствиях прецессии компонент квадрупольного момента ядра  $\langle Q^q \rangle$ . Периодическое

движение электрического квадрупольного момента  $\vec{D}_{\pm q} = e\hat{Q}\langle Q^{\pm q} \rangle$  порождает в окружающем пространстве периодическое электромагнитное поле. На расстояниях  $R$  порядка размеров образца, много больших размеров излучающей системы (размеров ядра), но много меньших длины волны излучения, электрическое поле равно

$$E_Q(t) = -\frac{1}{6} \sum_{\alpha, \beta=x, y, z} D_{\alpha\beta}(t) \operatorname{grad} \left[ \frac{3x_{\alpha} x_{\beta} - R^2 \delta_{\alpha, \beta}}{R^5} \right],$$

где  $D_{\alpha, \beta}$  — декартовы компоненты средних значений электрического квадрупольного момента ядра.

Исследование электрического поля, созданного прецессией электрического квадрупольного момента ядер образца (электрической квадрупольной ядерной индукции), в принципе могло бы дать не менее интересную информацию, чем ядерная индукция, порожденная прецессией магнитных дипольных моментов. К сожалению, поле  $E_Q$  слишком мало. Оценки показывают, что при  $Q \sim 10^{-24} \text{ см}^2$ ,  $N \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ,  $\omega_0 \sim 2\pi \cdot 10^8 \text{ рад / сек}$  и  $R \sim 1 \text{ см}$  это поле равно  $E_Q \sim 10^{-8} \text{ в / см}$  при комнатных температурах и около  $10^{-6} \text{ мкв / см}$  при температуре жидкого гелия.

## § 15. Возбуждение спинового эха акустическими импульсами

Два электромагнитных импульса, приложенных к спин-системе в моменты времени  $t = 0$  и  $t = \tau$ , помимо сигналов ядерной индукции, следующих непосредственно после каждого импульса, при подходящих условиях формируют третий сигнал при  $t = 2\tau$ , который называется спиновым эхом. На основании изложенной выше теории здесь будут рассмотрены результаты воздействия на спин-систему нескольких импульсов, один из которых по крайней мере является акустическим. Однако для сравнения и выявления сути дела сначала полезно получить выражение для сигнала спинового эха, возбуждаемого двумя электромагнитными импульсами.

### А. Два электромагнитных импульса

Действие первого импульса уже рассматривалось выше. Чтобы получить начальные условия для операторов спин-системы к началу второго импульса, воспользуемся выражениями (14.3) и (13. 12):

$$\begin{aligned} \langle \hat{I}_z(\tau) \rangle &= \langle \hat{I}_z(t_1) \rangle = I_0 \cos \alpha_m, \\ \langle \hat{I}_{\pm}(\tau) \rangle &= \langle \hat{I}_{\pm}(t_1) \rangle e^{\pm i\Delta(\tau-t_1)} = I_0 \sin \alpha_m e^{\pm i\Delta(\tau-t_1) \mp i\psi_m}. \end{aligned} \quad (15.1)$$

Подставляя (15.1) в (13.14), для конца второго импульса  $t = \tau + t_2$  получаем

$$\begin{aligned} \langle \hat{I}_+(\tau + t_2) \rangle = & iI^0 \left\{ \cos \alpha_m \sin \beta_m e^{-i\psi_m} + \sin \alpha_m \cos^2 \frac{\beta_m}{2} \times \right. \\ & \times \left. e^{i\Delta(\tau - t_1) - i\psi_m} - \sin \alpha_m \sin^2 \frac{\beta_m}{2} e^{-i\Delta(\tau - t_1) + i(\psi_m - 2f_m)} \right\} \quad (15.2) \end{aligned}$$

где  $\beta_m = \alpha_m t_2$ , а  $f_m$  есть величина  $\psi_m$  для второго импульса. Начальная фаза колебаний переменного магнитного поля (13.4)  $F_m$  может быть взята равной нулю для первого импульса, тогда для второго  $F_m = \omega\tau$ , и поэтому

$$\psi_m = -\varphi, \quad f_m = \omega\tau - \varphi. \quad (15.3)$$

Для получения временной зависимости  $\langle \hat{I}_+ \rangle$  после второго импульса ( $t > \tau + t_2$ ) нужно вновь воспользоваться решением (13.12) с начальными условиями (15.2):

$$\begin{aligned} \langle \hat{I}_+(t) \rangle = & iI^0 \left\{ \cos \alpha_m \sin \beta_m e^{i\Delta(t - \tau) - i(\omega\tau - \varphi)} + \right. \\ & + \left. \sin \alpha_m \cos^2 \frac{\beta_m}{2} e^{i\Delta t - i\varphi} - \sin \alpha_m \sin^2 \frac{\beta_m}{2} e^{i\Delta(t - 2\tau) + i(2\omega\tau - \varphi)} \right\}. \quad (15.4) \end{aligned}$$

На основании неравенства (13.13) в выражении (15.4.) приравнены нулю величины  $\Delta t_1$  и  $\Delta t_2$ .

Повторяя вычисления, которые делались в § 14 для перехода от (14.4) к (14.7), получим закон движения прецессирующих компонент намагниченности образца в лабораторной системе координат, ось  $x$  которой ради простоты выбирается в направлении переменного поля ( $\varphi = 0$ ):

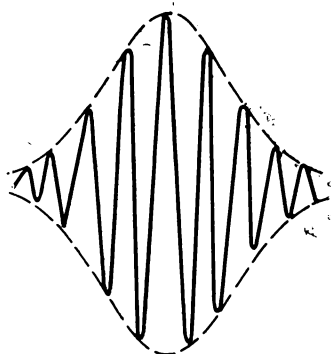
$$\begin{aligned} M_x(t) + iM_y(t) = & iM_0 \left[ \sin \alpha_m \cos^2 \frac{\beta_m}{2} \Phi(t) + \right. \\ & + \left. \cos \alpha_m \sin \beta_m \Phi(t - \tau) - \sin \alpha_m \sin^2 \frac{\beta_m}{2} \Phi(t - 2\tau) \right]. \quad (15.5) \end{aligned}$$

Функция

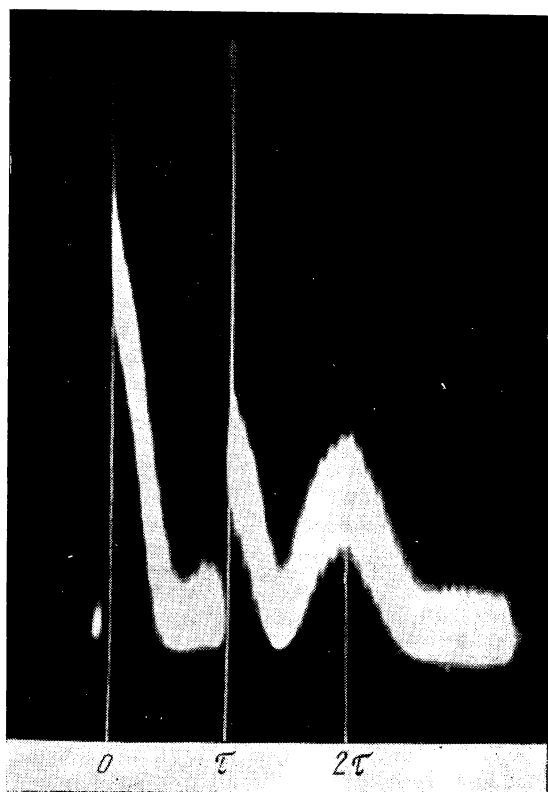
$$\Phi(t - n\tau) = \exp \left\{ i\omega(t - n\tau) - \frac{\sigma^2(t - n\tau)^2}{2} \right\} \quad (15.6)$$

представлена на рис. 5. Она практически всегда равна нулю, за исключением моментов времени  $t$ , близких к  $n\tau$ , для которых удовлетворяет условие  $\sigma^2(t - n\tau)^2 \lesssim 1$ .

Результат (15.5) представляет собой выражение для хорошо изученного отклика спин-системы на два электромагнитных импульса. Первый и второй члены (15.5) описывают ядерную индукцию после первого и второго импульса соответственно, а третий член — спиновое эхо при  $t = 2\tau$ .



Р и с . 5. График функции формы (15.6)



Р и с . 6. Сигналы свободной прецессии и спинового эха протонов воды; возбужденные двумя электромагнитными импульсами

Первый импульс осуществляет поворот магнитных моментов на  $90^\circ$ , второй — поворот примерно на  $140^\circ$  (фото И. Х. Музеева)

На рис. 6 изображен сигнал спинового эха протонов ( $I = 1/2$ ) воды, возникающий после двух электромагнитных импульсов, каждый из которых сопровождается сигналом свободной прецессии. Периодические изменения сигналов с частотой  $\omega$  не видны. Кривые представляют собой затухание амплитуд сигналов свободной прецессии и форму эха и соответствуют функциям

$$\exp\left\{-\frac{\sigma^2 t^2}{2}\right\}, \exp\left\{-\frac{\sigma^2(t-\tau)^2}{2}\right\} \text{ и } \exp\left\{-\frac{\sigma^2(t-2\tau)^2}{2}\right\}$$

соответственно.

## Б. Два акустических импульса

Уже было показано, что одиночный акустический импульс при эквидистантном спектре спин-системы не формирует прецессирующих компонент намагниченности с точностью до членов, пропорциональных первой степени малого параметра  $\xi = \hbar\omega_0/kT$ . Анализ приведенных решений уравнений типа Блоха показывает, что и после двух одинаковых акустических импульсов не возникает прецессирующих компонент магнитного момента, так как в этом случае начальные условия в решениях для  $\langle I_{\pm}(t) \rangle$  всегда равны нулю. Поэтому имеет смысл рассматривать действие на спин-систему разных акустических импульсов или акустические и электромагнитные импульсы совместно.

Пусть первым на спин-систему, находящуюся до этого в равновесии, действует акустический импульс, вызывающий  $\Delta m = \pm 1$  переходы. Тогда, согласно (14.9) и (13.12), к моменту  $\tau > t_1$  ( $t_1$  — длительность первого импульса) отличными от нуля будут следующие средние значения спиновых операторов:

$$\begin{aligned} \langle \hat{I}_z(\tau) \rangle &= \langle \hat{I}_z(t_1) \rangle = I^0 \cos \alpha_1, \\ \langle \hat{Q}^{\pm 1}(\tau) \rangle &= \pm i I^0 \sin \alpha_1 e^{\pm i \Delta(\tau - t_1) \mp i \psi_1}. \end{aligned} \quad (15.7)$$

Если вторым на спин-систему в момент  $t = \tau$  действует акустический импульс, возбуждающий  $\Delta m = \pm 2$  переходы, то исходя из (13.18) и начальных условий (15.7) имеем

$$\langle \hat{I}_+(\tau + t_2) \rangle = \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 e^{-i \Delta(\tau - t_1) + i(\psi_1 - \psi_2)}.$$

Отсюда для момента времени  $t > \tau + t_2$  в лабораторной системе отсчета получаем

$$\langle \hat{I}_+(t) \rangle = I^0 \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 e^{i \omega t + i \Delta(t - 2\tau) + i(\psi_1 - \psi_2)}. \quad (15.8)$$

При нахождении суммарного магнитного момента образца необходимо учитывать, что длина акустической волны обычно во много раз меньше размеров образца. Для этого на данном этапе

расчета нужно указать, стоячие или бегущие акустические колебания возбуждаются в импульсе. Рассмотрим сначала последние. В этом случае, как отмечалось в § 13,

$$\alpha_q = b_q t_q = \frac{3}{8} \mathcal{A} S_{11} E_0 \sin^q \left( \frac{2\theta}{q} \right) t_q \equiv \beta_q, \quad (15.9)$$

а фазы первого и второго импульсов соответственно равны:

$$\Psi_1 = \mathbf{k}_1 \mathbf{r}, \quad \Psi_2 = \mathbf{k}_2 \mathbf{r} + 2\omega t, \quad (15.10)$$

где  $\mathbf{r}$  — радиус-вектор рассматриваемого ядра,  $\mathbf{k}_q$  — волновой вектор акустических колебаний импульса  $q$ . Таким образом, в выражении (15.8), помимо случайного разброса  $\Delta$  от ядра к ядру, меняется фаза  $\psi_q$  (15.10). Поэтому для нахождения отклика всей спин-системы вместо суммирования (14.5) должно быть проведено суммирование с усреднением по объему:

$$\sum_{j=1}^N \rightarrow N \frac{1}{V} \int dV \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} e^{-\Delta^2/2\sigma^2} d\Delta. \quad (15.11)$$

После суммирования (15.11) и умножения на  $\gamma_n \hbar$  выражение (15.8) приобретает вид

$$M_x(t) + M_y(t) = M_0 \sin \beta_1 \sin \beta_2 \Phi(t - 2\tau) \overline{\exp \{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \mathbf{r}\}}. \quad (15.12)$$

Этот результат был получен в работе [5].

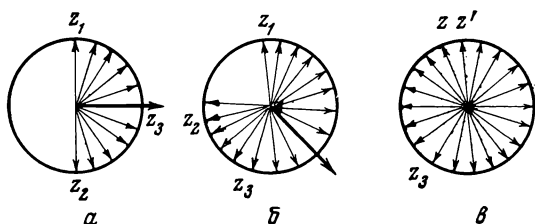
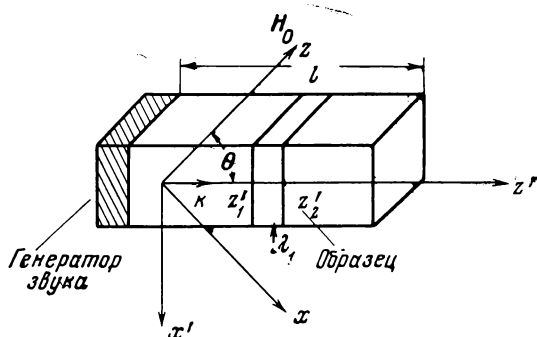
Для упрощения объемного интеграла предположим, что сечение образца, перпендикулярное направлению распространения звука ( $K_q$ ), постоянно. В связанной с образцом системе координат  $x'y'z'$  (рис. 7) имеем

$$\overline{\exp \{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \mathbf{r}\}} = \frac{1}{lV} \int_V e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \mathbf{r}} dV = \frac{1}{l} \int_0^l e^{i2\pi z'} \left( \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right) dz', \quad (15.13)$$

где  $l$  — размер образца в направлении распространения звука, а  $\lambda_q$  — длина акустической волны импульса  $q$ . Для рассмотренной пары акустических импульсов  $\lambda_2 = \frac{1}{2} \lambda_1$ , поэтому

$$\overline{\exp \{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \mathbf{r}\}} = \frac{i}{2\pi} \frac{\lambda_1}{l} [e^{+i2\pi l/\lambda_1} - 1].$$

Если на длине  $l$  укладывается четное число  $n$  полуволен  $l = n\lambda_1/2$ , выражение (15.13) обращается в нуль, при нечетном  $n$  оно равно  $(-i/\pi)(\lambda_1/l)$ . Значения (15.13) при других соотношениях между  $\lambda_1$  и  $l$  лежат между нулем и  $(-i/\pi)(\lambda_1/l)$ . Отсюда можно заключить, что вклад в суммарный магнитный момент от произвольного слоя толщиной в длину акустической волны  $\lambda_1$  равен нулю. Отличное от нуля значение  $M_+(t)$  получается, если длина об-



Р и с . 7. Расположение магнитных моментов ядер, лежащих в слое  $\Delta z'$ , после действия на спин-систему резонансного акустического импульса

а)  $z_1 - z_3 = \lambda/2$ ; б)  $z_1 - z_3 = 3\lambda/2$ ; в)  $z_1 - z_3 = \lambda$  ( $t = \text{const}$ ). Жирной стрелкой указано направление суммарного магнитного момента слоя

разца не кратна длине акустической волны:  $l = n\lambda_1 + l'$ . Вклад в  $M_+(t)$  вносит только небольшой слой  $l' < \lambda_1$ .

Отмеченный факт имеет наглядное объяснение. Действие акустической волны в точке  $z_2'$  в точности повторяет ее действие в  $z_1'$  ( $z_2' > z_1'$ ) (см. рис. 7), но с опозданием на время  $\Delta t = (z_2' - z_1')/v = \Delta z_{21}/v$ , где  $v$  — скорость звука. За это время магнитный момент ядра 1, расположенного в плоскости  $x'z'x$ , совершая прецессию, обгонит момент ядра 2 на угол  $\varphi_2 = \omega \Delta t = 2\pi \Delta z_{21}/\lambda_1$ . Магнитный момент некоторого третьего ядра, расположенного между ними ( $z_1' < z_3' < z_2'$ ), опишет меньший угол  $\varphi_3 < \varphi_2$ . Таким образом, в любой момент времени  $t$  магнитные моменты ядер, лежащих в слое  $\Delta z'$ , равномерно распределяются внутри угла  $\varphi = 2\pi \Delta z'/\lambda_1$  и при  $\Delta z' = \lambda_1$  суммарная намагниченность слоя равна нулю (рис. 7, в).

Для стоячих акустических колебаний  $\psi_1 = 0$ ,  $\psi_2 = 2\omega t$  и  $a_q$  определяется выражением (13.3). После проведения суммирования (15.11) из (15.8) в этом случае находим

$$M_+(t) = M_0 \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \Phi(t - 2\tau), \quad (15.14)$$

$$\overline{\sin \alpha_1 \sin \alpha_2} = \frac{\lambda_1}{2\pi l} \int_0^{2\pi/\lambda_1} \sin(\beta_1 \sin U) \sin(\beta_2 \sin 2U) dU, \quad (15.15)$$

где  $\alpha_q = \beta_q \sin(2\pi qz'/\lambda_2)$  и  $\beta_q$  совпадает с выражением (15.9). Можно показать, что при  $l = n\lambda_1/2$ , где  $n$  — целое число, интеграл (15.15) обращается в нуль. Это объясняется тем, что рассмотренная комбинация акустических импульсов поворачивает в противоположные стороны магнитные моменты ядер, находящихся на расстоянии в полволны, так что в сумме их моменты равны нулю.

Если же акустические импульсы прикладываются к спин-системе в обратной последовательности, т. е. сначала возбуждаются  $\Delta m = \pm 2$  переходы, а затем переходы  $\Delta m = \pm 1$ , то сигнал эха оказывается равным

$$M_+(t) = M_0 \sin \alpha_1 \sin^2 \frac{\alpha_1}{2} \sin \alpha_2 \Phi(t - 3\tau) \overline{\exp\{i(\mathbf{k}_2 - 3\mathbf{k}_1) \mathbf{r}\}} \quad (15.16)$$

для бегущих акустических колебаний. Из-за присутствия экспоненты

$$\overline{\exp\{i(\mathbf{k}_2 - 3\mathbf{k}_1) \mathbf{r}\}} = \overline{\exp\{-i2\pi z'/\lambda_1\}} \leq \lambda_1/\pi l. \quad (15.17)$$

выражение (15.16) оказывается значительно меньше, чем (15.5).

Для стоячих акустических волн в выражении (15.16) экспонента (15.17) равна единице, но усреднению по координате подлежит величина

$$\overline{\sin \alpha_1 \sin^2 \frac{\alpha_1}{2} \sin \alpha_2} = \frac{1}{2} \left[ \overline{\sin \alpha_1 - \frac{1}{2} \sin 2\alpha_1} \right] \sin \alpha_2,$$

которая, как и величина (15.15), обращается при этом в нуль.

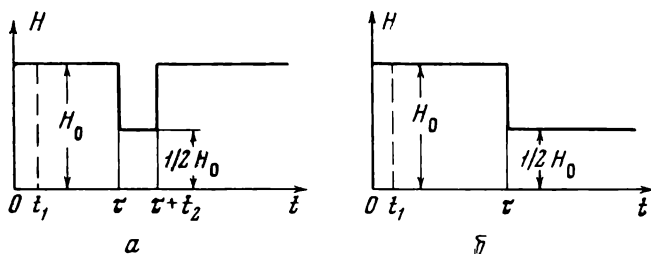
Изложенное выше показывает, что сигнал спинового эха, создаваемый двумя акустическими импульсами, либо равен нулю, либо оказывается в  $\lambda_1/l$  раз меньше эха от двух электромагнитных импульсов.

Выражения (15.12) и (15.16) подсказывают путь, по которому следует идти в поисках сигнала эха: нужно искать условия, при которых запаздывание от одного импульса компенсирует запаздывание от второго. Ниже будет показано, что это можно осуществить, комбинируя электромагнитный и акустические импульсы. Здесь мы лишь отметим один простой путь, сразу напрашивающийся при рассмотрении выражений (15.12) и (15.16), но имеющий, однако, только теоретический интерес вследствие больших трудностей его экспериментального осуществления.

---

<sup>1</sup> Требуется именно такое соотношение между  $l$  и  $\lambda$ , чтобы в образце установились стоячие волны.





Р и с . 8. Зависимость внешнего магнитного поля  $H_0$  от времени  $t_1$  и  $t_2$  — длительности импульсов,  $\tau$  — интервал между ними

Идея состоит в воздействии на спин-систему двумя одинаковыми акустическими импульсами; при этом в момент действия второго импульса магнитное поле должно быть в два раза уменьшено (рис. 8 а) так, чтобы второй импульс возбуждал переходы  $\Delta m = \pm 2$ . Тогда  $k_1 = k_2$ , и экспонента (15.13) обращается в единицу, а сигнал эха (15.12) по порядку величины становится равным сигналу эха от электромагнитных импульсов (15.5). Аналогичный результат получается] и для стоячих волн в импульсе. В этом случае вместо (15.15) сигнал эха пропорционален выражению

$$\begin{aligned} \overline{\sin \alpha_1 \sin \alpha_2} &= \frac{1}{k_1 l} \int_0^{k_1 l} \sin(\beta_1 \sin U) \sin(\beta_2 \sin U) dU = \\ &= \frac{1}{2} [J_0(\beta_1 - \beta_2) - J_0(\beta_1 + \beta_2)] \end{aligned}$$

( $J_0(x)$  — функция Бесселя нулевого порядка), которое по порядку величины может быть равно единице.

Если магнитное поле после окончания второго импульса не принимает первоначальное значение, а остается неизменным (рис. 8, б), то возбуждается сигнал эха при  $t = 3\tau$ :

$$M_+(t) = M_0 \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \Phi\left(\frac{t - 3\tau}{2}\right). \quad (15.18)$$

Отличие (15.18) от (15.12) обусловлено тем, что при получении (15.18) учитывалось, что начиная с момента  $t = \tau$  частота прецессии спинов составляет половину первоначальной частоты Лармора.

По аналогии легко заключить, что экспонента (15.17) в выражении (15.16) обратится в единицу, если частота первого импульса ( $\Delta m = \pm 2$ ) будет в 3 раза больше частоты второго (тогда  $k_2 = 3k_1$ ). Чтобы при этом в обоих случаях возбуждались резонансные переходы, во время действия второго импульса магнитное поле должно составлять  $2/3$  первоначальной величины. Если же поле

после окончания действия второго импульса не возвращается к первоначальному значению, то сигнал эха возбуждается при  $t = 7\tau$  и равен

$$M_+(t) = M_0 \sin \alpha_1 \sin \frac{2\alpha_1}{2} \sin \alpha_2 \Phi \left( \frac{t-7\tau}{2} \right).$$

В обоих случаях сигнал будет совпадать по порядку величины с (15.5).

## В. Электромагнитный и акустические импульсы

Пусть первым на спин-систему, находившуюся до этого в равновесии, действует акустический импульс, вызывающий переходы  $\Delta m = q$ . Тогда, согласно (13.14), (13.15) и (13.12), имеем

$$\langle \hat{I}_z(\tau) \rangle = \langle \hat{I}_z(t_1) \rangle = I^0 \cos(q\alpha_q). \quad (15.19)$$

Действие электромагнитного импульса, приложенного при  $t = \tau$ , также определяется решением (13.14), но с начальным условием (15.19):

$$\langle \hat{I}_+(\tau + t_2) \rangle = iI^0 \sin \alpha_m \cos(q\alpha_q) e^{-i\psi_m}.$$

Отсюда для  $t > \tau + t_2$ , согласно (13.12), находим

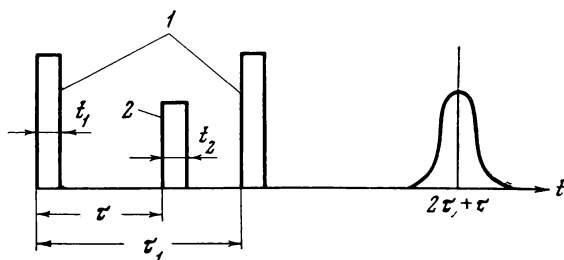
$$\langle \hat{I}_+(t) \rangle = iI^0 \sin \alpha_m \cos(q\alpha_q) e^{i\Delta(t-\tau-t_2)-i\psi_m}, \quad (15.20)$$

где  $t_2$  — длительность электромагнитного импульса. Так как электромагнитный импульс приложен спустя время  $\tau$  после начала отсчета, его фаза  $F_m$  равна  $\omega\tau$ , а  $\psi_m = \omega\tau - \varphi$ . Умножим (15.20) на  $\gamma_n \hbar$  и подставим туда фазу  $\psi_m$ , тогда после суммирования (15.11) по ядрам образца и перехода к лабораторной системе отсчета получим

$$M_+(t) = iM_0 \cos(q\alpha_q) \sin \alpha_m e^{i\varphi} \Phi(t - \tau). \quad (15.21)$$

Этот результат показывает, что электромагнитный импульс, следующий за акустическими, не возбуждает сигнала эха. Возникает лишь сигнал ядерной индукции после второго импульса, причем амплитуда этого сигнала несет на себе «следы» действия предшествующего акустического импульса в виде множителя  $\cos(q\alpha_q)$ .

Если первым на спин-систему действует электромагнитный импульс, то начальные условия для акустического импульса, приложенного при  $t = \tau$ , определяются выражением (15.1). Проведя необходимые расчеты, можно убедиться, что акустический импульс, вызывающий  $\Delta m = \pm 2$  переходы, не создает ни-



Р и с. 9. Последовательность акустических (1) ( $\Delta m = \pm 2$ ) и электромагнитных (2) импульсов, формирующих сигнал эха при  $t = 2\tau + \tau_1$ .

каких дополнительных сигналов, а импульс стоячих акустических волн, вызывающих  $\Delta m = \pm 1$  переходы, возбуждает сигнал эха при  $t = 2\tau$ :

$$M_+(t) = -iM_0 \sin \alpha_\mu \sin \frac{\alpha_1}{2} \sin \frac{3\alpha_1}{2} e^{-i\varphi} \Phi(t - 2\tau), \quad (15.22)$$

$$\begin{aligned} \overline{\sin \frac{\alpha_1}{2} \sin \frac{3\alpha_1}{2}} &= \frac{1}{l} \int_0^l \sin \left( \frac{\beta_1}{2} \sin k_1 z \right) \sin \left( \frac{3\beta_2}{2} \sin k_1 z \right) dz = \\ &= \frac{1}{2\pi n} \int_0^{n\pi} [\cos(\beta_1 \sin U) - \cos(2\beta_1 \sin U)] dU = \\ &= \frac{1}{2} [J_0(\beta_1) - J_0(2\beta_1)], \end{aligned}$$

где, как и прежде, полагалось  $k_1 l = n\pi$ , а  $J_0(x)$  — функция Бесселя нулевого порядка.

Импульс бегущих акустических колебаний и в этом случае не дает сигнала эха, так как соответствующее выражение оказывается пропорциональным мнимой части  $\exp\{-i2k_1 r\}$ , которая при  $k_1 l = n\pi$  обращается в нуль.

В заключение остановимся на одной, по-видимому, наиболее доступной для экспериментального осуществления комбинации импульсов, приводящих к эффекту спинового эха даже в случае бегущих акустических волн. Рассмотрим действие на спин-систему двух приложенных через интервал  $\tau_1$  акустических импульсов, вызывающих  $\Delta m \pm 2$  переходы, и электромагнитного импульса, приложенного между ними при  $t = \tau < \tau_1$  (рис. 9).

Отличные от нуля средние значения спиновых операторов после действия на спин-систему акустического импульса  $\Delta m = 2$  при  $t = 0$  даются формулами (14.9). К моменту включения электромагнитного импульса при  $t = \tau$  эти средние значения оказы-

ваются равными

$$\langle \hat{I}_z(\tau) \rangle = I^0 \cos(2\alpha_2), \quad \langle \hat{Q}^{\pm 2}(\tau) \rangle = \pm i I^0 \sin(2\alpha_2) e^{\pm i 2\Delta(\tau - t_1) \mp i \psi_2},$$

а непосредственно после электромагнитного импульса, согласно (13.14), (13.16) и (13.17), имеем

$$\begin{aligned} \langle \hat{I}_{\pm}^{\sim}(\tau + t_2) \rangle &= \pm i I^0 \cos(2\alpha_2) \sin \alpha_m e^{\mp i \psi_m}, \\ \langle \hat{Q}^{\pm 1}(\tau + t_2) \rangle &= I^0 \sin 2\alpha_2 \sin \alpha_m \left[ \sin^2 \frac{\alpha_m}{2} e^{\mp i [3\psi_m - \psi_2 + 2\Delta(\tau - t_1)]} - \right. \\ &\quad \left. - \cos^2 \frac{\alpha_m}{2} e^{\pm i [\psi_m - \psi_2 + 2\Delta(\tau - t_1)]} \right], \end{aligned}$$

где  $t_1$  и  $t_2$  — длительности первого и второго импульсов. Умножив эти выражения на  $\exp \{ \pm i \Delta(\tau_1 - \tau - t_2) \}$ , получим начальные условия к моменту включения третьего импульса ( $t = \tau_1$ ), результат действия которого на спин-систему определяется соотношением (13.18):

$$\langle \hat{I}_{+}^{\sim}(\tau_1 + t_3) \rangle = \langle \hat{I}_{+}(\tau_1) \rangle \cos \tilde{\alpha}_2 + i \langle \hat{Q}_{-1}(\tau_1) \rangle e^{-i \tilde{\psi}_2} \sin \tilde{\alpha}_2,$$

где  $t_3$ ,  $\tilde{\alpha}_2$  и  $\tilde{\psi}_2$  — длительность, угол поворота и фаза третьего импульса. Для произвольного момента времени  $t$  после третьего импульса отсюда находим

$$\begin{aligned} \langle \hat{I}_{+}(t) \rangle &= e^{i\omega t} \langle \hat{I}_{+}^{\sim}(t) \rangle = e^{i\omega t + i\Delta(t - \tau_1 - t_3)} \langle \hat{I}_{+}(\tau_1 + t_3) \rangle = \\ &= i I^0 \cos(2\alpha_2) \sin \alpha_m \cos \tilde{\alpha}_2 e^{i\Delta(t - \tau) + i(\omega t - \psi_m)} - \\ &- I^0 \sin 2\alpha_2 \sin \alpha_m \sin \tilde{\alpha}_2 \left[ \cos^2 \frac{\alpha_m}{2} e^{i(\omega t - \tilde{\psi}_2 - \psi_m + \psi_2) + i\Delta(t - 2\tau_1 - \tau)} + \right. \\ &\quad \left. + \sin^2 \frac{\alpha_m}{2} e^{i(\omega t - \tilde{\psi}_2 - \psi_2 + 3\psi_m) + i\Delta(t - 2\tau + 3\tau_1)} \right] \end{aligned} \quad (15.23)$$

(малые величины  $\Delta t_i$  в экспонентах опущены).

Фазы для рассмотренных импульсов равны:

$$\psi_2 = \mathbf{k}_2 \mathbf{r}, \quad \psi_m = \omega \tau - \varphi, \quad \tilde{\psi}_2 = 2\omega \tau_1 + \mathbf{k}_2 \mathbf{r}.$$

Комбинируя их соответствующим образом, находим, что последнее слагаемое правой части (15.23) пропорционально  $\exp(i 2 \mathbf{k}_2 \mathbf{r})$ , а остальные члены не зависят от положения ядра в образце. Поэтому при суммировании (15.11) по образцу  $\exp \{ i 2 \mathbf{k}_2 \mathbf{r} \}$  обратится в нуль, а остальные члены дадут ( $t > 2\tau_1 + \tau$ ).

$$\begin{aligned} M_{+}(t) &= i M_0 \cos(2\alpha_2) \sin \alpha_m \cos \tilde{\alpha}_2 e^{i\varphi} \Phi(t - \tau) - \\ &- M_0 \sin(2\alpha_2) \sin \alpha_m \cos^2 \frac{\alpha_m}{2} \sin \tilde{\alpha}_2 \Phi(t - 2\tau_1 - \tau) e^{i\varphi}. \end{aligned} \quad (15.24)$$

Первый член выражения (15.24) описывает сигнал ядерной индукции после второго, электромагнитного импульса. Он совпадает с выражением (15.21), за исключением множителя  $\cos \alpha_2$ , который указывает, во сколько раз третий импульс уменьшает сигнал индукции после второго импульса (фактически из-за убывания  $\Phi(t - \tau)$  к началу третьего импульса этот сигнал уже исчезает.

Член, пропорциональный  $\Phi(t - 2\tau_1 - \tau)$ , дает сигнал эха при  $t = 2\tau_1 + \tau$  (рис. 9), имеющий тот же порядок величины, что и эхо от электромагнитных импульсов.

Для акустических импульсов со стоячими волнами все три члена выражения (15.24) оказываются отличными от нуля. В этом случае  $k_2 r$  не входит в выражение для фазы, а средние типа  $\sin(\beta_2 \sin k_2 r) \sin(2\beta_2 \sin k_2 r)$  или  $\cos(\beta_2 \sin k_2 r) \cos(2\beta_2 \sin k_2 r)$ , как было показано выше, сводятся к функциям Бесселя нулевого порядка от  $\beta_2 \pm 2\beta_2$ . Аналогичные, хотя и более громоздкие, результаты получаются для случая, когда первый и третий акустические импульсы возбуждают переходы  $\Delta m = \pm 1$ .

Предшествующее рассмотрение относилось к ядрам со спином  $I = 1$  и эквидистантным спектром.

В цитированных выше работах [1, 2, 5] были получены также теоретические результаты, касающиеся переходных процессов в спин-системах с эквидистантным и неэквидистантным спектром ядер со спином  $I > 1$ . Не излагая подробно эти результаты, остановимся лишь на некоторых выводах.

а) Результаты для эквидистантных уровней произвольного спина качественно совпадают с изложенными.

б) Неэквидистантный спектр представляет больше разнообразных возможностей для постановки эксперимента хотя бы потому, что при подходящем выборе величины и направления внешнего магнитного поля можно добиться наперед заданного соотношения между любой парой резонансных частот.

в) Уже после одного акустического импульса в неэквидистантном спектре возбуждается сигнал ядерной индукции, пропорциональный  $\xi = \hbar \omega_0 / kT$  в первой степени; однако он по-прежнему в  $\lambda/l$  раз меньше соответствующего сигнала от электромагнитного импульса.

В заключение остановимся на одной интересной возможности получения когерентной прецессии магнитных моментов ядер после действия на спин-систему импульса бегущих волн, предложенной Шутиловым и Антокольским [17]. Идея состоит в приложении к образцу постоянного магнитного поля с градиентом  $G$  сразу же после прохождения импульса через образец. При этом градиент должен быть направлен таким образом, чтобы ядра, до которых звук доходит с запаздыванием, оказались в большом магнитном поле и прецессировали быстрее. В результате этого различие в углах прецессии, которое будут иметь к моменту времени  $t$  ядра  $a$  и  $b$ , расположенные на расстоянии  $x_a$  и  $x_b$  от акустиче-

ского генератора, окажется равным  $\Delta\varphi_{ba} = (t\gamma_n G - \frac{\omega_0}{\nu})(x_b - x_a)$ .

В момент времени  $t_0 = \omega_0 / \nu\gamma_n G$  величина  $\Delta\varphi_{ba}$  обращается в нуль для любых значений  $x_a$  и  $x_b$ , т. е. при  $t = t_0$  все спины окажутся ориентированными в одном направлении. И если в этот момент отключить градиент магнитного поля, то дальше спины будут прецессировать параллельно друг другу.

Чтобы за время этого схождения ( $t_0$ ) не произошла расфазировка спинов по другим причинам, нужно, чтобы имело место неравенство  $t_0 < T_2$ . Выполнение этого неравенства требует создания больших импульсных градиентов магнитного поля. Например, чтобы  $t_0$  для ядер  $\text{Na}^{23}$  равнялось  $10^{-4}$  сек при прецессии на частоте  $10^7$  гц, в веществе со скоростью звука  $v = 3 \cdot 10^5$  см / сек требуется  $G \approx 300$  гс/см. В литературе описана аппаратура [18], позволяющая получать импульсные градиенты магнитного поля порядка 100 гс/см. Поэтому техническое воплощение идеи фокусировки прецессии спинов градиентом магнитного поля является, вероятно, довольно сложной задачей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Р. Кессель, ФТТ, 2, 1943, 1960; ЖЭТФ, 39, 812, 1960; Н. Г. Колоскова, У. Х. Копвиллем, ФММ, 10, 818, 1960; Изв. вузов. Радиофизика, 3, 904, 1960; Изв. вузов. Физика, № 4, 48, 1961, А. Р. Кессель, ЖЭТФ, 41, 1254, 1961; Изв. Казанского филиала АН СССР, серия физ.-матем. наук, вып. 1, 37, 1961.
2. У. Х. Копвиллем, Р. М. Минеева. ФММ, 13, 653, 1962; Изв. АН СССР, серия физ., 27, 93, 1963.
3. У. Х. Копвиллем. Изв. АН СССР, серия физ., 27, 95, 1963; ЖЭТФ, 42, 133, 1962.
4. У. Х. Копвиллем, Р. В. Шубина. Изв. вузов. Физика, № 5, 6, 1963.
5. У. Х. Копвиллем, М. И. Пирожков. Доклады на научной конференции КФТИ АН СССР, 3—6 мая 1967 г., Казань.
6. Э. Эндрю. Ядерный магнитный резонанс. ИЛ, 1957, стр. 250.
7. I. I. Rabi, N. F. Ramsey, I. Schwinger. Rev. Mod. Phys., 26, 167, 1954.
8. M. Menes, D. I. Bolef. J. Phys., Chem. Solids, 19, 79, 1961.
9. В. А. Шутилов, Г. Л. Антокольский, ФТТ, 9, 1231, 1967.
10. A. L. Bloom. Phys. Rev., 98, 1105, 1955; W. B. Mines. Phys. Rev., 141, 499, 1966.
11. А. Лёше. Ядерная индукция. ИЛ, 1963, гл. 2.
12. R. K. Wangsness, F. B. Bloch. Phys. Rev., 89, 728, 1953.
13. U. Fano. Rev. Mod. Phys., 29, 74, 1957.
14. P. F. Lurkat. J. phys. et rad., 19, 713, 1958.
15. А. Р. Кессель, ФТТ, 5 1055, 1963.
16. F. Bloch. Phys. Rev., 70, 460, 1946.
17. В. А. Шутилов, Г. Л. Антокольский. Доклады на научной конференции КФТИ АН СССР, 3—6 мая 1967 г., Казань; ФТТ (в печати).
18. E. O. Stejskal, I. E. Tanner. J. Chem. Phys., 42, 288, 1965.

# КВАНТОВОСТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ АКУСТИЧЕСКОГО РЕЗОНАНСА

## § 16. Реакция спин-системы на акустическое воздействие в линейном приближении

В рамках линейной теории необратимых процессов Кубо и Томита [1] дали общую теорию магнитного резонанса, позволившую с единой, квантостатистической точки зрения охватить широкий круг резонансных явлений. Они связали магнитные характеристики вещества с функцией релаксации магнитного момента и дали способ ее вычисления. Позднее Кубо [2] выразил через функции релаксации изменение произвольной физической величины, характеризующей систему под действием внешних сил.

Общность термодинамического подхода и удобство при описании магнитного резонанса наводят на мысль, что подобная теория даст хорошие результаты и для родственного явления — акустического резонанса. Точно так же, как в работе [1] была вычислена функция релаксации магнитного момента, можно вычислить функцию релаксации произвольной физической величины спин-системы, подверженной действию внешних сил. Эти результаты легко могут быть применены для описания свойств спин-системы вещества, в котором генерируются акустические колебания [3,4].

Пусть на изолированную систему (парамагнетик), характеризующуюся гамильтонианом  $\hat{\mathcal{H}}$ , действует периодическая внешняя сила  $F_A(t) = F_A^0 \cos \omega t$  и оператор энергии взаимодействия с этой силой есть

$$\hat{\mathcal{H}}_i = -\hat{A}F_A(t), \quad (16.1)$$

причем  $\hat{\mathcal{H}}_i \ll \hat{\mathcal{H}}$  ( $\hat{A}$ ,  $\hat{B}$ ,  $\hat{C}$  — операторы физических величин системы). Согласно теории Кубо [2], изменение  $\Delta \hat{B}$  физической величины  $\hat{B}$  рассматриваемой системы в линейном по  $\hat{\mathcal{H}}_i$  приближении равно

$$\Delta \hat{B} \langle \hat{B}(t) \rangle - \langle \hat{B} \rangle = \text{Re} \chi_{BA}^*(\omega) e^{i\omega t} F_A^0, \quad (16.2)$$

где  $\langle \dots \rangle = Sp \{ \dots e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} \} / Sp \{ e^{\beta \hat{\mathcal{H}}} \}$ ,  $\beta = 1 / kT$ ,  $T$  — температура системы.

Импеданс системы  $\chi_{BA}^*(\omega)$  выражается через функцию релаксации системы

$$\Phi_{BA}(t) = \frac{1}{2} \int_0^\beta d\lambda \langle \hat{A} \hat{B}(t + i\hbar\lambda) + \hat{B}(t - i\hbar\lambda) \hat{A} \rangle - \langle \hat{B} \hat{A}^0 \rangle \quad (16.3)$$

посредством соотношения

$$\chi_{BA}^*(\omega) = \chi'_{BA}(\omega) - i\chi''_{BA}(\omega) = \Phi_{BA}(0) - i\omega \int_0^\infty \Phi_{BA}(t) e^{-i\omega t} dt, \quad (16.4)$$

где  $\hat{B}(t) = e^{-i\hat{\mathcal{H}}t/\hbar} \hat{B} e^{i\hat{\mathcal{H}}t/\hbar}$ ,  $\hat{B}^0 \hat{A}^0$  — диагональные относительно гамильтониана системы  $\hat{\mathcal{H}}$  части операторов  $\hat{B}$  и  $\hat{A}$ ,  $\chi'$  и  $\chi''$  — действительные функции.

Тензор  $\chi_{BA}^*(\omega)$  является функцией частоты внешнего переменного поля, собственных частот системы  $\omega_\alpha$  и других параметров. Если объем образца принять равным единице, то в приложении к теории магнетизма  $\chi_{BA}^*(\omega)$  есть не что иное, как тензор магнитной восприимчивости, в теории электропроводности  $\chi_{BA}^*(\omega)$  есть тензор электропроводности и т. д. Величина  $\Phi_{BA}^{(0)}$  является статической магнитной восприимчивостью, статической электропроводностью и т. д.

Функция релаксации обладает следующими свойствами [1,2]:

$$\text{а) } \lim_{t \rightarrow \infty} \Phi_{BA}(t) = 0; \quad (16.5)$$

б) функция релаксации действительна:

$$\Phi_{BA}^*(t) = \Phi_{BA}(t); \quad (16.6)$$

$$\text{в) } \Phi_{BA}(-t) = \Phi_{AB}(t); \quad (16.7)$$

г) если интервалы между уровнями энергии, связанными с физическими величинами  $\hat{B}$  и  $\hat{A}$ , много меньше, чем  $kT$ , то функция релаксации просто выражается

$$\Phi_{BA}(t) = \frac{1}{\beta} [\psi_{BA}(t) - \langle \hat{B} \hat{A}^0 \rangle] \quad (16.8)$$

через функцию корреляции физических величин  $\hat{B}$  и  $\hat{A}$

$$\psi_{BA}(t) = \langle \hat{B}(t) \hat{A} + \hat{A} \hat{B}(t) \rangle \equiv \langle \{ \hat{B}(t), \hat{A} \} \rangle; \quad (16.9)$$



д) фурье-преобразования функций корреляции и релаксации

$$g_{BA}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \psi_{BA}(t) dt, \quad (16.10)$$

$$f_{BA}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \Phi_{BA}(t) dt$$

связаны соотношением

$$g_{BA}(\omega) = E_{\beta}(\omega) f_{BA}(\omega), \quad E_{\beta}(\omega) = \frac{\hbar\omega}{2} \operatorname{cth}(\beta\hbar\omega), \quad (16.11)$$

причем

$$\lim_{\beta \rightarrow 0} E_{\beta}(\omega) = \frac{1}{\beta} = kT.$$

Энергия внешнего поля, поглощенная за один период колебаний, равна

$$E_1 = \int_0^{1/\nu} F_A(t) d\langle A(t) \rangle = \pi \chi''_{AA} |F_A^0|^2.$$

Поэтому в единицу времени поглощается энергия, равная  $\pi \nu \chi''_{AA}(\omega) |F^0|^2$ , а коэффициент поглощения равен

(16.12)

$$\sigma_A = \frac{\pi \nu |F_A^0|^2}{J_A} \chi''_{AA}(\omega) = \frac{\pi \omega^2 |F_A^0|^2}{2J_A} f_{AA}(\omega) = \frac{\pi \omega^2 |F_A^0|^2}{2J_A E_{\beta}(\omega)} g_{AA}(\omega),$$

где  $J_A$  — плотность потока энергии (вектор Умова), связанная с внешней силой  $F_A$ . Формула (16.12) получается исходя из определения  $\chi''(\omega)$  и свойств (16.6), (16.7) и (16.14). Действительно,

$$\chi''_{AA}(\omega) = \omega \int_0^{\infty} \Phi_{AA}(t) \cos \omega t dt = \frac{\omega}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{AA}(t) e^{-i\omega t} dt = \frac{\pi \omega}{E_{\beta}(\omega)} g_{AA}(\omega).$$

Выражение (16.12) показывает, что спектральная плотность поглощения  $\sigma_A^2(\omega)/(\omega)^2$  пропорциональна фурье-образу функции релаксации  $f_{AA}(\omega)$ . Нормированная на единицу величина  $f_{AA}(\omega)$

$$g_A(\omega) = C f_{AA}(\omega), \quad C^{-1} = \int_0^{\infty} f_{AA}(\omega) d\omega \quad (16.13)$$

является функцией формы линии поглощения.

Таким образом, функция релаксации характеризует поведение системы, подверженной слабому внешнему воздействию в

линейном по этому воздействию приближении. Точное ее вычисление, разумеется, невозможно, так как это эквивалентно решению задачи многих тел. Существует хороший метод приближенного вычисления функции релаксации, применимый для широкого класса систем с дискретным спектром [1]. Этот приближенный метод основан на следующих допущениях.

1. Теория линейна по переменному внешнему полю и поэтому пригодна только для слабых переменных полей. Таким образом исключаются из рассмотрения переходные процессы, возбуждаемые импульсами переменного поля, процессы насыщения и т. д.

2. Считается, что гамильтониан системы может быть представлен в виде

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}', \quad \hat{\mathcal{H}}_0 = \hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2, \quad (16.14)$$

$$[\hat{\mathcal{H}}_1, \hat{\mathcal{H}}_2] = 0 \text{ и } |\langle m | \hat{\mathcal{H}}' | n \rangle| \ll |\langle k | \hat{\mathcal{H}}_{1,2} | l \rangle|.$$

Гамильтониан  $\hat{\mathcal{H}}_1$  задает спектр изучаемой подсистемы (спин-системы) с характерными для данной задачи узкими, хорошо разделенными уровнями энергии, интервалы между которыми будут обозначаться  $\hbar\omega_\alpha$ ,  $\hbar\omega_\beta$  и т. д.  $\hat{\mathcal{H}}_2$  — гамильтониан остальных степеней свободы образца. При сопоставлении этого способа разбиения гамильтониана с классификацией спиновых взаимодействий, данной в § 2, легко видеть, что в оператор  $\hat{\mathcal{H}}_0$  из (16.14) входят взаимодействия первой группы ( $\hat{\mathcal{H}}_1$ ), задающие дискретный спектр изучаемой системы, и не рассматривавшийся в § 2 гамильтониан «решетки» ( $\hat{\mathcal{H}}_2$ ). Взаимодействия третьей и четвертой групп, ответственные за форму линии и процессы установления термодинамического равновесия на дискретных спиновых уровнях, отнесены в гамильтониане (16.14) в  $\hat{\mathcal{H}}'$ , а взаимодействие с переменным полем имеет вид (16.1).

3. Используется высокотемпературное приближение, выражающееся в неравенстве

$$|\langle m | \hat{\mathcal{H}}_1 | m \rangle - \langle n | \hat{\mathcal{H}}_1 | n \rangle| \equiv \hbar\omega_{mn} \ll kT. \quad (16.15)$$

Это предположение позволяет проводить более простые расчеты функции корреляции (16.9) вместо расчетов функции релаксации.

4. Энергия  $\hat{\mathcal{H}}'$  не существенна для равновесного распределения системы

$$\langle D \rangle = \text{Sp} \{ D e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}_0} \} / \text{Sp} \{ e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}_0} \}. \quad (16.16)$$

Это допущение можно рассматривать как следствие (16.14) и (16.15). Оно позволяет независимо усреднять переменные, относящиеся к динамической подсистеме ( $\hat{\mathcal{H}}_1$ ) и к остальным степеням свободы ( $\hat{\mathcal{H}}_2$ ).

5. Предполагается, что вследствие малости энергии  $\hat{\mathcal{H}}'$  по сравнению с  $\hat{\mathcal{H}}_0$  в разложении функции корреляции можно ограничиться членами, пропорциональными  $(\hat{\mathcal{H}}')^2$ , и восстановить по ним вид функции корреляции в форме (16.19).

Для вычисления функции корреляции (16.9) необходимо найти закон изменения во времени оператора  $\hat{B}(t)$ . Приближенная методика расчета, предложенная в работе [1], состоит в решении уравнения движения для оператора  $\hat{B}$

$$i\hbar \frac{\partial \hat{B}}{\partial t} = [\hat{B}, \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}'] \quad (16.17)$$

методом итераций

$$\begin{aligned} \hat{B}(t) &= \sum_{n=0}^{\infty} \hat{B}^{(n)}(t), \\ \hat{B}^{(n)}(t) &= (i\hbar)^{-n} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 \dots \int_0^{t_{n-1}} dt_n [\dots [\hat{B}^{(0)}(t), \hat{\mathcal{H}}'(t_1)] \hat{\mathcal{H}}'(t_2)] \dots \hat{\mathcal{H}}'(t_n), \\ \hat{B}^{(0)}(t) &= e^{i\hat{\mathcal{H}}_0 t/\hbar} \hat{B} e^{-i\hat{\mathcal{H}}_0 t/\hbar}, \quad \hat{\mathcal{H}}'(t_n) = e^{i\hat{\mathcal{H}}_0 t_n/\hbar} \hat{\mathcal{H}}' e^{-i\hat{\mathcal{H}}_0 t_n/\hbar} \end{aligned} \quad (16.18)$$

и в восстановлении вида функции корреляции по первым трем членам бесконечного ряда (16.18) в форме

$$\begin{aligned} \Psi_{BA}(t) &= \langle \{\hat{B}^{(0)}(t), \hat{A}\} \rangle \left[ 1 + \frac{\langle \{\hat{B}^{(1)}(t), \hat{A}\} \rangle}{\langle \{\hat{B}^{(0)}(t), \hat{A}\} \rangle} + \frac{\langle \{\hat{B}^{(2)}(t), \hat{A}\} \rangle}{\langle \{\hat{B}^{(0)}(t), \hat{A}\} \rangle} + \dots \right] \approx \\ &\approx \langle \{\hat{B}^{(0)}(t), \hat{A}\} \rangle \exp \left[ \frac{\langle \{\hat{B}^{(1)}(t), \hat{A}\} \rangle}{\langle \{\hat{B}^{(0)}(t), \hat{A}\} \rangle} + \frac{\langle \{\hat{B}^{(2)}(t), \hat{A}\} \rangle}{\langle \{\hat{B}^{(0)}(t), \hat{A}\} \rangle} \right]. \end{aligned} \quad (16.19)$$

Без ограничения общности операторы  $\hat{A}$ ,  $\hat{B}$  и  $\hat{\mathcal{H}}'$  могут быть представлены в виде

$$\hat{A} = \sum_{\alpha} \hat{A}_{\alpha} = \sum_{\alpha} \hat{A}^{\alpha} \hat{a}_{\alpha}, \quad \hat{B} = \sum_{\beta} \hat{B}_{\beta} = \sum_{\beta} \hat{B}^{\beta} \hat{b}_{\beta}, \quad \hat{\mathcal{H}}' = \sum_{\gamma} \hat{P}_{\gamma} = \sum_{\gamma} \hat{P}^{\gamma} \hat{p}_{\gamma}, \quad (16.20)$$

$$\begin{aligned} [\hat{A}^{\alpha}, \hat{\mathcal{H}}_2] &= [\hat{B}^{\beta}, \hat{\mathcal{H}}_2] = [\hat{P}^{\gamma}, \hat{\mathcal{H}}_2] = 0, \quad [\hat{a}_{\alpha}, \hat{\mathcal{H}}_1] = [\hat{b}_{\beta}, \hat{\mathcal{H}}_1] = \\ &= [\hat{p}_{\gamma}, \hat{\mathcal{H}}_1] = 0, \end{aligned}$$

где  $\hat{A}^{\alpha}$ ,  $\hat{B}^{\beta}$ ,  $\hat{P}^{\gamma}$  — операторы динамической подсистемы (спин-системы), имеющие единственный не равный нулю матричный элемент между уровнями энергии гамильтониана  $\hat{\mathcal{H}}_1$ , разделенными интервалами  $\hbar\omega_{\alpha}$ ,  $\hbar\omega_{\beta}$ ,  $\hbar\omega_{\gamma}$ ;  $\hat{a}_{\alpha}$ ,  $\hat{b}_{\beta}$ ,  $\hat{p}_{\gamma}$  — операторы, зависящие от тех степеней свободы, которые относятся к  $\hat{\mathcal{H}}_2$ . Сюда, в частности, могут быть отнесены спиновые операторы электронов (ядер) при изучении ядерного (электронного) резонанса, а также

координаты и скорости парамагнитных частиц. Будем условно называть операторы  $\hat{A}^\alpha$ ,  $\hat{B}^\beta$ ,  $\hat{P}_\gamma$  спиновыми операторами, а  $\hat{a}_\alpha$ ,  $\hat{b}_\beta$ ,  $\hat{p}_\gamma$  — координатными.

Рассмотрим важный частный случай, в котором координатные части операторов  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$  могут считаться постоянными

$$\hat{a}_\alpha, \hat{b}_\beta = \text{const.} \quad (16.21)$$

Условие (16.21) имеет место в магнитном резонансе, а также в акустическом резонансе в твердых телах. В этом случае в расчетах удобно использовать операторы  $\hat{A}_\alpha$ ,  $\hat{B}_\beta$ , считая, что их движение определяется только гамильтонианом  $\hat{\mathcal{H}}_1$ , а не рассматривать отдельно движение спиновых ( $\hat{A}^\alpha$ ,  $\hat{B}^\beta$ ) и координатных ( $\hat{a}_\alpha$ ,  $\hat{b}_\beta$ ) операторов.

Используя обозначения (16.20) и условие (16.21), выражение (16.19) можно представить в более удобном для расчетов и анализа виде [1,4]:

$$\begin{aligned} \Psi_{BA}(t) = \sum_{\alpha} \langle \{ \hat{B}_\alpha, \hat{A}_\alpha \} \rangle & \left( 1 - \sum_{\gamma (\omega_\gamma \neq 0)} \frac{\sigma_{\alpha\gamma}^2}{\omega_\gamma^2} \right) \exp \times \\ & \times \left\{ it(\omega_\alpha - \delta_\alpha^{(1)}) - \sum_{\gamma} \sigma_{\alpha\gamma}^2 \int_0^t (t - \tau) f_\gamma(\tau) e^{i\omega_\gamma \tau} d\tau \right\}. \end{aligned} \quad (16.22)$$

Величина

$$\sigma_{\alpha\gamma}^2 = \Pi_\gamma \frac{\langle \{ [\hat{B}_\alpha, \hat{P}_\gamma] [\hat{P}_{-\gamma}, \hat{A}_{-\alpha}] \} \rangle}{\hbar^2 \langle \{ \hat{B}_\alpha, \hat{A}_\alpha \} \rangle} \left( 1 + O\left(\frac{\hbar\omega_\alpha}{kT}\right) \right), \quad \Pi_\gamma = \langle |\hat{p}_\gamma|^2 \rangle \quad (16.23)$$

по своему смыслу является обобщенным вторым моментом резонансной (на частоте  $\omega_\alpha$ ) линии, обусловленным уширяющим взаимодействием  $\hat{\mathcal{H}}'_\gamma = \hat{P}_\gamma \hat{p}_\gamma$ . Сходство со стандартным определением второго момента линии резонансного поглощения (8.3) становится очевидным, если рассмотреть  $\sigma_{\alpha\gamma}^2$  для автокорреляционной функции ( $\hat{B} = \hat{A}$ ), описывающей форму линии поглощения:

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\gamma}^2 &= \frac{\langle \{ [\hat{A}_\alpha, \hat{\mathcal{H}}'_\gamma] [\hat{\mathcal{H}}'_{-\gamma}, \hat{A}_{-\alpha}] \} \rangle}{\hbar^2 \langle \{ \hat{A}_\alpha, \hat{A}_{-\alpha} \} \rangle} = - \frac{\langle \{ [\hat{\mathcal{H}}'_\gamma, \hat{A}_\alpha] [\hat{\mathcal{H}}'_{-\gamma}, \hat{A}_{-\alpha}] \} F_A^{0*} \rangle}{\hbar^2 \langle \{ \hat{A}_\alpha, \hat{A}_{-\alpha} \} F_A^{0*} \rangle} = \\ &= - \frac{\langle [\hat{\mathcal{H}}'_\gamma \hat{\mathcal{H}}_t^\alpha] [\hat{\mathcal{H}}'_{-\gamma}, \hat{\mathcal{H}}_t^{-\alpha}] \rangle}{\hbar^2 \langle \hat{\mathcal{H}}_t^\alpha, \hat{\mathcal{H}}_t^{-\alpha} \rangle}, \end{aligned}$$

где  $\hat{\mathcal{H}}_t^\alpha$  — часть оператора  $\hat{\mathcal{H}}_t$ , возбуждающая резонансные переходы между спиновыми уровнями энергии, разделенными интервалом  $\hbar\omega_\alpha$ .

Параметр

$$\delta_{\alpha}^{(1)} = \frac{\langle [\hat{B}_{\alpha}, \hat{\mathcal{H}}_0], \hat{A}_{-\alpha} \rangle}{\hbar \langle \{\hat{B}_{\alpha}, \hat{A}_{-\alpha}\} \rangle} = \frac{\langle \hat{p}_0 \rangle \langle [\{\hat{B}_{\alpha}, \hat{p}_0\}, \hat{A}_{-\alpha}] \rangle}{\hbar \langle \{\hat{B}_{\alpha}, \hat{A}_{-\alpha}\} \rangle} \quad (16.24)$$

определяет сдвиг первого порядка к резонансной частоте  $\omega_{\alpha}$ . Он отличен от нуля, если координатная часть оператора  $\hat{\mathcal{H}}'_{\gamma}$  не является случайной величиной. В противном случае  $\hat{\mathcal{H}}'_{\gamma}$  вносит вклад только лишь в ширину линии.

Наконец, функция

$$f_{\gamma}(\tau) = \frac{\langle \hat{p}_{\gamma}(\tau), \hat{p}_{-\gamma} \rangle}{\Pi_{\gamma}}, \quad \Pi_{\gamma} = \langle |\hat{p}_{\gamma}|^2 \rangle, \quad (16.25)$$

где  $\hat{p}_{\gamma}(\tau) = \exp \{ i \hat{\mathcal{H}}_2 \tau / \hbar \} \hat{p}_{\gamma} \exp \{ - i \hat{\mathcal{H}}_2 \tau / \hbar \}$ , является нормированной функцией корреляции координатной части оператора  $\hat{\mathcal{H}}'_{\gamma}$  в его движении, определяемом гамильтонианом  $\hat{\mathcal{H}}_2$ .

Фурье-образ функции (16.12) определяет согласно (16.9) и (16.13) функцию формы процесса, причем форма вблизи центра резонансной линии определяется асимптотическим поведением  $\psi_{BA}(t)$  при  $t \rightarrow \infty$ .

Вычисление координатных функций корреляции  $f_{\gamma}(\tau)$  представляет большие трудности. Поэтому, исходя из физического смысла, в конкретных задачах подбирают для  $f_{\gamma}(\tau)$  убывающие с ростом  $\tau$  функции. Исследование Кубо и Томиты [1] для частного вида функции корреляции  $f_{\gamma}(\tau) = \exp \{ - |\tau|/\tau_c \}$  показало, что при коротких временах корреляции  $\tau_c$ , соответствующих интенсивному беспорядочному движению, преобразование Фурье от (16.12) дает резонансную линию типа Лоренца. С ростом  $\tau_c$ , т. е. при замораживании движения, на крыльях линии возникают отклонения в сторону гауссовой формы, и при  $\tau_c \rightarrow \infty$  линия переходит в кривую Гаусса.

Действительно, для сред с интенсивным беспорядочным движением  $f_{\gamma}(\tau)$  быстро убывает, и поэтому, если интересоваться формой линии около центра, функция релаксации (16.22) принимает вид

$$\psi_{BA}(t) = \sum_{\alpha} \langle \{\hat{B}_{\alpha}, \hat{A}_{-\alpha}\} \rangle \left( 1 - \sum_{\gamma(\omega), \gamma \neq 0} \sigma_{\alpha\gamma}^2 / \omega_{\gamma}^2 \right) \exp \{ it(\omega_{\alpha} - \delta_{\alpha}^{(1)} + \sum_{\gamma} \sigma_{\alpha\gamma}^2 \tau_{\gamma}'') - |t| \sum_{\gamma} \sigma_{\alpha\gamma}^2 \tau_{\gamma}' \}, \quad (16.26)$$

где

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t (t - \tau) f_{\gamma}(\tau) e^{i\omega_{\gamma}\tau} d\tau \approx t \int_0^{\infty} f_{\gamma}(\tau) e^{i\omega_{\gamma}\tau} d\tau = t(\tau_{\gamma}' + i\tau_{\gamma}'').$$

Фурье-преобразование от (16.26) дает распределение Лоренца с шириной  $\Delta_\alpha = \sum_\gamma \sigma_{\alpha\gamma}^2 \tau_\gamma'$  и сдвигом  $\delta_\alpha = -\delta_\alpha^{(1)} + \sum_\alpha \sigma_{\alpha\gamma}^2 \tau_\gamma''$ .

Параметр ширины  $\Delta_\alpha$  обычно только численным множителем порядка единицы отличается от обратной величины времени установления термодинамического равновесия на уровнях энергии подсистемы 1 под влиянием взаимодействия  $\mathcal{H}'$  с подсистемой 2 [1]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{2\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_\gamma e^{i\omega_\gamma \tau} \frac{\langle [\mathcal{H}_1, \mathcal{H}'_\gamma(\tau)] [\mathcal{H}'_{-\gamma}, \mathcal{H}_1] \rangle}{\langle |\mathcal{H}_1|^2 \rangle} d\tau. \quad (16.27)$$

Как следует из (16.27), время спин-решеточной релаксации  $T_1$ , в отличие от параметра ширины  $\Delta_\alpha$ , определяется только свойствами исследуемой подсистемы и не зависит от способа выведения ее из равновесия, т. е. от  $\mathcal{H}_t$ .

В пределе «жесткой решетки» (отсутствие движения)  $f_\gamma(\tau) = 1$  и функция корреляции при больших  $t$  имеет форму

$$\begin{aligned} \psi_{BA}(t) = \sum_\alpha \langle \{\hat{B}_\alpha, \hat{A}_{-\alpha}\} \rangle & \left( 1 - \sum_{\gamma(\omega_\gamma \neq 0)} \sigma_{\alpha\gamma}^2 / \omega_\gamma^2 \right) \exp \times \\ & \times \left\{ it \left( \omega_\alpha - \delta_\alpha^{(1)} + \sum_{\gamma(\omega_\gamma \neq 0)} \frac{\sigma_{\alpha\gamma}^2}{\omega_\gamma} \right) - \frac{\sigma_{\alpha t}^2 t^2}{2} \right\}, \end{aligned} \quad (16.28)$$

приводящую к распределению Гаусса со вторым моментом  $\sigma_{\alpha 0}^2$  и сдвигом  $\delta_\alpha = -\delta_\alpha^{(1)} + \sum_\gamma \sigma_{\alpha\gamma}^2 / \omega_\gamma^{-1}$ .

Сумма  $\sum_\gamma \sigma_{\alpha\gamma}^2 / \omega_\gamma^2$ , являющаяся по сравнению с единицей величиной второго порядка малости по  $\mathcal{H}' / \mathcal{H}_0$ , ниже, как правило, будет опускаться.

Взаимодействия, которые по классификации § 2 относятся к четвертой группе, т. е. связаны со статическим разбросом электрических и магнитных полей на отдельных ядрах, в этой теории рассматриваются в приближении жесткой решетки и приводят к гауссовой форме резонансных линий.

Взаимодействия третьей группы, связанные с электромагнитными полями, зависящими от времени вследствие теплового движения, должны рассматриваться в приближении интенсивного движения, и поэтому они дают лоренцову форму контура резонансных линий.

Обычно в веществе присутствуют взаимодействия обоих типов и функция корреляции имеет более сложный вид:

$$\psi_{BA}(t) = \sum_{\alpha} \langle \{B_{\alpha}, \hat{A}_{-\alpha}\} \rangle \exp \left\{ i t (\omega_{\alpha} - \delta_{\alpha}) - |t| \sum_{\gamma} \sigma_{\alpha\gamma}^2 \tau'_{\gamma} - \frac{\sigma_{\alpha 0}^2 t^2}{2} \right\}, \quad (16.29)$$

который приводит к довольно громоздкому выражению для функции формы, оказывающейся промежуточной между кривыми Лоренца и Гаусса. Однако в конкретных задачах, как правило, одно из взаимодействий оказывается больше другого, и поэтому функция корреляции приближенно может быть представлена либо в виде (16.27), либо в виде (16.28).

Проиллюстрируем изложенные выше в абстрактной форме результаты конкретным расчетом коэффициента поглощения звука в кубическом ионном кристалле, в котором взаимодействие со звуком происходит через ядерные квадрупольные моменты (5.10), а спектр ядер создается постоянным внешним магнитным полем  $H_0$ . В этом случае  $\omega_{\alpha} = \alpha \omega_0 = \alpha \gamma_H H_0$  и в обозначениях § 5 имеем

$$\hat{A} = \sum_{\alpha=-2}^2 \hat{A}_{\alpha} = \sum_{\alpha=-2}^2 \hat{A}^{\alpha} a_{\alpha}, F_A = F_A^0 \cos \omega t, \\ \hat{A}_{\alpha}^{\alpha} = \hat{Q}_{2,\alpha}^i, a_{-\alpha} = (-1)^{\alpha} \frac{eQ}{2I(2I-1)} S_{11/2}^{-2}(\theta, \varphi), F_A^0 = -E_0 \sin k r_i, \quad (16.30)$$

где  $E_s(t) = 2E_0 \sin k r_i \cos \omega t$  — деформации, производимые стоячими акустическими колебаниями около ядра  $i$ ,  $r_i$  — координата ядра  $i$ . В пределе жесткой решетки (16.27) для автокорреляционной функции оператора  $\hat{A}^{\alpha} = \hat{Q}_{2\alpha}^i$  имеем

$$\psi_{Q_2, \alpha Q_2, -\alpha}(t) = |a_{\alpha}|^2 \langle \{ \hat{Q}_{2,\alpha}^i, Q_{2,-\alpha}^i \} \rangle \left[ \exp \left\{ i \left( \alpha \omega_0 - \sum_{\gamma \neq 0} \frac{\sigma_{\alpha\gamma}^2}{\gamma \omega_0} \right) t - \frac{1}{2} \sigma_{\alpha 0}^2 t^2 \right\} + \text{компл. сопр.} \right], \quad (16.31)$$

а ее фурье-образ равен

$$g_{Q_2, \alpha Q_2, -\alpha}(\omega) = \frac{3}{40} I(I+1)(2I-1)(2I+3) \sin^{2\alpha} \left( \frac{2\theta}{\alpha} \right) \times \\ \times [g_{\alpha}(\omega) + g'_{-\alpha}(\omega)], \quad (16.32)$$

где  $g_{\alpha}(\omega)$  — гауссова функция формы

$$g_{\alpha}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{\alpha 0}} \exp \left\{ - \left( \omega - \alpha \omega_0 + \sum_{\gamma \neq 0} \frac{\sigma_{\alpha\gamma}^2}{\gamma \omega_0} \right)^2 / 2\sigma_{\alpha 0}^2 \right\}. \quad (16.33)$$

## Вычисление вторых моментов

$$\sigma_{\alpha\gamma}^2 = \frac{\langle [\hat{Q}_{2,\alpha}^i, \hat{\mathcal{H}}_\gamma'] [\hat{\mathcal{H}}_{-\gamma}', \hat{Q}_{2,-\alpha}^i] \rangle}{\hbar^2 \langle \hat{Q}_{2,\alpha}^i, \hat{Q}_{2,-\alpha}^i \rangle} \quad (16.34)$$

проводится по схеме, ничем принципиально не отличающейся от проведенных в Приложении В расчетов второго момента линии ЯАР, обусловленного изотропным обменным взаимодействием. Из выражений (16.29), (16.31) и (16.33) видно, что роль второго момента  $\sigma_{\alpha 0}^2$  (называемого адиабатическим) существенно отличается от роли остальных моментов в форме линии. Адиабатические моменты обусловлены той частью ( $\hat{\mathcal{H}}_0'$ ) гамильтониана взаимодействий  $\hat{\mathcal{H}}'$ , которая не вызывает переходов между уровнями гамильтониана  $\hat{\mathcal{H}}_1$ , а производит адиабатические сдвиги уровней. Значения адиабатических вторых моментов для некоторых часто встречающихся источников уширения резонансных линий приведены в § 8<sup>1</sup>. Выражения для неадиабатических ( $\omega_\gamma \neq 0$ ) вторых моментов линий акустического резонанса, рассчитанные в работе [26], приведены в Приложении В.

Подставляя в (16.12) выражения (16.32) и (16.30), а также выражение для плотности потока энергии стоячих звуковых волн

$J = dv^3 E_0^3$  и проведя суммирование по ядрам  $\left( \sum_{i=1}^N \sin^2 \mathbf{k} \mathbf{r}_i = \frac{1}{2} \right)$ , находим коэффициент ЯАР поглощения:

$$\sigma_a = \frac{3}{320} I(I+1)(2I-1)(2I+3) \frac{N \omega^2 \mathcal{A}^2 S_{11}^2}{dv^3 k T} \sum_{\gamma=1,2} \sin^{2\alpha} \left( \frac{2\theta}{\alpha} \right) [g_\alpha(\nu) + g_\alpha(\nu)] . \quad (16.35)$$

В отличие от выражения (6.5), найденного другим путем, при получении выражения (16.35) была автоматически вычислена функция формы (16.33). Она является нормированной кривой Гаусса со вторым моментом  $\sigma_{\alpha 0}^2$ . Такой вид функции формы обусловлен принятым при выводе выражения (16.31) приближением жесткой решетки.

## § 17. Ядерная индукция, возбуждаемая стационарными акустическими колебаниями [4]

Под действием ультразвука наряду с поглощением в спин-системах происходят и другие процессы. Интересно, в частности, знать, могут ли акустические колебания возбудить прецессионное дви-

<sup>1</sup> Определенный в § 8 второй момент  $M_2$  линии ЯАР поглощения, соответствующей переходам  $\Delta m = \pm 2$ , равен  $\sigma_{\alpha 0}^2 / 4\pi^2$ .



жение перпендикулярных постоянному магнитному полю компонент ядерной намагниченности, как это при подходящих условиях делается с помощью переменного магнитного поля. Другими словами, возможен ли эффект типа ядерной индукции Блоха на ультразвуке?

Рассмотрим снова кубический кристалл: энергетический спектр ( $\omega_\alpha = \alpha\omega_0$ ) и оператор взаимодействия со звуком остаются такими же, как в § 16, т. е. оператор  $\hat{A}$  и сопряженная ему внешняя сила определяются выражениями (16.30). Однако в отличие от предшествующего параграфа здесь необходимо проследить за изменением во времени компонент ядерной намагниченности  $M^i(t) = \gamma_\pi \hbar I^i(t)$  образца, т. е. за

$$\hat{M}_\alpha^i = \hat{B}^i(\alpha\omega_0) = \gamma_\pi \hbar \hat{I}_\alpha^i, \quad \hat{I}_0^i = \hat{I}_z, \quad \hat{I}_{\pm 1} = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y.$$

Предположим, что форма линий определяется статическими локальными полями, тогда в приближении жесткой решетки имеем

$$\Psi_{M_\alpha A_{-\alpha}}(t) = \gamma_\pi \hbar (-1)^{\alpha} f_2^\alpha(\theta, \varphi) \mathcal{A}S_{11} \langle \{\hat{I}_\alpha^i \hat{Q}_{2,-\alpha}^i\} \rangle \exp \{i\omega_\alpha^* t - \sigma_{\alpha 0}^2 t^2 / 2\}, \quad (17.1)$$

где

$$\omega_\alpha^* = \alpha\omega_0 + \sum_{\gamma \neq 0} \sigma_{\alpha\gamma}^2 / \gamma\omega_0.$$

Подставляя (17.1) и (16.8) в (16.4), для динамической восприимчивости находим

$$\begin{aligned} \chi_{M_\alpha Q_{-\alpha}}^*(\omega) &= \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{\gamma_\pi \hbar}{kT} \langle \{\hat{I}_\alpha^i \hat{Q}_{2,-\alpha}^i\} \rangle \frac{\omega}{\sigma_{\alpha 0}} \exp \left\{ -\frac{(\omega_\alpha^* - \omega)^2}{2\sigma_{\alpha 0}^2} \right\} \times \\ &\times \left[ i + \Phi \frac{(\omega_\alpha^* - \omega)}{\sqrt{2}\sigma_{\alpha 0}} \right], \end{aligned} \quad (17.2)$$

где  $\Phi(x) = 2/\sqrt{\pi} \int_0^x e^{-t^2} dt$  — интеграл вероятности.

Средние значения  $\langle \{\hat{I}_\alpha^i \hat{Q}_{2,-\alpha}^i\} \rangle$  одинаковы для идентичных ядер и равны

$$\begin{aligned} \langle \{\hat{I}_\alpha^i \hat{Q}_{2,-\alpha}^i\} \rangle &= d_\alpha \frac{\hbar\omega_0}{15kT} I(I+1)(2I-1)(2I+3), \\ d_0 &= \frac{2}{3}, \quad d_{\pm 1} = \pm \sqrt{\frac{3}{2}}. \end{aligned} \quad (17.3)$$

Вторые моменты

$$\sigma_{\alpha\gamma}^2 = \langle \{ [\hat{I}_\alpha^i, \hat{\mathcal{H}}_\gamma'] [\hat{\mathcal{H}}_{-\gamma}^i, \hat{Q}_{2,-\alpha}^i] \} / \hbar^2 \{ \langle \hat{I}_\alpha^i \hat{Q}_{2,-\alpha}^i \rangle \}$$

также не зависят от индекса частицы (см. Приложение В) и, на

пример, в тех случаях, когда ширины линий обусловлены магнитными диполь-дипольными взаимодействиями, равны

$$\sigma_{\alpha\gamma}^2 = 2I(I+1)b_{\alpha\gamma} \sum_j |P_{jl}^\alpha|^2,$$

где

$$b_{\pm 1, \pm 1} = \frac{8}{3}, b_{\pm 1, 0} = 1, b_{0, \pm 1} = \frac{4}{3}(1 - \delta_{\gamma, 0}), \\ b_{\pm 1, \pm 1} = b_{\pm 1, \pm 2} = b_{\pm 1, \mp 2} = 0.$$

После подстановки (17.3) в (17.2) для мнимой и действительной частей тензора  $\chi_{M_{\alpha Q_2, -\alpha}}^*(\omega)$  имеем

$$\chi_{M_{\alpha Q_2, -\alpha}}''(\omega) = -\frac{\pi(2I-1)(2I+3)d_\alpha a_\alpha \omega}{5NkT} \chi_0 H_0 \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{\alpha 0}} \times \\ \times -\frac{(\omega_\alpha^* - \omega)^2}{2\sigma_{\alpha 0}^2} \quad (17.4) \\ \chi_{M_{\alpha Q_2, -\alpha}}'(\omega) = -\Phi \left( \frac{\omega - \omega_\alpha^*}{\sqrt{2}\sigma_{\alpha 0}} \right) \chi_{M_{\alpha Q_2, -\alpha}}''(\omega),$$

где  $\chi_0 = N\gamma_{\text{я}}^2 \hbar^2 I(I+1) / 3KT$  — статическая восприимчивость образца,  $N$  — число ядер,  $H_0$  — постоянное магнитное поле. Простоты ради система координат выбрана так, чтобы угол  $\varphi$  был равен нулю, а  $f_2(\theta, \varphi)$  — действительно. Отсюда видно, что в резонансе ( $\omega = \omega_\alpha^*$ )  $\chi'(\omega) = 0$ , а  $\chi''(\omega)$  стремится к своему максимальному значению. Вдали от резонанса, когда  $|\omega - \omega_\alpha^*| \gg \gg \sigma_{\alpha 0}$ , обе величины стремятся к нулю. Поскольку  $\omega_\alpha^* = \alpha\omega_0 + \delta_\alpha$ , то резонансное условие может быть выполнено только для одной компоненты вектора спина —  $I_+$ , соответствующей  $\alpha = +1$ . Другие компоненты ( $I_0, I_-$ ) дают пренебрежимо малые значения  $\chi_{I_\alpha Q_2, -\alpha}^*(\omega)$ . Поэтому для декартовых компонент магнитного момента имеем

$$\chi_{M_x, Q}^*(\omega) = \frac{1}{2} [\chi_{M_{+1}, Q_2, -1}^*(\omega) - \chi_{M_{-1}, Q_2, 1}^*(\omega)] \approx \frac{1}{2} \chi_{M_{+1}, Q_2, -1}^*(\omega), \quad (17.5)$$

$$\chi_{M_y, Q}^*(\omega) \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{M_{+1}, Q_2, -1}^*(\omega),$$

$$\chi_{M_z, Q}^*(\omega) = 0.$$

Используя (16.2), (16.30), (17.4) и (17.5) для компонент ядерной намагниченности образца, получаем

$$M_x(t) = \frac{1}{2} [\chi_{M_{+1}, Q_2, -1}'(\omega) \cos \omega t + \chi_{M_{+1}, Q_2, -1}''(\omega) \sin \omega t] E_0 \sum_{i=1}^N \sin kr_i,$$

$$M_y(t) = \frac{1}{2} [-\chi''_{M_1, Q_2, -1}(\omega) \cos \omega t + \chi'_{M_1, Q_2, -1}(\omega) \sin \omega t] E_0 \sum_{i=1}^N \sin \mathbf{k} \mathbf{r}_i, \quad (17.6)$$

$$M_z = M_0 = \chi_0 H_0.$$

Вычисление сумм типа  $\Gamma = \sum_{i=1}^N \sin \mathbf{k} \mathbf{r}_i$  уже проводилось в главе III.

Для образца, обладающего постоянным сечением в плоскости, перпендикулярной  $K$ ,

$$\Gamma = \overline{N \sin \mathbf{k} \mathbf{r}_i} = -\frac{N}{2\pi} \frac{\lambda}{l} [1 - (-1)^n], \quad (17.7)$$

где  $n = 2l / \lambda$  — число (целое) полуволен, укладывающихся на длине образца. Следовательно,  $\Gamma$  отлично от нуля, если  $n$  нечетно, и вклад в намагниченность образца дает только слой, толщиной в половину акустической волны.

Используя (17.7), выражение (17.6) можно представить в форме

$$M_{x,y} = [\chi'_{M_{x,y}, E}(\omega) \cos \omega t + \chi''_{M_{x,y}, E}(\omega) \sin \omega t] E_0, \quad (17.8)$$

где

$$\chi''_{M_{x,E}}(\omega) = -\chi'_{M_{y,E}}(\omega) = \frac{3(2I-1)(2I+3)}{40} \frac{\lambda}{l} \frac{\mathcal{A}S_{11}\omega}{kT} M_0 \times$$

$$-\frac{(\omega - \omega_\alpha)^2}{2\sigma_{\alpha 0}^2} \times \frac{e}{\sqrt{2\pi\sigma_{\alpha 0}^2}} \sin 2\theta,$$

$$\chi'_{M_{x,E}}(\omega) = \chi''_{M_{y,E}}(\omega) = \chi''_{M_{x,E}}(\omega) \Phi \left( \frac{\omega - \omega_\alpha^*}{2\sigma_{\alpha 0}^2} \right).$$

По своему смыслу тензор  $\chi^*_{M_{\alpha,E}}(\omega) = \chi'_{M_{\alpha,E}}(\omega) - i\chi''_{M_{\alpha,E}}(\omega)$  является магнетодеформационной восприимчивостью, устанавливающей в линейном приближении связь между намагниченностью ядер образца и амплитудой деформаций, создаваемых внешними силами.

Не проводя довольно сложных расчетов для ядерных систем с неэквидистантными спиновыми уровнями [4], отметим здесь лишь одно качественное отличие. Выражение (17.3) для среднего значения  $\langle \{\hat{I}_\alpha, \hat{Q}_{2,-\alpha}\} \rangle$  при эквидистантном спектре пропорционально малой величине  $\xi = \hbar\omega_0/kT$ . Если интервалы между спиновыми уровнями не одинаковы и резонансные переходы возбуждаются только между уровнями  $m$  и  $n$ , то вместо (17.3) в теорию входит

произведение матричных элементов

$$\langle m | \hat{I}_\alpha | n \rangle \langle n | \hat{Q}_{-\alpha} | m \rangle, \quad (17.9)$$

являющееся числом порядка единицы.

Сравним ядерную намагниченность, созданную акустическими колебаниями и переменным магнитным полем.

Вблизи резонанса  $\chi'_{M_1, Q_{2, -1}} \gg \chi'_{M_1, Q_{2, -1}}$ , поэтому, например, для  $M_x$  из (17.8) находим

$$M_x(t) = \frac{3(2I-1)(2I+3)}{40} M_0 \frac{\lambda}{l} \frac{\mathcal{A} S_{11} E_0}{kT} \omega g_1(\omega - \omega_\alpha^*) \sin 2\theta \sin \omega t, \quad (17.10)$$

где  $g_1(\omega)$  — нормированная функция формы.

Ядерная намагниченность, созданная резонансным переменным магнитным полем  $2H_1 \cos \omega t$ , которое перпендикулярно постоянному полю  $H_0$ , может быть получена из решения уравнений Блоха для стационарного режима [5]. В условиях, далеких от насыщения, она равна

$$M_x(t) = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 H_{1g_L}(\omega - \omega_0) \sin \omega t, \quad (17.11)$$

где  $g_L(\omega)$  — нормированная функция формы Лоренца.

Пренебрегая различием в форме линии, для отношения (17.10) и (17.11) получаем

$$\eta = \frac{[M_x(t)]_A}{[M_x(t)]_M} = \frac{3(2I-1)(2I+3)}{20} \frac{\lambda}{l} \frac{\hbar \omega_0}{kT} \frac{\mathcal{A} S_{11} E_0}{\hbar \gamma_H H_1} \sin 2\theta.$$

Для оценки отношения  $\eta$  будем считать, что амплитуды деформации  $E_0$  и переменного магнитного поля  $H_1$  подобраны так, чтобы энергия взаимодействия ядра со звуком  $\mathcal{A} S_{11} E_0$  равнялась его энергии взаимодействия с переменным магнитным полем  $\hbar \gamma_H H_1$  (это, в частности, обеспечивает одинаковую степень насыщения резонанса). В этом случае для образца с линейными размерами 1 см и скоростью звука  $v \sim 10^5$  см/сек при частоте резонанса  $\nu \sim 10^7$  гц имеем  $\lambda/l \sim 10^{-2}$  и  $\hbar \omega_0/kT \sim 10^{-6}$  при комнатной температуре и  $\hbar \omega_0/kT \sim 10^{-4}$  при температуре жидкого гелия. Таким образом, в этом интервале температур отношение  $\eta$  для кубического кристалла лежит в пределах  $\eta \sim 10^{-8} \div 10^{-6}$ .

Как уже отмечалось, для образцов с неэквидистантными спиновыми уровнями вместо  $\hbar \omega_0/kT$  во все выражения будет входить величина (11.9) порядка единицы. Поэтому для них отношение  $(M_x)_A/(M_x)_M$  будет равно примерно  $10^{-2}$ . Причины малости сигнала ядерной индукции, создаваемого стационарными акустическими колебаниями, целиком совпадают с подробно обсуждавшимися в главе III причинами малости сигналов свободной пре-

цессии и спинового эха от акустических импульсов. Одну из них — малость длины акустической волны по сравнению с размерами образца, уменьшающую эффект приблизительно в 100 раз, — нельзя избежать при наблюдении ядерной индукции в стационарном режиме. Другая причина отпадает при переходе к ядрам с неэквидистантным спектром.

## § 18. Ядерный акустический резонанс в металлах

При исследовании металлов методами магнитного резонанса возникают трудности, связанные с наличием скин-эффекта. Переменное поле не проникает в толщу металла, а поверхностные слои дают сигнал магнитного резонанса искаженной формы. Влияние скин-эффекта может быть исключено, если использовать образцы с размерами, меньшими глубины скин-слоя. Приходится, однако, считаться с тем, что в свойствах образцов таких размеров начинают играть роль поверхностные явления, и их нельзя отождествлять со свойствами массивных проводников. К тому же процесс изготовления мелкодисперсных образцов оставляет в них внутренние напряжения, примеси и т. д.

Акустические методы исследования проводников принципиально свободны от влияния скин-эффекта. Это делает весьма перспективным изучение металлов методами ЯАР, тем более что параметры линий ЯАР, помимо величин, связанных с колебаниями решетки (наведенные звуком электромагнитные поля), выражаются через сдвиг Найта, времена ядерной спин-решеточной релаксации, обусловленные электронами проводимости, моменты кривых, созданные дефектами решетки и т. д. [6,7], т. е. через величины, которые обычно исследуются методами ЯМР.

Роль решетки металла, взятой изолированно от электронов проводимости, не должна качественно отличаться от роли решетки ионного кристалла в АР. Наличие электронов проводимости существенно меняет дело. Во-первых, электроны проводимости экранируют все электрические заряды в металлах, в частности электрическое квадрупольное взаимодействие ядер с решеткой. Во-вторых, акустические колебания ядер относительно электронного облака в тех случаях, когда оно полностью не следует за остовом решетки, могут дать новый канал связи ядер со звуком. В-третьих, контактное взаимодействие ядер с электронами проводимости

$$\hat{\mathcal{H}}_k = - \sum_j (\hat{I}_j \sigma_p) \delta(\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_p), \quad K = \frac{8\pi}{3} \gamma_a \gamma_n \hbar^2 \quad (18.1)$$

(где  $\sigma_p$  — матрицы Паули,  $\mathbf{R}_j$  и  $\mathbf{r}_p$  — координаты ядра  $j$  и электрона  $p$ ) создает сдвиг Найта [8] ядерной резонансной частоты, яв-

ляется наиболее эффективным механизмом ядерной спин-решеточной релаксации ([5], гл. VII), а также приводит к существованию косвенного спин-спинового обменного взаимодействия между ядрами ([5] гл. V)

$$\hat{\mathcal{H}}'_{\text{обм}} = \sum_j A_{jk} (\hat{\mathbf{I}}_j \hat{\mathbf{I}}_k), \quad (18.2)$$

которое в ряде случаев дает главный вклад в ширину линий ядерного резонанса <sup>1</sup>.

Остановимся подробно на щелочных металлах, обладающих кубической решеткой, и предположим, что связь ядер со звуком осуществляется через электрические квадрупольные взаимодействия. Несмотря на сильную экранировку и то, что электроны проводимости, возможно, также являются источником периодического градиента электрического поля на ядрах, оператор спин-фононной связи должен иметь в металлах форму (5.10) или (16.30), поскольку вид этих выражений определялся только на основании соображений симметрии. При этом значения компонент тензора динамической квадрупольной связи  $S_{jk}$  могут существенно отличаться от соответствующих величин в ионных кристаллах.

Спектр спин-системы в рассматриваемом случае определяется взаимодействием ядер с постоянным магнитным полем

$$\hat{\mathcal{H}}_1 = \hbar \omega_0 \hat{I}_z, \quad \omega_\alpha = \alpha \omega_0. \quad (18.3)$$

В качестве причины уширения резонансных линий рассмотрим сначала контактное взаимодействие ядер с электронами проводимости (18.1) в приближении «быстрофлуктуирующей» решетки.

Хорошей моделью электронов проводимости в щелочных металлах является их представление в виде газа свободных электронов с эффективной массой  $m^*$ , импульсом  $\mathbf{k}$  и энергией  $\mathcal{E}_k = \hbar^2 k^2 / 2m^*$ . В постоянном магнитном поле  $H_0$  собственными значениями гамильтониана электрона проводимости  $\hat{\mathcal{H}}_e$  (который в данном случае следует классифицировать как гамильтониан  $\hat{\mathcal{H}}_2$  в обозначениях § 16) являются

$$E_{k\xi} = \mathcal{E}_k + \frac{1}{2} \hbar \omega_\alpha \xi, \quad \omega_\alpha = \gamma_\alpha H_0, \quad \xi = \pm 1, \quad (18.4)$$

а собственными функциями будут  $\Phi_k(\mathbf{r}_p) \chi_\xi$ , где  $\chi_\xi$  — спиновые функции спина  $1/2$ , а функция  $\Phi_k(\mathbf{r})$  нормирована на объем всего образца.

<sup>1</sup> В некоторых металлах могут играть существенную роль косвенные квадруполь-квадрупольные взаимодействия ядер через электроны проводимости [9].

В представлении вторичного квантования взаимодействие  $\hat{\mathcal{H}}'_k$  электронов с ядром  $j$  имеет вид

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}'_k(t) &= e^{i\hat{\mathcal{H}}_0 t/\hbar} \hat{\mathcal{H}}'_k e^{-i\hat{\mathcal{H}}_0 t/\hbar} = \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \xi_1 \xi_2} \langle \mathbf{k}_1, \xi_1 | \hat{\mathcal{H}}'_k | \mathbf{k}_2, \xi_2 \rangle \times \\ &\times e^{i \frac{(E_{\mathbf{k}_1 \xi_1} - E_{\mathbf{k}_2 \xi_2})^+}{\hbar}} \hat{a}_{\mathbf{k}_1 \xi_1}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}_2 \xi_2} = -\frac{K}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \\ \xi_1 \xi_2}} \hat{a}_{\mathbf{k}_1 \xi_1}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}_2 \xi_2} \varphi_{\mathbf{k}_1}^\dagger(R_j) \varphi_{\mathbf{k}_2}(R_j) \times \\ &\times e^{i\hbar^{-1}(E_{\mathbf{k}_1 \xi_1} - E_{\mathbf{k}_2 \xi_2})} [\hat{\xi}_1 \hat{\gamma}^j \delta_{\xi_1, \xi_2} + \hat{\gamma}^j \delta_{\xi_1, -1} \delta_{\xi_2, -1} + \hat{\gamma}^j \delta_{\xi_1, -1} \delta_{\xi_2, 1}], \quad (18.5) \end{aligned}$$

где  $\hat{a}_{\mathbf{k}\xi}^\dagger$  и  $\hat{a}_{\mathbf{k}\xi}$  — операторы уничтожения и рождения электронов с импульсом  $\hbar\mathbf{k}$  и проекцией спина  $\xi\hbar/2$ , удовлетворяющие перестановочным соотношениям Ферми

$$\hat{a}_{\mathbf{k}\xi} \hat{a}_{\mathbf{k}_1 \xi_1}^\dagger + \hat{a}_{\mathbf{k}_1 \xi_1}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}\xi} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}_1} \delta_{\xi\xi_1}.$$

Подставим диагональную в  $\hat{\mathcal{H}}_1$ -представлении часть оператора (18.5), взятую при  $t = 0$ , в выражение (16.24) для сдвига первого порядка:

$$\delta_\alpha^{(1)} = \frac{\langle [\hat{Q}_{2,\alpha}^j, \hat{a}_{-\alpha}, \hat{\gamma}_z^t] \hat{Q}_{2,\alpha}^j, \hat{a}_\alpha \rangle}{\hbar \langle \hat{a}_{-\alpha}, \hat{a}_{2,\alpha}^j, \hat{a}_\alpha \hat{Q}_{2,-\alpha}^j \rangle} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}_1\xi} \left( -\frac{K}{2} \right) \varphi_{\mathbf{k}}^\dagger(R_j) \varphi_{\mathbf{k}_1}(R_j) \langle \hat{a}_{\mathbf{k}\xi}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}_1\xi} \rangle \xi.$$

Здесь было использовано то обстоятельство, что следы от ядерных и электронных операторов вычисляются независимо. Поскольку при каноническом усреднении  $\langle \dots \rangle$  не равны нулю только диагональные в энергетическом представлении операторы, имеем

$$\langle \hat{a}_{\mathbf{k}\xi}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}_1\xi} \rangle = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}_1} \langle \hat{a}_{\mathbf{k}\xi}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}\xi} \rangle \equiv \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}_1} \langle n_{\mathbf{k}\xi} \rangle,$$

где  $\langle n_{\mathbf{k}\xi} \rangle$  — среднее число электронов в состоянии  $E_{\mathbf{k}\xi}$ . Используя эти соображения, для  $\delta_\alpha^{(1)}$  находим

$$\delta_\alpha^{(1)} = \frac{i\alpha K}{2\hbar} \sum_{\mathbf{k}} |\varphi_{\mathbf{k}}(R_j)|^2 [\langle n_{\mathbf{k}_1} \rangle - \langle n_{\mathbf{k}-1} \rangle]. \quad (18.6)$$

Среднее число электронов в состоянии  $\mathbf{k}\xi$  дается распределением Ферми

$$\langle n_{\mathbf{k}\xi} \rangle = f(E_{\mathbf{k}\xi}) = \frac{1}{\left[ \exp \left\{ \frac{E_{\mathbf{k}\xi} - \mathcal{E}_F}{kT} \right\} + 1 \right]},$$

где  $\mathcal{E}_F$  — энергия Ферми, причем в случае сильно вырожденного электронного газа  $\mathcal{E}_F \gg kT$  функция  $f(E)$  обладает одним важным свойством

$$\frac{df(E)}{dE} = -\delta(E - \mathcal{E}_F),$$

Отсюда при условии  $\hbar \omega_0 \ll kT$  имеем

$$\begin{aligned} \langle n_{\mathbf{k},1} \rangle - \langle n_{\mathbf{k},-1} \rangle &= f\left(\mathcal{E}_{\mathbf{k}} + \frac{\hbar\omega_0}{2}\right) - f\left(\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \frac{\hbar\omega_0}{2}\right) = \\ &= \frac{df(\mathcal{E}_{\mathbf{k}})}{d\mathcal{E}_{\mathbf{k}}} \hbar\omega_0 = -\hbar\omega_0 \delta(\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \mathcal{E}_F). \end{aligned} \quad (18.7)$$

Подставляя (18.7) и (18.6) и переходя от суммирования к интегрированию по формуле

$$\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{3}{4\mathcal{E}_F^{3/2}} \int_0^\infty V \overline{\mathcal{E}_{\mathbf{k}}} d\mathcal{E}_{\mathbf{k}},$$

находим

$$\begin{aligned} \delta_\alpha^{(1)} &= -\frac{3\alpha K\omega_0}{8\mathcal{E}_F^{3/2}} \int_0^\infty V \overline{\mathcal{E}_{\mathbf{k}}} |\overline{\varphi_{\mathcal{E}_{\mathbf{k}}}(R_j)}|^2 \delta(\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \mathcal{E}_F) d\mathcal{E}_{\mathbf{k}} = \\ &= -\alpha \frac{8\pi}{3} \gamma_{\text{я}} H_0 \frac{\chi_0}{N} |\overline{\varphi_{\mathcal{E}_F}(R_j)}|^2 \equiv -\alpha \Delta\omega_N, \end{aligned} \quad (18.8)$$

где  $|\overline{\varphi_{\mathcal{E}_{\mathbf{k}}}(R_j)}|^2$  — усредненная по состояниям с различными  $\mathbf{k}$  по поверхности  $E$  вероятность обнаружить электрон около ядра  $j$ ,  $|\overline{\varphi_{\mathcal{E}_{\mathbf{k}}}(R_j)}|^2 = N^{-1} |\varphi_{\mathcal{E}_{\mathbf{k}}}(R_j)|^2$  — та же вероятность, нормированная на объем элементарной ячейки металла,  $\chi_0 = 3N\hbar^2\gamma^2/8\mathcal{E}_F$ , парамагнитная восприимчивость электронного газа.

Выражение

$$\Delta\omega_N = -\frac{8\pi}{3} \gamma_{\text{я}} H_0 \chi_0 |\overline{\varphi_{\mathcal{E}_F}(R_j)}|^2 \quad (18.9)$$

является хорошо известным сдвигом Найта для частоты ядерного магнитного резонанса в металлах ( $\Delta\omega_N$  не зависит от индекса  $j$ , поскольку электронная плотность на различных ядрах одинакова). Исследование сдвига Найта дает простой и надежный способ определения важной характеристики электронов проводимости —  $|\overline{\varphi_F(R_j)}|^2$ .

Выражение (18.8) показывает, что сдвиг первого порядка резонансной частоты акустического резонанса при возбуждении переходов с изменением магнитного квантового числа на  $\alpha$  равен  $\alpha\Delta\omega_N$ .

Для определения вклада электронов проводимости в форму линии во втором приближении нужно вычислить параметр

$$\tau_\gamma^* = \int_0^\infty e^{i\gamma\omega_\gamma t} f_\gamma(t) dt = \frac{1}{\Pi_\gamma} \int_0^\infty e^{i\gamma\omega_\gamma t} \langle \{\hat{p}_\gamma(\tau), \hat{p}_{-\gamma}\} \rangle dt, \quad (18.10)$$



где, согласно (18.5) и (16.20), для  $\hat{P}_\gamma = \hat{I}_\gamma$

$$\begin{aligned} \hat{p}_\gamma(t) = & -\frac{K}{2} \sum_{\mathbf{k}_1 \xi_1 \xi_2} \beta_\gamma \hat{a}_{\mathbf{k}_1 \xi_1}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}_2 \xi_2} \varphi_{\mathbf{k}_1}^*(R_j) \times \\ & \times \varphi_{\mathbf{k}_2}(R_j) \exp \{ -i t \hbar^{-1} (E_{\mathbf{k}_1 \xi_1} - E_{\mathbf{k}_2 \xi_2}) \}, \\ \beta_0 = & \xi_1 \delta_{\xi_1 \xi_2}, \quad \beta_{\pm 1} = \delta_{\xi_2, \mp 1} \delta_{\xi_1, \pm 1}. \end{aligned} \quad (18.11)$$

Подставляя  $p_0$  из (18.11) в (18.10), имеем

$$\begin{aligned} \tau_0^* = & \frac{K^2}{8\Pi_0} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \xi_1 \xi_2} \langle \hat{a}_{\mathbf{k}_1 \xi_1}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}_2 \xi_2} \hat{a}_{\mathbf{k}_2 \xi_2}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}_1 \xi_1} \rangle \xi_1^2 \delta_{\xi_1 \xi_2} \times \\ & \times |\varphi_{\mathbf{k}_1}(R_j)|^2 |\varphi_{\mathbf{k}_2}(R_j)|^2 \int_0^\infty 2 \cos \left( \frac{E_{\mathbf{k}_1 \xi_1} - E_{\mathbf{k}_2 \xi_2}}{\hbar} \right) t dt \end{aligned}$$

и после перехода от суммирования к интегрированию по  $\mathbf{k}$  получим

$$\begin{aligned} \tau_0^* = & \frac{9\pi K^2}{64 \mathcal{E}_F^3 \Pi_0} \sum_{\xi} \int_0^\infty V \overline{\mathcal{E}_{\mathbf{k}_1}} d\mathcal{E}_{\mathbf{k}_1} \int_0^\infty V \overline{\mathcal{E}_{\mathbf{k}_2}} d\mathcal{E}_{\mathbf{k}_2} |\overline{\varphi_{\mathbf{k}_1}(R_j)}|^2 |\overline{\varphi_{\mathbf{k}_2}(R_j)}|^2 \times \\ & \times \langle \hat{a}_{\mathbf{k}_1 \xi_1}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}_2 \xi_1} \hat{a}_{\mathbf{k}_2 \xi_1}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}_1 \xi_1} \rangle \delta \left( \frac{E_{\mathbf{k}_1 \xi_1} - E_{\mathbf{k}_2 \xi_1}}{\hbar} \right) = \\ = & \frac{9\pi K^2}{64 \mathcal{E}_F^3 \Pi_0} \sum_{\xi_1} \int_0^\infty \mathcal{E}_{\mathbf{k}_1} d\mathcal{E}_{\mathbf{k}_1} (|\overline{\varphi_{\mathbf{k}_1}(R_j)}|^2)^2 \langle \hat{a}_{\mathbf{k}_1 \xi_1}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}_2 \xi_1} \hat{a}_{\mathbf{k}_2 \xi_1}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}_1 \xi_1} \rangle. \end{aligned} \quad (18.12)$$

При  $\mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}_2$  ( $|\mathbf{k}_1| = |\mathbf{k}_2|$ ,  $\mathcal{E}_{\mathbf{k}_1} = \mathcal{E}_{\mathbf{k}_2} = \mathcal{E}_{\mathbf{k}}$ )

$$\begin{aligned} \langle \hat{a}_{\mathbf{k}_1 \xi}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}_2 \xi} \hat{a}_{\mathbf{k}_2 \xi}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}_1 \xi} \rangle &= \langle \hat{a}_{\mathbf{k}_1 \xi}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}_1 \xi} \rangle \langle \hat{a}_{\mathbf{k}_2 \xi}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}_2 \xi} \rangle = \\ &= f(E_{\mathbf{k} \xi}) [1 - f(E_{\mathbf{k} \xi})] = -kT \frac{df(E_{\mathbf{k} \xi})}{dE_{\mathbf{k} \xi}} = kT \delta(E_{\mathbf{k} \xi} - \mathcal{E}_F), \end{aligned} \quad (18.13)$$

Во всех случаях, пренебрегая энергией Зеемана по сравнению с энергией Ферми, получаем

$$\tau_0^* = \frac{9\pi \hbar K^2 kT}{32 \mathcal{E}_F^2 \Pi_0} (|\overline{\varphi_{\mathbf{k}_1}(R_j)}|^2)^2 = \frac{\tau_0}{\Pi_0}. \quad (18.14)$$

Другие два параметра  $\tau_Y^*$  вычисляются подобным же образом:

$$\begin{aligned}\tau_{\pm 1}^* &= \frac{\pi K^2}{4\Pi_{\pm 1}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_2, \xi_1, \xi_2} \langle \hat{a}_{\mathbf{k}_1, \xi_1}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}_2, \xi_2} \hat{a}_{\mathbf{k}_2, \xi_2}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}_1, \xi_1} \rangle |\varphi_{\mathbf{k}_1}(R_j)|^2 \times \\ &\times |\varphi_{\mathbf{k}_2}(R_j)|^2 \delta_{\xi_1, \pm 1} \delta_{\xi_2, \mp 1} \delta\left(\frac{E_{\mathbf{k}_1, \xi_1} - E_{\mathbf{k}_2, \xi_2} \pm \hbar\omega_0}{\hbar}\right) = \\ &= \frac{9\pi K^2}{64 \mathcal{E}_F^3 \Pi_{\pm 1}} \int_0^\infty \sqrt{\mathcal{E}} d\mathcal{E}_{\mathbf{k}_1} \int_0^\infty \sqrt{\mathcal{E}_{\mathbf{k}_2}} d\mathcal{E}_{\mathbf{k}_2} |\overline{\varphi_{\mathbf{k}_1}(R_j)}|^2 |\overline{\varphi_{\mathbf{k}_2}(R_j)}|^2 \times \\ &\times \langle \hat{a}_{\mathbf{k}_1, \pm 1}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}_1, \pm 1} \rangle \langle \hat{a}_{\mathbf{k}_2, \mp 1}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}_2, \mp 1} \rangle \delta\left(\frac{E_{\mathbf{k}_1, \pm 1} - E_{\mathbf{k}_2, \mp 1} \pm \hbar\omega_0}{\hbar}\right) = \\ &= \frac{9\pi K^2}{64 \mathcal{E}_F^3 \Pi_{\pm 1}} \int_0^\infty \sqrt{\mathcal{E}_{\mathbf{k}_1} \mathcal{E}_{\mathbf{k}}} d\mathcal{E}_{\mathbf{k}_1} |\overline{\varphi_{\mathbf{k}_1}(R_j)}|^2 |\overline{\varphi_{\mathbf{k}}(R_j)}|^2 \times \\ &\times f\left(\mathcal{E}_{\mathbf{k}_1} \pm \frac{\hbar\omega_0}{2}\right) [1 - f(\mathcal{E}_{\mathbf{k}})],\end{aligned}$$

где  $\mathcal{E}_{\mathbf{k}} = \mathcal{E}_{\mathbf{k}_1} + \hbar\omega_0 \pm \hbar\omega_0$ . Если снова пренебречь ядерной и электронной энергией Зеемана по сравнению с кинетической энергией электрона, то отсюда находим

$$\tau_{\pm 1}^* = \frac{9\pi\hbar K^2}{64 \mathcal{E}_F \Pi_{\pm 1}} kT (|\overline{\varphi_{\mathbf{k}_1}(R_j)}|^2)^2 = \frac{1}{2} \frac{\tau_0}{\Pi_{\pm 1}}. \quad (18.15)$$

В принятом для расчета приближении параметр  $\tau_Y^*$  получается действительным, и, следовательно, согласно (16.26), сдвиг частоты второго порядка равен нулю, а ширина линии определяется выражением

$$\Delta\alpha = \sum_Y \sigma_{\alpha Y}^2 \tau_Y' = \sum_Y \sigma_{\alpha Y}^2 \tau_Y^*. \quad (18.16)$$

Для акустического резонанса вторые моменты  $\sigma_{\alpha Y}^2$ , обусловленные взаимодействием (18.5), (18.11), равны

$$\begin{aligned}\sigma_{\alpha Y}^2 &= \frac{\langle \{[\hat{Q}_{2, \alpha} \hat{Y}_Y], [\hat{Y}_{-Y}, \hat{Q}_{2, -\alpha}]\} \rangle \Pi_Y}{\hbar^2 \langle \{\hat{Q}_{2, \alpha} \hat{Q}_{2, -\alpha}\} \rangle} = \\ &= \frac{\Pi_Y (d_Y^\alpha)^2}{\hbar^2} \frac{\langle \{\hat{Q}_{2, \alpha+Y}, \hat{Q}_{2, -\alpha-Y}\} \rangle}{\langle \{\hat{Q}_{2, \alpha}, \hat{Q}_{2, -\alpha}\} \rangle} = \frac{(d_Y^\alpha)^2 \Pi_Y}{\hbar^2}. \quad (18.17)\end{aligned}$$

Последнее равенство в (18.17) получается исходя из определения (5.10) операторов  $\hat{Q}_{2, \alpha}$  и следующей формулы для средних значений произведения двух квадрупольных операторов:

$$\langle \{\hat{Q}_{2, \alpha} \hat{Q}_{2, -\beta}\} \rangle = \delta_{\alpha, -\beta} (-1)^\alpha I(I+1)(2I-1)(2I+3)/5 + O\left(\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right).$$

Численные параметры  $(d_{\alpha}^{\gamma})^2$  определяются из соотношения

$$[\hat{Q}_{2,\alpha}, \hat{I}_{\gamma}] = d_{\alpha}^{\gamma} \hat{Q}_{2,\alpha+\gamma}, \quad d_{\alpha}^{\gamma} = d_{-\alpha}^{-\gamma}$$

и в интересующих нас случаях равны

$$(d_{\pm 2}^{\pm 1})^2 = 0, \quad (d_{\pm 2}^{\pm 1})^2 = (d_{\pm 2}^{\mp 1})^2 = 4, \quad (d_{\pm 1}^{\mp 1})^2 = 6, \quad (d_{\alpha}^0)^2 = \alpha^2. \quad (18.18)$$

Величины  $\sigma_{\alpha\gamma}^2$  для ядерного парамагнитного резонанса

$$\sigma_{\alpha\gamma}^2 = \frac{\langle [\hat{I}_{\alpha}, \hat{I}_{\gamma}], [\hat{I}_{-\gamma}, \hat{I}_{-\alpha}] \rangle \Pi_{\gamma}}{\hbar^2 \langle \{\hat{I}_{\alpha}, \hat{I}_{-\alpha}\} \rangle}$$

равны

$$\sigma_{\pm 1, \pm 1}^2 = 0, \quad \sigma_{\pm 1, 0}^2 = \frac{\Pi_0}{\hbar^2}, \quad \sigma_{\pm 1, \mp 1}^2 = \frac{2\Pi_{\pm 1}}{\hbar^2}. \quad (18.19)$$

Время спин-решеточной релаксации ядер, обусловленное контактным взаимодействием с электронами проводимости (18.1), может быть аналогичным образом вычислено по формуле (16.27), где  $\mathcal{H}_1 = \hbar\omega_0 \hat{I}_z$  и  $\mathcal{H}'$  дается (18.11)

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \sum_{\gamma} \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\gamma\omega_0 t} \frac{\langle [\{\hat{I}_z, \hat{I}_{\gamma}\}, [\hat{I}_{-\gamma}, \hat{I}_z]] \rangle}{\langle \hat{I}_z^2 \rangle} \langle \hat{p}_{-\gamma}(t) \hat{p}_{\gamma} \rangle dt = \\ &= \sum_{\gamma} \left( \frac{\gamma K}{2\hbar} \right)^2 \sum_{k_1 k_2 \xi_1 \xi_2} \langle \hat{a}_{k_1 \xi_1}^{\dagger} \hat{a}_{k_2 \xi_2} \hat{a}_{k_2 \xi_2}^{\dagger} \hat{a}_{k_1 \xi_1} \rangle |\varphi_{k_1}(R_j)|^2 \times \\ &\times |\varphi_{k_2}(R_j)|^2 \delta_{\xi_1 \pm 1} \delta_{\xi_2 \mp 1} 2\pi \delta \left( \frac{E_{k_1 \xi_1} - E_{k_2 \xi_2} + \gamma \hbar \omega_0}{\hbar} \right) = \\ &= \sum_{\gamma} \gamma^2 \frac{2\tau_{\gamma}^*}{\hbar^2} \Pi_{\gamma} = \frac{4\tau_1^* \Pi_1}{\hbar^2} = \frac{9\pi K k T}{16 \hbar \mathcal{G}_F^2} (|\overline{\varphi_{\mathcal{F}}(R_j)}|^2)^2. \end{aligned} \quad (18.20)$$

Сопоставление (18.9) и (18.20) дает важное для приложений соотношение Корринги между временем спин-решеточной релаксации  $T_1$  и сдвигом Найта  $\Delta\omega_N$

$$T_1 \left( \frac{\Delta\omega_N}{\omega_0} \right)^2 = \frac{\hbar}{\pi k T}. \quad (18.21)$$

Для определения вклада взаимодействия (18.11) в ширины резонансных линий подставим (18.14), (18.15) и (18.17)—(18.20) в (18.16), в результате чего получим:

1) для магнитного резонанса

$$\Delta^M = 2\tau_0/\hbar^2 = 1/T_1; \quad (18.22)$$

2) для акустического резонанса

$$\Delta_{\pm 1}^A = \Delta_{\pm 2}^A = 6\tau_0/\hbar^2 = 3/T_1. \quad (18.23)$$

Отсюда видно, что контактное взаимодействие вносит одинаковый вклад в ширины линий ЯАР поглощения, соответствующие переходам  $\Delta m = \pm 1$  и  $\Delta m = \pm 2$ , а вклад в ширину линии ЯМР в три раза меньше.

Воспользуемся результатами проведенных выше расчетов (18.8), (18.23) и (18.24) для получения функции автокорреляции оператора

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \hat{A}_{\alpha} &= \sum_{\alpha} \hat{B}_{\alpha} = \sum_{\alpha} \mathcal{A} S_{11} f_2^{\alpha}(\theta, \varphi) \hat{Q}_{2, \alpha}, \\ \Psi_{\hat{A}\hat{A}}(t) &= \mathcal{A}^2 S_{11}^2 \sum_{\alpha} \langle \{ \hat{Q}_{2, \alpha} \hat{Q}_{2, -\alpha} \} \rangle |f_2^{\alpha}(\theta, \varphi)|^2 \times \\ &\times \exp \left\{ i\alpha(\omega - \Delta\omega_H)t - \frac{3|t|}{T_1} \right\}. \end{aligned} \quad (18.24)$$

Функция автокорреляции этих же операторов для случая, когда ширина линии ( $\mathcal{H}'$ ) обусловлена магнитными диполь-дипольными и обменными взаимодействиями, уже получена (см. (16, 31)). При одновременном учете контактного, диполь-дипольного и обменного взаимодействия ядер функция корреляции имеет вид (16.23)

$$\begin{aligned} \Psi_{\hat{A}\hat{A}}(t) &= \mathcal{A}^2 S_{11}^2 \sum_{\alpha} |f_2^{\alpha}|^2 \langle \{ \hat{Q}_{2, \alpha} \hat{Q}_{2, -\alpha} \} \rangle \times \\ &\times \exp \left\{ i\alpha t \left( \omega_0 - \Delta\omega_H - \sum_{\gamma \neq 0} \sigma_{\alpha\gamma}^2 / \alpha \gamma \omega_0 \right) - \frac{3|t|}{T_1} - \frac{\sigma_{\alpha 0}^2 t^2}{2} \right\}. \end{aligned} \quad (18.25)$$

Входящие сюда моменты  $\sigma_{\alpha\gamma}^2$  приведены в Приложении В.

Фурье-образ функции (18.25) может быть найден при помощи табличных интегралов. Полученная таким образом форма линии ЯАР оказывается сложной, не поддающейся непосредственному обозрению функцией частоты [6]. Поэтому ограничимся рассмотрением функции корреляции (18.24), соответствующей случаю, когда вклад контактного взаимодействия в ширину линии превосходит все остальные. Как показали исследования ЯМР в металлах, такая ситуация часто имеет место.

Преобразованием Фурье выражения (18.24) является

$$\begin{aligned} g_{\hat{A}\hat{A}}(\omega) &= \frac{3I(I+1)(2I-1)(2I+3)}{40} \mathcal{A}^2 S_{11}^2 \times \\ &\times \sum_{\alpha=\pm 1, \pm 2} \sin^{2|\alpha|} \left( \frac{2\theta}{|\alpha|} \right) g_L(\omega - \omega_{\alpha}^*), \end{aligned} \quad (18.26)$$

где

$$g_L(\omega - \omega_\alpha^*) = \frac{\Delta_\alpha}{\pi} \frac{1}{(\omega - \omega_\alpha^*)^2 + \Delta_\alpha^2} \quad (18.27)$$

есть нормированная функция формы Лоренца с шириной  $\Delta_\alpha = 3/T_1$  и резонансной частотой  $\omega_\alpha = \alpha(\omega_0 - \Delta\omega_N)$ .

Подставим в (16.12) выражения (18.27), (18.28) и (16.30) и просуммируем по всем ядрам образца. Определенный таким образом коэффициент ЯАР поглощения равен

$$\begin{aligned} \sigma_a = & \frac{3I(I+1)(2I-1)(2I+3)}{320} \frac{N\omega^2 \mathcal{H}^2 S_{11}^2}{dv^3 kT} \times \\ & \times \sum_{\alpha=1,2} \sin^{2\alpha} \left( \frac{2\theta}{\alpha} \right) [g_L(\nu - \nu_\alpha) + g_L(\nu + \nu_\alpha)]. \end{aligned} \quad (18.28)$$

Как и следовало ожидать, выражение для коэффициента поглощения в металле (18.28) отличается от соответствующего выражения для ионного кристалла (16.35) только функцией формы линии (18.27). Лоренцов характер функции формы (18.27) является следствием сделанного при выводе (18.28) предположения, что форма линии определяется контактным взаимодействием ядер с электронами проводимости.

Напротив, определяющие величину ЯАР поглощения значения тензора динамической квадрупольной связи  $S_{jk}$  в металлах и в ионных кристаллах, вероятно, сильно отличаются из-за экранировки электрического квадрупольного взаимодействия свободными электронами. К сожалению, до настоящего времени теоретические расчеты тензора  $S_{jk}$  в металлах не проводились.

## § 19. Влияние внутримолекулярного движения на акустический резонанс

Исследования парамагнитного резонанса показали, что различного рода движения в парамагнетике (тепловое движение, переориентация спинов из-за обменного взаимодействия между ними, переориентация магнитного момента парамагнитной примеси вследствие релаксационных процессов и т. д.) приводят к сужению резонансных линий, так как при этом происходит усреднение разброса локальных полей около исследуемых парамагнитных частиц.

Влияние движения на акустический резонанс должно быть значительно сильнее, чем на магнитный. Помимо усреднений локальных полей, движение имеет дополнительный канал воздействия на акустический резонанс — через взаимодействие парамагнитных частиц со звуком. Переменные электромагнитные

поля в акустическом резонансе возбуждаются вынужденными акустическими колебаниями зарядов и диполей, имеющих в образце, при этом они оказываются зависящими также и от теплового движения зарядов и диполей. В отличие от этого внешнее переменное магнитное поле в магнитном резонансе непосредственно взаимодействует с парамагнитными частицами.

Чтобы лучше представить второй канал влияния движения на акустический резонанс, полезно разобраться, почему, в отличие от ядерного магнитного резонанса, ядерный квадрупольный резонанс в жидкостях и газах не наблюдается.

Рассмотрим, например, жидкий или газообразный хлор, состоящий из молекул  $\text{Cl}_2(I = 3/2)$ . Электронная связь, объединяющая два атома  $\text{Cl}^{35}$  в молекулу, создает аксиально-симметричный градиент электрического поля на ядрах  $\text{Cl}$ , приводящий к квадрупольному расщеплению порядка  $\nu_Q \approx 4,25 \text{ Мгц}$ , о чем можно судить по квадрупольному резонансу  $\text{Cl}_2$  в замороженном (твердом) состоянии. В жидкостях и газах молекулы  $\text{Cl}_2$  находятся в интенсивном тепловом движении.

Пусть на молекулы  $\text{Cl}_2$  воздействует переменное магнитное поле  $H_1(t) = H_1 e^{i\omega t}$  резонансной частоты, направление которого совпадает с осью  $x$  лабораторной системы координат. Поскольку физический результат не должен зависеть от выбора системы координат, дальнейшее рассмотрение будет проводиться в системе координат, двигающейся вместе с молекулой. В этой системе осей молекула неподвижна, а переменное поле имеет вид

$$\tilde{H}_1(t) = \tilde{H}_1^0(t) e^{i\omega t}, \quad (19.1)$$

т. е. все три его компоненты отличны от нуля, причем они меняются случайным образом от  $-H_1$  до  $+H_1$  в соответствии с тепловым движением молекулы.

Предположим, что движение молекулы — случайный процесс Маркова. Тогда спектральное разложение  $\tilde{H}_1(t)$  будет содержать все частоты от  $1/\tau_c$ , где  $\tau_c$  — время корреляции этого процесса. Поэтому эффективно на неподвижную молекулу действует не монохроматическое переменное поле, а целая полоса частот, обычно на несколько порядков превышающая частоту квадрупольного резонанса, вследствие этого поглощение не зависит от частоты внешнего переменного поля  $\omega$  и резонанс невозможен.

В «замороженном» состоянии оси молекул  $\text{Cl}_2$  (а с ними и главные оси тензора-градиента электрического поля и, следовательно, оси квантования спинов ядер) неподвижны. Они случайным образом ориентированы в пространстве, и поэтому в системе координат, связанной с определенной молекулой, все три проекции амплитуды переменного поля, вообще говоря, отличны от нуля. От молекулы к молекуле они меняются случайным образом, но для данной молекулы постоянны. Следовательно, в твердом

теле на молекулы действует монохроматическое поле резонансной частоты, и резонансное поглощение становится возможным. Так как величина поглощения зависит только от той части амплитуды переменного поля, которая перпендикулярна оси квантования, то для получения суммарного поглощения от всех молекул по этой величине проводят усреднение.

В магнитном резонансе уровни энергии определяются внешним постоянным магнитным полем, поэтому независимо от движения молекул ось квантования остается неподвижной, и по отношению к ней внешнее переменное магнитное поле всегда монохроматично. Таким образом, магнитный резонанс в принципе оказывается возможным и в средах с интенсивным движением и без него, причем в первом случае условия для наблюдения резонанса более благоприятны вследствие сужения ширин линий, вызванного движением.

Акустический резонанс на квадрупольных уровнях энергии в жидкостях и газах невозможен уже по той причине, по которой на этих уровнях невозможен резонанс под действием внешнего переменного магнитного поля. Однако он оказывается невозможным по сходной причине и в случае, когда спиновые уровни энергии определяются постоянным внешним магнитным полем. Действительно, используя определение (4.7) оператора взаимодействия парамагнитной частицы ( $j$ ) со звуком

$$\hat{\mathcal{H}}_i^j = \sum_i \text{grad}_{r_{ji}} \hat{\mathcal{H}}'(\mathbf{I}_j, \mathbf{r}_{ji}) \mathbf{U}_{ji},$$

$$\mathbf{U}_{ji} = eA_0 \mathbf{kr}_{ji} e^{i(\omega t - \mathbf{kr}_j)},$$

можно представить оператор  $\hat{\mathcal{H}}_i^j$  в виде

$$\hat{\mathcal{H}}_i^j = F_j(t) e^{i(\omega t - \mathbf{kr}_j)}, \quad (19.2)$$

$$F_j(t) = \sum_i \text{grad}_{r_{ji}} \hat{\mathcal{H}}'(\mathbf{I}_j, \mathbf{r}_{ji}) eA_0 \mathbf{kr}_{ji},$$

где  $r_{ji}$  — расстояние между точками, вокруг которых колеблется частица  $j$  и  $i$ , а остальные параметры имеют прежнее значение. В жидкостях и газах  $r_{ji}$ , а вместе с ним и амплитуда оператора спин-фононного взаимодействия  $F_j(t)$  являются случайными функциями времени. Если сопоставить (19.2) с (19.1), то легко видеть, что весь следующий после (19.1) вывод о невозможности квадрупольного резонанса в жидкостях и газах без изменений применим и к акустическому резонансу на уровнях Зеемана в этих средах.

Сравним вероятности перехода между уровнями спин-системы под действием оператора (19.2) в средах с интенсивным движением и без него [10]. Вероятность перехода частицы  $j$  с уровня  $m$  на уровень  $n$ , когда  $F_j(t)$  — случайная функция времени, рав-

на [5] (гл. VII)

$$\begin{aligned}
 P_{mn}^{\text{ж}} &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t \hbar^2} \left\langle \left| \int_0^t dt_1 e^{-i\omega_{mn}t_1} \hat{\mathcal{H}}_t(t_1) \right|^2 \right\rangle = \\
 &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t \hbar^2} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 e^{i(\omega - \omega_{mn})(t_1 - t_2)} \langle F_{jmn}(t_1) F_{jnm}^*(t_2) \rangle = \\
 &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t \hbar^2} \int_0^t dt_1 \left\{ \int_0^{t_1} dt_2 + \int_0^{t-t_1} dt_2 \right\} e^{i(\omega - \omega_{mn})(t_1 - t_2)} \langle F_{jmn}(t_1) F_{jnm}^*(t_2) \rangle = \\
 &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t \hbar^2} \left[ \int_0^t (t - \tau) e^{i(\omega - \omega_{mn})\tau} \langle F_{jmn}(\tau) F_{jnm}^* \rangle d\tau + \right. \\
 &+ \left. \int_0^t (t - \tau) e^{-i(\omega - \omega_{mn})\tau} \langle F_{jnm}(-\tau) F_{jmn}^* \rangle d\tau \right] = \\
 &= \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\omega - \omega_{mn})\tau} \langle F_{jmn}(\tau) F_{jnm}^* \rangle d\tau,
 \end{aligned}$$

где  $\langle \dots \rangle$  обозначает усреднение по каноническому ансамблю. Если для корреляционной функции принять закон затухания, соответствующий процессам Маркова

$$\langle F_{jmn}(t_1) F_{jnm}^*(t_2) \rangle = \langle F_{jmn}(t_1 - t_2) F_{jnm}^* \rangle = \langle |F_{jmn}|^2 \rangle e^{-|t_1 - t_2|/\tau_c},$$

то для вероятности  $P_{mn}^{\text{ж}}$  получаем

$$P_{mn}^{\text{ж}} = \hbar^{-2} \langle |F_{jmn}|^2 \rangle 2\tau_c [1 + (\omega - \omega_{mn})^2 \tau_c^2]^{-1}. \quad (19.3)$$

При коротких временах корреляции, когда  $\omega \tau_c, \omega_{mn} \tau_c \ll 1$ , эта вероятность не зависит от  $\omega - \omega_{mn}$ , т. е. не носит резонансного характера.

Вероятность того же перехода под действием оператора (19.2), в котором  $F_j$  не зависит от времени (твердая фаза), равна

$$P_{mn}^{\text{т}} = \hbar^{-2} \langle |F_{jmn}|^2 \rangle g_a(\nu). \quad (19.4)$$

Сопоставим вероятности акустического поглощения в жидкости (газе) и твердой фазе вещества, обусловленные одним и тем же взаимодействием. Для этого составим отношение (19.3) к (19.4) при резонансном значении частоты переменного поля ( $\omega = \omega_{mn}$ ), когда  $g(\nu_{mn}) = 2T_2$ , где  $T_2$  — время поперечной релаксации. Если к тому же пренебречь различиями в  $F_{jmn}$  при фазовом переходе,



то получаем

$$\eta = P_{mn}^* | P_{mn}^T = \tau_c / T_2. \quad (19.5)$$

Отсюда видно, что в невязких жидкостях и газах ( $\tau_c \approx 10^{-11} - 10^{-12}$  сек) отношение  $\eta$  равно примерно  $10^{-4} - 10^{-8}$  для электронных парамагнетиков и около  $10^{-7} - 10^{-8}$  для ядерных.

Оценка влияния движения на акустический резонанс посредством вычисления вероятностей перехода довольно груба; в частности, результат (19.3) не содержит ширины спиновых уровней. Из него также не видно, как нужно поступать, когда движение имеет другую природу, чем движение молекул в жидкостях. Более корректно эта проблема может быть решена при помощи аппарата, изложенного в § 16.

## § 20. Ширина линии акустического резонанса при наличии движения спинов [11]

Результаты, полученные в конце § 16 и в § 17, 18, относятся к частному случаю теории, соответствующей условию (16.21), которое означает, что рассматриваются (и вычисляются) корреляционные функции  $\psi_{AB}(t)$  операторов  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$ , целиком относящихся к спиновой подсистеме

$$[\hat{A}, \hat{\mathcal{H}}_2] = [\hat{B}, \hat{\mathcal{H}}_2] = 0.$$

В § 19 было показано, что в акустическом резонансе это не всегда справедливо. Во взаимодействие спинов со звуком  $\hat{\mathcal{H}}_i$  входят операторы подсистемы 2. Если движение их не заморожено, то условие (16.21) не удовлетворяется и необходимо рассматривать отдельно движение спиновой ( $\hat{A}^\alpha, \hat{B}^\alpha$ ) и координатной ( $\hat{a}_\alpha, \hat{b}_\alpha$ ) частей операторов  $\hat{A}_\alpha$  и  $\hat{B}_\alpha$ .

В нулевом приближении по  $\hat{\mathcal{H}}'$  автокорреляционная функция равна

$$\Psi_{\hat{A}\hat{A}}^{(0)}(t) = \sum_{\alpha} \langle \{ \hat{A}^\alpha(t), \hat{A}^{-\alpha} \} \rangle \langle \hat{a}_\alpha(t), \hat{a}_{-\alpha} \rangle. \quad (20.1)$$

Следы от спиновых и координатных операторов вычисляются отдельно, поскольку можно пренебречь влиянием  $\hat{\mathcal{H}}'$  на равновесное распределение (16.16).

В следующих приближениях будут встречаться средние значения вида

$$\begin{aligned} \langle \hat{a}_\alpha(t) \hat{p}_\gamma(t_1) \hat{a}_{-\alpha} \rangle &\equiv \varphi_{\alpha\gamma}^{(1)}(t, t_1) \langle \hat{a}_\alpha(t) \hat{a}_{-\alpha} \rangle, \\ \langle \hat{a}_\alpha(t) \hat{p}_\gamma(t_1) \hat{p}_{-\gamma}(t_2) \hat{a}_{-\alpha} \rangle &\equiv \varphi_{\alpha\gamma}^{(2)}(t, t_1, t_2) \langle \hat{a}_\alpha(t) \hat{a}_{-\alpha} \rangle, \end{aligned} \quad (20.2)$$

где

$$\varphi_{\alpha\gamma}^{(1)}(t, t_1) = \frac{\langle \hat{a}_\alpha(t) \hat{p}_\gamma(t_1) \hat{a}_{-\alpha} \rangle}{\langle \hat{a}_\alpha(t) \hat{a}_{-\alpha} \rangle}, \quad \varphi_{\alpha\gamma}^{(2)}(t, t_1, t_2) = \frac{\langle \hat{a}_\alpha(t) \hat{p}_\gamma(t_1) \hat{p}_{-\gamma}(t_2) \hat{a}_{-\alpha} \rangle}{\langle \hat{a}_\alpha(t) \hat{a}_{-\alpha} \rangle}.$$

В тех случаях, когда природа движения операторов  $\hat{\mathcal{H}}'$  и  $\hat{a}_\alpha$  различна, движение их не коррелируется, и поэтому

$$\begin{aligned} \varphi_{\alpha\gamma}^{(1)}(t, t_1) &\equiv Sp \{ e^{-\hat{\mathcal{H}}_t/kT} e^{i\hat{\mathcal{H}}_2 t_1/\hbar} \hat{p}_\gamma e^{-i\hat{\mathcal{H}}_2 t_1/\hbar} \} C = \\ &= C Sp \{ e^{-\hat{\mathcal{H}}_2/kT} \hat{p}_\gamma^\vee \} = \langle \hat{p}_\gamma \rangle \quad (C^{-1} = Sp e^{-\hat{\mathcal{H}}_2/kT}), \end{aligned} \quad (20.3)$$

$$\varphi_{\alpha\gamma}^{(2)}(t, t_1, t_2) = \frac{\langle \hat{a}_\alpha(t) \hat{a}_{-\alpha} \rangle \langle \hat{p}_\gamma(t_1) \hat{p}_{-\gamma}(t_2) \rangle}{\langle \hat{a}_\alpha(t) \hat{a}_{-\alpha} \rangle} = \langle \hat{p}_\gamma(t_1 - t_2) \hat{p}_{-\gamma} \rangle, \quad (20.4)$$

т. е. функции  $\varphi_{\alpha\gamma}^{(n)}$  в этом случае равны корреляционным функциям координатных операторов  $\hat{p}_\gamma$ , которые входили в  $n$ -приближении по  $\hat{\mathcal{H}}'$  в предшествующую теорию, не учитывающую движения операторов  $\hat{a}_\alpha$ . Соотношения (20.3) и (20.4) имеют место, например, в электронных парамагнетиках, где  $\hat{\mathcal{H}}_t$  — взаимодействие ядер со звуком через квадрупольный момент,  $\hat{\mathcal{H}}'$  — взаимодействие ядер с магнитными моментами парамагнитных примесей, зависящее от времени из-за релаксационной переориентации последних. В металлах, например,  $\hat{\mathcal{H}}'$  может зависеть от движения электронов проводимости, а  $\hat{\mathcal{H}}_t$  — от теплового движения решетки и т. д.

Когда природа взаимодействий  $\hat{\mathcal{H}}_t$  и  $\hat{\mathcal{H}}'$  различна (звук модулирует локальные электрические поля, а ширину линии определяют локальные магнитные поля и т. д.), но модулирующее их движение подсистемы 2 одно и то же (например, тепловое), соотношения (20.3) и (20.4) выполняются приближенно. Действительно, можно предполагать, что корреляция значений магнитного (электрического) поля, взятых в разные моменты времени, должна быть значительно больше, чем корреляция значений электрического и магнитного полей между собой.

Разделение типа (20.1) невозможно, если  $\hat{\mathcal{H}}_t$  и  $\hat{\mathcal{H}}'$  — взаимодействия одной природы и модулируются одним видом внутреннего движения. В этом случае роль функций  $\langle \hat{p}_\gamma \rangle$  и  $\langle \hat{p}_\gamma(t_1 - t_2) \hat{p}_{-\gamma} \rangle$  в форме линии будут играть функции  $\varphi_{\alpha\gamma}^{(1)}(t, t_1)$  и  $\varphi_{\alpha\gamma}^{(2)}(t, t_1, t_2)$ , которые сильно зависят от  $t$  и быстрее убывают с ростом  $t$ . Поскольку форма линии около центра определяется асимптотическим поведением  $\psi_{AA}(t)$  при  $t \rightarrow \infty$ , такого рода члены дадут незначительный вклад в форму линий по сравнению с другими взаимодействиями.

Учитывая (20.1)—(20.4), для автокорреляционной функции получаем

$$\begin{aligned}\psi_{\hat{A}\hat{A}}(t) &= \sum_{\alpha} \langle \hat{a}_{\alpha}(t) \hat{a}_{-\alpha} \rangle \langle \{\hat{A}^{\alpha}(t), \hat{A}^{-\alpha}\}^{(n)} \rangle = \\ &= \sum_{\alpha} \frac{\langle \hat{a}_{\alpha}(t) \hat{a}_{-\alpha} \rangle}{\langle |\hat{a}_{\alpha}|^2 \rangle} \langle \{\hat{A}_{\alpha}(t), \hat{A}_{-\alpha}\}^{(n)} \rangle \equiv \sum_{\alpha} f_{a_{\alpha}}(t) \bar{\psi}_{A_{\alpha}A_{-\alpha}}(t),\end{aligned}\quad (20.5)$$

где  $\langle \{\hat{A}^{\alpha}(t), \hat{A}^{-\alpha}\}^{(n)} \rangle$  — коррелятор операторов  $\hat{A}^{\alpha}$  и  $\hat{A}^{-\alpha}$  в  $n$ -приближении по  $\hat{\mathcal{H}}'$ .

Таким образом, полная автокорреляционная функция оператора  $\hat{A}_{\alpha}$  является произведением приведенной функции корреляции координатной части оператора  $\hat{A}_{\alpha}$

$$f_{a_{\alpha}}(t) = \langle \hat{a}_{\alpha}(t) \hat{a}_{-\alpha} \rangle / \langle |\hat{a}_{\alpha}|^2 \rangle \quad (20.6)$$

и корреляционной функции  $\bar{\psi}_{\hat{A}_{\alpha}, \hat{A}_{-\alpha}}(t)$ , при вычислении которой учитывается движение только спиновой части оператора  $\hat{A}_{\alpha}$ , т. е. полагается  $\hat{a}_{\alpha} = \text{const}$  (условие (16.21), как при расчетах в § 16—18).

При вычислении преобразований Фурье от (20.5) функция  $f_{a_{\alpha}}(t)$  вносит свой вклад  $(\Delta\omega_{\alpha})_a$  в ширину линии акустического резонанса  $\Delta\omega_{\alpha}$  на частоте  $\omega_{\alpha}$ :

$$\Delta\omega_{\alpha} = (\Delta\omega_{\alpha})_a + (\Delta\omega_{\alpha})_A. \quad (20.7)$$

Здесь  $(\Delta\omega_{\alpha})_A$  — ширина линии АР, рассчитанная без учета движения координатной части оператора спин-фононной связи (но с учетом движения координатной части операторов, уширяющих линию ( $\hat{\mathcal{H}}'$ )). Величина  $(\Delta\omega_{\alpha})_a$  зависит от конкретного вида функций корреляции  $f_{a_{\alpha}}(t)$ .

Нет необходимости подробно останавливаться на исследовании влияния движения на  $(\Delta\omega_{\alpha})_A$ , поскольку формулы для вычисления этой величины даны выше. Как и в случае магнитного резонанса  $(\Delta\omega_{\alpha})_m$ , движение влияет на ширину  $(\Delta\omega_{\alpha})_A$  только посредством модуляции оператора  $\hat{\mathcal{H}}'$  и проявляется одинаковым образом в  $(\Delta\omega_{\alpha})_m$  и  $(\Delta\omega_{\alpha})_A$ . Влияние движения на  $(\Delta\omega_{\alpha})_m$  подробно рассмотрено в работе [1], (см. также [5] гл. IX).

Существует лишь одно различие: изотропные обменные взаимодействия коммутируют с оператором  $\hat{\mathcal{H}}_i$  в магнитном резонансе, и это приводит к сужению резонансных линий [1]. В акустическом резонансе при взаимодействии ядер со звуком через квадрупольный момент изотропный обмен не коммутирует с  $\hat{\mathcal{H}}_i$  и вносит вклад в ширину линий, что уже отмечалось в § 8.

В приближении жесткой решетки линии имеют форму кривых Гаусса, а ширина их определяется вторым моментом  $\sigma_{\alpha 0}^2$ . В приближении быстрофлуктуирующей решетки линии приобретают форму Лоренца с шириной  $(\Delta\omega_{\alpha})_A = \sum_{\gamma} \sigma_{\alpha\gamma}^2 \tau_{\gamma}$  (см. § 16). Поэтому необходимым условием того, что движение сужает линию акустического резонанса, является неравенство

$$(\Delta\omega_{\alpha})_a + (\Delta\omega_{\alpha})_A < \sigma_{\alpha 0}. \quad (20.8)$$

Отсюда видно, что, помимо условия

$$\sum_{\gamma} \sigma_{\alpha\gamma}^2 \tau_{\gamma} < \sigma_{\alpha 0},$$

при котором движение усредняет локальные поля (условие сужения линий МР), необходимо, чтобы уширение, вызванное модуляцией тепловым движением взаимодействия ядер с акустическими колебаниями, было меньше ширины линии АР в отсутствие движения:  $(\Delta\omega_{\alpha})_a < \sigma_{\alpha 0}$ .

## § 21. Акустический резонанс в жидкостях [11]

При первых оценках величины ЯАР поглощения [12] жидкости рассматривались как удобный объект для наблюдения эффекта, поскольку линии МР в них значительно уже, чем в твердых телах. Однако предпринятые в Казани и Ленинграде, а также более поздние [13] попытки экспериментального обнаружения эффекта не имели успеха<sup>1</sup>. Это объясняется тем, что при оценке величины эффекта в работе [12] брался в расчет только один канал влияния движения на АР — модуляция уширяющих линию взаимодействий  $\mathcal{H}'$ .

Необходимость учета влияния движения на амплитуду взаимодействия спинов со звуком видна хотя бы из сопоставления следующих величин. При силе звука  $I \sim 1 \text{ ет/см}^2$  и частоте  $\nu = 3 \cdot 10^7 \text{ гц}$  амплитуда колебательного движения молекул воды равна  $A_0 \approx 0,6 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ , а относительное смещение  $U_{ij}$ , двух частиц  $j$  и  $i$ , находящихся на расстоянии около  $10^{-8} \text{ см}$ , равно приблизительно

<sup>1</sup> В. А. Шутилов и Л. Г. Антокольский сообщили автору об отрицательных результатах, полученных ими недавно при попытке обнаружить ЯАР поглощение в жидкостях на протонах в структурированных растворах полимеров (макровязкость более 1000 пз), в растворах желатины в воде, полибутилена в бензине, поливинилового спирта в воде, нитроцеллюлозы в ацетоне, полистирола в бензоле, на ядрах  $\text{Na}^{23}$  в водном растворе желатины, в жидких силикатных стеклах с различной вязкостью, на различных ядрах гидратированных ионов в растворах электролитов и, наконец, на  $\text{Al}^{27}$  в коллоидном растворе  $\text{AlCl}_3$  в воде, а также на протонах этого раствора.

$10^{-11}$  см, в то время как среднее диффузионное смещение молекулы за период колебаний  $T$  равно  $A_{\text{диф}} = \sqrt{2DT} \approx 1 \cdot 10^{-6}$  см ( $D \approx 2 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек — коэффициент диффузии воды). Поэтому в жидкостях и газах следует выделять координатную часть в операторе связи спинов со звуком и учитывать ее движение. Это можно сделать посредством представления взаимодействия спина  $j$  со звуком в виде

$$\hat{\mathcal{H}}_i^j = -\hat{A}^j F_A(t) = -\hat{A}^j E_0 \cos(\omega t - \mathbf{k} \mathbf{r}_j), \quad (21.1)$$

$$\hat{A}^j = \sum_{\alpha} \hat{A}_{\alpha}^j = \sum_{\alpha} \hat{A}^{j\alpha} \hat{a}_{\alpha}^j(\mathbf{r}_{ji}),$$

где  $E_0$  — амплитуда деформаций, производимых продольными акустическими колебаниями, направление распространения которых принято за ось  $x$ . Если звук воздействует на ядра через квадрупольную связь с окружением (2.6), (4.8), то

$$\hat{A}^{j\alpha} = \hat{Q}_{2,\alpha}^j, \quad \hat{a}_{\alpha}^j(\mathbf{r}_{ji}) = (-1)^{\alpha} \sum_i \frac{\partial}{\partial x_{ji}} (\nabla E_{\alpha}(\mathbf{r}_{ji})) x_{ji},$$

если же воздействие звука на ядра осуществляется через диполь-дипольные взаимодействия (4.13), то

$$\hat{A}^{j\alpha} = \hbar \gamma_{\text{я}}^j \gamma_{\text{я}}^i \{ji\}_{\alpha}, \quad \hat{a}_{\alpha}^j(\mathbf{r}_{ji}) = \frac{\partial}{\partial x_{ji}} (P_{ji}^{\alpha}(\mathbf{r}_{ji})) x_{ji}$$

и т. д. Вследствие броуновского движения расстояние  $\mathbf{r}_{ji}(x_{ji}, y_{ji}, z_{ji})$  является случайной функцией времени, аналогичные свойства имеет поэтому и оператор  $\hat{a}_{\alpha}^j(\mathbf{r}_{ji})$ .

Примем, что функции корреляции координатных частей операторов  $\hat{\mathcal{H}}_i$  и  $\hat{\mathcal{H}}'_i$  имеют вид экспонент

$$f_a(t) = e^{-|t|/\tau_a}, \quad f_{\gamma}(t) = e^{-|t|/\tau_{\gamma}}, \quad (21.2)$$

как это делается в теории спин-решеточной релаксации в жидкостях [14]. Параметры  $\tau_a$ ,  $\tau_{\gamma}$  — времена корреляции<sup>1</sup>. Используя

<sup>1</sup> По определению, временем корреляции называется среднее, характерное для данного движения время, в течение которого молекула повернется на угол  $\sim \pi$  или сдвинется на расстояние порядка своего диаметра. Время корреляции частицы, рассматриваемой как жесткая сфера радиуса  $a$ , помещенная в среду с коэффициентом вязкости  $\eta$ , при трансляционной диффузии равно [14]

$$\tau_c^{\text{тп}} = 12\pi\eta a^3/kT, \quad (21.3)$$

а при вращательной диффузии [14]

$$\tau_c^{\text{вп}} = 8\pi\eta a^3/l(l+1)kT, \quad (21.4)$$

где  $l$  — порядок сферической функции, для которой вычисляется коррелятор.

эти функции в (20.5) и (16.26), получаем резонансные лоренцовские кривые с шириной

$$(\Delta\omega_\alpha)_\text{ж} = \frac{1}{\tau_\alpha} + \sum_{\omega_\gamma \neq 0} \frac{\sigma_{\alpha\gamma}^2 \tau'_\gamma}{[1 + \omega_\gamma^2 \tau_\gamma^2]}. \quad (21.5)$$

Времена корреляции  $\tau_\alpha$  и  $\tau_\gamma$  совпадают по порядку величины, то же самое можно сказать о вторых моментах  $\sigma_{\alpha\gamma}^2$ . В невязких жидкостях  $\tau_\alpha, \tau_\gamma \sim 10^{-11} - 10^{-12}$  сек, поэтому  $\sigma_{\alpha\gamma} \tau_\gamma \ll \omega_\gamma \tau_\gamma \ll 1$ , и второй член выражения (21.5) много меньше ширины той же линии в твердом состоянии вещества  $\sigma_{\alpha 0}$ :

$$\sum_{\gamma} \sigma_{\alpha\gamma}^2 \tau_\gamma \ll \sigma_{\alpha 0}. \quad (21.6)$$

Наличие условия типа (21.4) в парамагнитном резонансе приводит к сужению линии.

В акустическом резонансе ширина линии определяется первым членом (21.5):  $(\Delta\omega_\alpha)_\text{а} \sim 1/\tau_\alpha$ . Это означает, что в невязких жидкостях резонансное акустическое поглощение наблюдать не удастся, так как невозможно в настоящее время генерировать звук, частота которого превышает эту ширину линии.

Следует подчеркнуть, что речь идет именно о резонансном поглощении. Нерезонансное поглощение звука спин-системой будет иметь место и в этом случае, однако выделить его на фоне большого вязкостного поглощения, по-видимому, весьма сложно.

По мере увеличения вязкости времена корреляции растут. Так, в глицерине  $\tau_\alpha \sim \tau_\gamma \sim 10^{-8}$  сек. Второй член (21.5), совпадающий по порядку величины с шириной линии магнитного резонанса, дает величину, лежащую в пределах  $10^2 - 10^5$  гц для ядер и  $10^6 - 10^8$  для электронов [15]. Следовательно, акустические частоты около  $10^9$  гц, генерация которых в жидкостях возможна, приблизительно в 10 раз перекрывают ширину линии АР в вязких жидкостях. К сожалению, звук такой высокой частоты ( $10^9$  гц) в вязких жидкостях сильно затухает и экспериментальное выделение на этом фоне довольно широких линий АР поглощения связано с большими трудностями [25].

Сравним величины коэффициентов поглощения звука, воздействующего на спины через один и тот же механизм в твердой ( $\sigma_\tau$ ) и жидкой ( $\sigma_\text{ж}$ ) фазе вещества. Если пренебречь при этом различием в температуре, скорости звука и строении ближайшего окружения парамагнитной частицы при фазовом переходе, то

$$\frac{\sigma_\text{ж}}{\sigma_\tau} \sim \frac{[g_\alpha(w)]_\text{ж}}{[g_\alpha(w)]_\tau} \sim \frac{(\Delta\omega_\alpha)_\tau}{(\Delta\omega_\alpha)_\text{ж}} \sim \frac{\sigma_{\alpha 0} \tau_\alpha}{1 + \sum_{\alpha \neq 0} \sigma_{\alpha\gamma}^2 \tau_\gamma \tau_\alpha}.$$

Подставляя сюда для  $\sigma_{\alpha\gamma} \approx \sigma_{\alpha 0}$  значения  $10^8 \text{ сек}^{-1}$ , а для  $\tau_a \approx = \tau_\gamma$  указанные выше значения, находим, что в вязких жидкостях отношение  $\sigma_{\text{ж}} / \sigma_{\text{т}}$  для ядер имеет порядок  $10^{-3} - 10^{-5}$ . Для электронных спинов это отношение может достигать величины порядка единицы. В обоих случаях с понижением вязкости оно убывает.

Нет никаких оснований считать, что ЯР в жидкостях невозможен в тех случаях, когда взаимодействие спинов со звуком по какой-либо причине слабо возмущается тепловым движением. Поиски таких условий представляют большой интерес с точки зрения изучения свойств жидкостей, тем более что постановка эксперимента в жидкостях технически более проста, чем в твердых телах.

Об экспериментальном успехе в этом направлении сообщил недавно Боуэн [16]. И хотя его результат нуждается в дополнительном подтверждении и более подробном изучении, а также в теоретическом объяснении величины эффективного переменного поля (см. ниже), ситуация, имевшая место в опыте Боуэна, весьма поучительна. Ее анализ указывает одно из возможных направлений поисков ЯАР в жидкостях. В работе [16] ультразвук частоты  $\nu = 18 \text{ Мгц}$  вводился в водный раствор соли  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Эта соль образует в растворе коллоидные частицы со средним радиусом  $R \sim 10^{-5} \text{ см}$ . Раствор помещался в постоянное магнитное поле такой величины, чтобы интервал между двумя спиновыми уровнями протонов воды ( $I = 1/2$ ) составлял  $\sim 18 \text{ Мгц}$ . Наличие ЯАР поглощения фиксировалось путем сопоставления сигналов ЯМР протонов (на той же частоте  $\sim 18 \text{ Мгц}$ ) при наличии ультразвука и в его отсутствие. Действие ультразвука приводило к частичному уменьшению (насыщению, см. § 9) сигнала ЯМР. Оценки Боуэна показывают, что действие ультразвука эквивалентно наличию в растворе резонансного переменного магнитного поля с амплитудой около  $13,5 \text{ мгс}$ .

Это электрическое поле, вероятно, порождается предсказанными Дебаем [17] вибрационными диполями, которые возникают в растворах электролита при прохождении через них звука. Применительно к растворам коллоидных частиц теория была развита Германсом [18], который исходил из следующей модели.

Заряженные сферические коллоидные частицы окружены в растворе ионными оболочками, нейтрализующими их заряд и полностью следующими за движением частиц. Заряд равномерно распределен по поверхности частицы, и в отсутствие движения ионная оболочка имеет сферическую симметрию. При прохождении звука через раствор вследствие разности в плотностях коллоидные частицы двигаются с меньшими колебательными скоростями, чем окружающий электролит. В результате трения ионная оболочка теряет сферическую форму и частица + оболочка ведут себя как электрический диполь.

Из расчетов Германса для случая, соответствующего эксперименту Боуэна  $A_0 \ll R \ll d \ll \lambda$ , следует, что дипольный момент коллоидной частицы совпадает по направлению с волновым вектором звука и равен

$$p = p_0 e^{i\omega t}, \quad p_0 = C \omega A_0 \cos \mathbf{k} \mathbf{r}_j, \quad (21.7)$$

где  $C = \rho R^2 D \zeta / 3 k T \chi$  — константа для данной частицы в данном растворе,  $\mathbf{r}_j$  — радиус-вектор частицы в лабораторной системе отсчета (здесь  $A_0$ ,  $\lambda$  и  $\omega$  — амплитуда, длина волны и частота звука,  $\rho$  — коэффициент трения для окружающих ионов,  $D$  — диэлектрическая константа электролита,  $\zeta$  — электрокинетический потенциал ионной оболочки,  $\chi$  — характеристическая длина Дебая — Хюккеля,  $R$  — радиус коллоидной частицы,  $d$  — среднее расстояние между ними).

Составляющие амплитуды переменного магнитного поля, индуцированного электрическим диполем (21.7) на расстояниях  $\mathbf{r}(x, y, z)$  ( $R \ll r \ll \Lambda$ ,  $\Lambda$  — длина волны электромагнитного излучения частоты  $\omega$ ) в системе координат с осью  $z$ , параллельной  $\mathbf{k}$ , равны

$$H_x^k = -\frac{\omega}{c} p_0 \frac{y}{r^3}, \quad H_y^k = \frac{\omega}{c} p_0 \frac{x}{z^3}, \quad H_z = 0, \quad (21.8)$$

где  $c$  — скорость света.

Произведенная Боуэном оценка среднего значения амплитуды поля (21.6) дала значение 0,9 мкс, которое в 15 раз меньше, чем требуется для объяснения степени насыщения сигнала ЯМР протонов.

Какова роль теплового движения в этом случае? Прежде всего следует отметить, что в рассматриваемом механизме переменное магнитное поле возникает в стороне (!) от поглощающих частиц на вибрационных диполях. Это поле в принципе должно вызывать спиновые переходы, даже если ультразвук совершенно не меняет расстояния между протонами воды и коллоидными частицами. В этом состоит отличие от рассматривавшихся до сих пор механизмов спин-фононной связи, в которых ультразвук периодически возмущает магнитное или электрическое взаимодействие поглощающей частицы с окружением. Таким образом, ситуация здесь скорее напоминает облучение ядер внешним переменным магнитным полем.

Далее нужно отметить, что вращательная диффузия не должна вносить заметного вклада в ширину линий акустического резонанса. Дело в том, что ориентация вибрационного диполя определяется волновым вектором ультразвука и не меняется при вращении коллоидной частицы. То же самое можно сказать об оси квантования (уровнях энергии) спинов протонов, направление которых определяется только внешним постоянным магнитным полем.



Напротив, поступательные перемещения коллоидных частиц изменяют расстояния  $r$  между вибрационными диполями и протонами  $H_2O$ , в результате чего амплитуда переменного поля (21.8) оказывается случайной функцией времени, а само поле не монохроматическим. Время корреляции  $\tau_c^k$  амплитуды поля (21.8) (или время корреляции трансляционного движения коллоидной частицы) можно грубо оценить путем сопоставления с  $\tau_c$  для молекул воды ( $\tau_c^B$ ). Согласно определению (21.3),

$$\tau_c^k = \tau_c^B (R/a)^3,$$

где  $a$  и  $R$  — радиусы молекул воды и коллоидной частицы. При  $\tau_c^B \sim 10^{-11} - 10^{-12}$  сек.,  $a \sim 10^{-8}$  см,<sup>1</sup>  $R \sim 10^{-5}$  см это соотношение дает  $\tau_c^k \sim 10^{-2} - 10^{-3}$  сек.

Указанная аналогия между полем вибрационного диполя и внешним переменным полем не простирается далеко из-за немонохроматичности поля диполя. Другое отличие состоит в том, что поле вибрационного диполя неоднородно в пространстве. Поэтому при трансляционных смещениях молекул воды протоны попадают в различные по величине поля (21.8), что также приводит к случайной зависимости амплитуды действующего на них эффективного поля от времени.

Время корреляции  $\tau_c^p$  амплитуды поля (21.8), действующей на протоны, которое обусловлено трансляционной диффузией молекул воды, можно определить как среднее время, в течение которого значение  $H_{x,y}^k$  изменится в  $e$  раз вследствие поступательных перемещений молекул воды относительно неподвижных коллоидных частиц. Его можно оценить, исходя из следующих соображений.

Расстояние между молекулами воды и вибрационными диполями  $r > R \sim 10^{-5}$  см; среднее значение  $r$  в эксперименте Боуэна было  $\sim 10^{-4}$  см. Действующее на молекулу поле  $H_{x,y}^k$  изменится в несколько раз, когда она сместится на расстояние порядка  $r$ . Если предположить, что для диффузионных перемещений молекул воды в растворах коллоидных частиц справедлива формула Эйнштейна, то для смещения на расстояние порядка  $r$  требуется время  $\tau_c^p = \text{const } r^2$ . Отсюда, из сопоставления с  $\tau_a^B$  имеем

$$\tau_c^p \sim \tau_c^B r^2 / (2a)^2.$$

Подставляя сюда указанные значения  $\tau_c^B$ ,  $a$  и  $r$ , получим  $\tau_c^p \sim 10^{-3} - 10^{-4}$  сек.

Если в качестве приведенных корреляционных функций поля вновь принять экспоненты (21.2), то ширина линии ЯАР поглощения немонохроматического поля вибрационного диполя будет

даваться выражением типа (21.5):

$$\Delta \omega_a = \frac{1}{\tau_c^k} + \frac{1}{\tau_c^p} + \Delta \omega_m, \quad (21.9)$$

где  $\Delta \omega_m$  — ширина линии ЯМР протонов в растворе. (При выводе выражения (21.9) принималось во внимание, что без учета движения координатной части оператора спин-фононной связи, возбуждающего магнитные дипольные переходы, ширины линий ЯМР и ЯАР совпадают (см. § 8).)

Таким образом, ширина линии акустического резонанса  $\Delta \omega_a$  протонов в растворе коллоидных частиц на величину порядка  $1/\tau_c^p + 1/\tau_c^k$  больше ширины линии магнитного резонанса. Так как времена корреляции  $\tau_c^p$  и  $\tau_c^k$  достаточно велики, тепловое движение в целом не создает непреодолимых препятствий для наблюдения акустического резонансного поглощения в этом случае.

Более подробное обсуждение результатов работы [16] и, в частности, сопоставление наблюдаемого значения средней амплитуды поля (21.8) с теоретическим в настоящее время провести невозможно из-за отсутствия экспериментальных данных по ширине линий ЯАР и ЯМР.

Другой подход к проблеме поиска условий для наблюдения АР в жидкостях был предложен Асадуллиними и Копвиллемом [19]. Их идея состоит в возбуждении спиновых переходов за счет колебаний жидкости в неоднородном магнитном поле.

Пусть постоянное магнитное поле  $H^0(r)$  не однородно в направлении оси  $x$  лабораторной системы координат, а градиент его  $G_{\alpha x} = dH_{\alpha}^0 / dx$  постоянен.

Изменение энергии парамагнитной частицы при переходе из точки с координатой  $x$  в точку с координатой  $x + \delta x$  равно

$$\Delta E_i = \gamma_{\beta} \hbar \sum_{\alpha=x,y,z} I_{\alpha} G_{\alpha x} \delta x.$$

Изменение положения частицы  $\delta x$  состоит из тепловых ( $\delta x^T$ ) и колебательных ( $\delta x^k$ ) перемещений. На первый взгляд может показаться, что так как  $G_{\alpha x}$  не зависит от координат, а в  $\delta x$  тепловые и колебательные перемещения входят аддитивно:  $\delta x = \delta x^T + \delta x^k$ , то тепловое движение совсем не влияет на спин-фононную связь. Это, однако, может быть лишь в случае, если размеры образца в направлении оси  $x$  много меньше длины акустической волны:

$$\delta x^k = A_0 \cos \omega t \cos 2\pi \frac{x_i}{\lambda} \sim A_0 \cos \omega t,$$

где  $x_i$  — координата частицы  $i$ . Во всех остальных случаях

оператор связи спина  $i$  со звуком

$$\mathcal{H}_t^i = \gamma_{\pi} \hbar \sum_{\alpha=x,y,z} \mathbf{I}_{\alpha}^i G_{\alpha x} A_0 \cos \omega t \cos \frac{2\pi x_i}{\lambda} \quad (21.10)$$

является случайной функцией времени, так как при тепловых перемещениях частица случайным образом блуждает между пучностями и узлами акустической волны.

Это обстоятельство (не учтенное в работе [19]) может существенно уширить линию акустического резонанса. Для нахождения его нужно вычислить функцию корреляции случайной величины  $y(t) = \cos(2\pi x_i(t)/\lambda)$ .

По определению, функцией корреляции случайной величины  $y$  называется функция

$$\varphi(t_1 t_2) = \iint y_1(t_1) y_2(t_2) P(y_1, y_2; t_1, t_2) P(y_1, t_1) dy_1 dy_2 \quad (21.11)$$

где интегрирование ведется по всем возможным значениям  $y_1$  и  $y_2$ ;  $y_1$  и  $y_2$  — значение  $y$  в моменты времени  $t_1$  и  $t_2$ ;  $p(y_1, t_1)$  — вероятность того, что  $y = y_1$  при  $t = t_1$ ,  $P(y_1, y_2; t_1, t_2)$  — вероятность того, что  $y = y_2$  при  $t = t_2$ , если при  $t = t_1$  величина  $y$  равнялась  $y_1$ .

Случайной величиной, представляющей интерес для данной задачи, является положение частицы  $i$  в момент времени  $t$ . Так как положение частицы в каждой точке объема образца  $V$  равновероятно, то

$$p(x_{i1}, t_1) = 1/V. \quad (21.12)$$

Для нахождения вероятности  $P(x_{i1}, x_{i2}; t_1, t_2)$  нужно учесть, что при вращении частицы энергия (21.11) не меняется, и поэтому вращательная диффузия не скажется на акустическом поглощении. Условная вероятность  $P(x_{i1}, x_{i2}; t_1, t_2)$  при поступательной диффузии дается выражением

$$P(r_{i1}, r_{i2}, \tau) = (4\pi D\tau)^{-3/2} \exp\left\{-\frac{(r_{i1} - r_{i2})^2}{4D\tau}\right\}, \quad (21.13)$$

где  $\tau = t_2 - t_1$  и  $D$  — коэффициент диффузии.

Подставим  $y_1 = \cos(2\pi x_i/\lambda)$  вместе с (21.12) и (21.13) в (21.11), откуда после перехода к одномерному интегралу имеем

$$\varphi(\tau) = \frac{1}{2l(4\pi D\tau)^{1/2}} \int dx_1 \int dx_2 e^{-\frac{(x_1 - x_2)^2}{4D\tau}} [\cos k(x_1 - x_2) + \cos k(x_1 + x_2)],$$

где  $l$  — размер образца в направлении оси  $x$ ,  $l \gg \lambda$ . После замены переменных  $U_1 = x_1 - x_2$ ,  $U_2 = x_2$  и распространения пределов интегрирования по  $U$  до  $\pm \infty$  (функция  $e^{-U^2/4D\tau}$  быстро

затухает при больших  $U$ ) получим

$$\varphi(\tau) = \frac{1}{2\sqrt{4\pi D\tau}} \int_{-\infty}^{+\infty} dU \cos kU e^{-U^2/4D\tau} = \frac{1}{2} e^{-k^2 D\tau}. \quad (21.14)$$

Таким образом, функция корреляции величины  $\cos(kx_i(t))$  имеет форму экспоненты (21.2), а роль времени корреляции играет параметр <sup>1</sup>

$$\tau_c^\lambda = \lambda^2/4\pi^2 D. \quad (21.15)$$

Для молекул [воды, например,  $\tau_c^\lambda = 1,4 \cdot 10^9 \lambda^2$  сек ( $D = 1,85 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>·сек<sup>-1</sup>)].

Ширина линии АР в рассматриваемом случае будет равна

$$\Delta\omega_a = \frac{2\pi^2 D}{\lambda^2} + \Delta\omega_m, \quad (21.16)$$

где  $\Delta\omega_m$  — ширина линии магнитного резонанса при наличии градиента магнитного поля.

Необходимым условием того, чтобы существование градиента поля и теплового движения не «размыло» линию акустического резонанса, является неравенство  $\Delta\omega_a \ll \omega_0$  ( $\omega_0$  — резонансная частота). Это условие в тех случаях, когда магнитный резонанс наблюдается ( $\Delta\omega_m \ll \omega_0$ ), приобретает вид

$$2\pi D \ll v\lambda, \quad (21.17)$$

где  $v$  — скорость звука. Легко видеть, что условию (21.15) не трудно удовлетворить.

В работе Заринова [20] рассматривается АР поглощение в растворах, содержащих комплексы. Центральный атом комплекса окружен четырьмя или шестью жестко связанными с ним молекулами — лигандами, целиком следующими за его движе-

<sup>1</sup> Не следует путать время корреляции  $\tau_c^\lambda$  случайной функции  $y(t) = \cos(2\pi x/\lambda)$  со временем трансляционной диффузии  $\tau_c^{\text{TP}}$  (21.3), используемым в теории спин-решеточной релаксации в жидкостях. В теории релаксации рассматриваются взаимодействия соседних частиц, расположенных на расстояниях порядка диаметра  $d$  частиц. Смещение молекул на расстоянии порядка  $d$  существенно меняет величину взаимодействия, и поэтому в теории релаксации фигурирует время  $\tau_c^{\text{TP}}$ , требующееся, чтобы молекула сместилась на величину порядка  $d$ :  $\tau_c^{\text{TP}} = d^2/2D$ , ( $D = kT/3\pi d\eta$ ). Функция  $y(t) = \cos(2\pi x/\lambda)$  существенно меняется при смещениях молекул на величину порядка длины волны  $\lambda$ .

Естественно, что отношение этих времен определяется отношением  $\lambda$  к  $d$ :  $\tau_c^{\text{TP}}/\tau_c^\lambda = \frac{1}{\pi^2} (\lambda/d)^2$ . В частности, это соотношение соответствует закону Эйнштейна, который использовался выше для оценки времени  $\tau_c^{\text{P}}$ , входящего в ширину (21.9) акустической линии.

нием. Тепловые и акустические колебания незначительно смещают ( $U_j$ ) лиганды от их положения равновесия ( $R_j^0$ ) по отношению к центру комплекса.

Казалось бы, в данном случае реализуется ситуация, сходная с твердым телом (см. § 22): вследствие малости  $U_j$  по сравнению с  $R_j^0$ , можно ограничиться линейным по  $U_j = U_j^A + U_j^T$  разложением взаимодействия  $\hat{\mathcal{H}}_j$  центрального атома с лигандом  $j$ ; при этом вклады акустического ( $U_j^A$ ) и теплового ( $U_j^T$ ) смещения разделяются:

$$\hat{\mathcal{H}}_j(R_j^0 + U_j) = \hat{\mathcal{H}}_j(R_j^0) + \nabla_{R_j^0} \hat{\mathcal{H}}_j(R_j^0)(U_j^A + U_j^T).$$

На самом деле такого разделения не существует. Рассмотрим подробнее оператор спин-фононной связи

$$\hat{\mathcal{H}}_i = \sum_j x_j^0 \frac{\partial}{\partial x_j^0} \hat{\mathcal{H}}_j(R_j^0) k A_0 \cos \omega t \cos k x_j^0, \quad (21.18)$$

где в качестве оси  $x$  лабораторной системы отсчета выбрано направление распространения звука  $k$ ,  $x_j^0$  — координата лиганда  $j$  в лабораторной системе отсчета.

Если комплекс участвует только в трансляционной диффузии, то величина  $x_j^0 \frac{\partial}{\partial x_j^0} \hat{\mathcal{H}}_i$  не зависит от времени, так как вектор  $R_j^0$  переносится параллельно самому себе. Тем не менее из-за случайной зависимости  $x_j^0$  или  $\cos k x_j^0$  от времени оператор (21.18) не может дать линию АР поглощения с шириной, меньшей  $1/\tau_c^\lambda$ . Время корреляции  $\tau_c^\lambda$  уже вычислено (21.15):  $\tau_c^\lambda = \lambda^2 / 4 \pi^2 D$ , где  $\lambda$  — длина акустической волны,  $D$  — коэффициент диффузии комплекса.

Если же комплекс участвует во вращательной диффузии, то из-за случайной зависимости величины  $x_j^0 \frac{\partial}{\partial x_j^0} \hat{\mathcal{H}}_j$  от времени ширина линии АР оказывается больше ширины МР на величину порядка  $1/\tau_c^{\text{вп}}$ , где  $\tau_c^{\text{вп}}$  — время корреляции вращательной диффузии (21.4).

Наконец, если молекулы — лиганды имеют конечное время жизни в комплексе  $\tau_r$ , то величина оператора (21.20) случайным образом меняется при каждом выходе лиганда из комплекса, происходящем в среднем через интервал времени  $\tau_r$ . Это также приводит к уширению линии АР на величину порядка  $1/\tau_r$ .

Таким образом, АР поглощение атомами комплексов в растворах не представляет исключения из теории АР поглощения в жидкостях: резонансное поглощение возможно только в случае больших времен корреляции.

Как показали проведенные оценки времени корреляции для молекул воды, трансляционная диффузия не должна значительно уширять линию АР комплексов, тем более что коэффициент диффузии комплексов меньше, чем у молекул воды.

С конечностью времени жизни лиганда в комплексе нужно считаться, так как наиболее распространенные значения  $\tau$ , лежат в пределах  $10^{-4} - 10^{-9}$  сек. Однако существуют комплексы, в которых лиганды жестко связаны с центральным атомом и для которых практически  $1/\tau \rightarrow 0$ . Поэтому главным препятствием для наблюдения АР в растворах, содержащих комплексы, является вращательная диффузия, типичное время корреляции которой для комплексов в не слишком вязких жидкостях лежит в пределах  $10^{-9} - 10^{-10}$  сек.

## § 22. Влияние молекулярного движения на ширину линии ЯАР в твердых телах

До сих пор молчаливо предполагалось, что тепловое движение не возмущает взаимодействие спина со звуком в твердых телах. Интересно посмотреть, к чему приведет учет теплового движения решетки. Равновесное расстояние  $R_{ji}^0$  между атомами  $j$  и  $i$  возмущается тепловым движением решетки, так что мгновенное расстояние между ними  $r_{ji}$  равно

$$r_{ji} = R_{ji}^0 + U_{ji}^T, \quad U_{\alpha ji}^T = \sum_{\beta=x,y,z} E_{\alpha\beta}^T R_{\beta ji}^0, \quad (22.1)$$

где  $E_{\alpha\beta}^T$  — деформация кристалла, производимая фононами (7.5).

Взаимодействие спинов со звуком зависит от теплового движения через величину  $r_{ji}$ , входящую в оператор спин-фононной связи (4.7). Вследствие малости деформаций, производимых фононами ( $E_{\alpha\beta} \ll 1$ ), эту зависимость можно представить в виде

$$\hat{\mathcal{H}}_i^T = \sum_j \text{grad}_{R_j^0} \hat{\mathcal{H}}(R_{ji}^0, \hat{I}_i) U_{ji}^A + \sum_{j,\alpha,\beta} \frac{\partial^2 \mathcal{H}^i(R_{ji}^0, \hat{I}_i)}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} U_{\alpha ji}^T U_{\alpha ji}^A + \dots$$

Фактически для твердых тел выше всегда использовался первый член этого выражения, т. е. предполагалось, что и  $U^T = 0$  (приближение жесткой решетки).

Линейные и высшие члены разложения по  $U^T$  определяют вероятности переходов между спиновыми уровнями под влиянием одновременного действия кванта акустических колебаний и одного или нескольких тепловых фононов. Однако здесь эти вопросы рассматриваться не будут.

Помимо колебаний около положений равновесия, атомы твердых тел могут совершать при некоторых условиях перескоки из

одного узла решетки в другой, т. е. участвовать в трансляционной диффузии. Координаты атомов при этом меняются скачкообразно в среднем один раз за некоторое характерное для вещества при данных условиях время  $\tau_r$ .

Строгое вычисление корреляционных функций координатных операторов приводит к довольно громоздким выражениям [21]. Однако хорошие качественные результаты получаются при предположении простого экспоненциального закона затухания с ростом  $\tau$  корреляторов координатных функций:  $f_a(\tau) = \exp\{-\tau/\tau_a\}$ . Использование такой функции корреляции для координатной части оператора спин-фононной связи приводит к дополнительному вкладу в ширину линии порядка  $1/\tau_r$ .

Влияние трансляционной диффузии на МР наиболее подробно изучено в щелочных металлах [22], где это движение при комнатной температуре усредняет локальные электрические и магнитные поля, вследствие чего линия ЯМР оказывается сильно суженной, а наибольший вклад в ширину дают процессы спин-решеточной релаксации  $1/T_1$ .

В этих условиях ширина линии ЯАР будет равна

$$\Delta\omega_a = \frac{1}{\tau_r} + \frac{3}{T_1},$$

где  $T_1$  — время релаксации Корринги. Время корреляции  $\tau_r$  может оказаться достаточно коротким, чтобы составить основной вклад в ширину линии ЯАР. Например, в металлическом натрии  $\tau_r \sim 10^{-6}$  сек при  $T=217^\circ$  К. Однако  $\tau_r$  быстро растет с понижением температуры, так что этот вклад в ширину может быть снят охлаждением образца.

Рассмотрим теперь вклад в ширины линий АР от теплового движения другой природы — от релаксационной переориентации магнитных моментов парамагнитных частиц. Если вероятность релаксационного перехода между спиновыми уровнями энергии парамагнитной частицы равна  $W^T$ , то в среднем через каждый промежуток времени порядка  $T_1 = 1/W^T$  происходит изменение ориентации ее магнитного момента.

В тех случаях, когда поглощение звука на ядре осуществляется через электрическое квадрупольное взаимодействие, переориентация соседних магнитных моментов приводит к усреднению их вклада в ширину линии ЯАР точно так же, как это имеет место в магнитном резонансе. Если же воздействие звука на исследуемый спин осуществляется путем периодической модуляции его взаимодействия с соседними парамагнитными частицами, то, помимо действия на ширину линии АР, релаксационная переориентация дает специфический для АР вклад в ширину линии  $(\Delta\omega_a)_a$ .

Рассмотрим для примера ЯАР поглощение в твердых электронных парамагнетиках ядрами со спином  $1/2$ , не обладающими квадрупольными моментами.

Оператор спин-фононной связи, соответствующий чисто ядерным переходам, в этом случае дается выражением (4.14):

$$\hat{\mathcal{H}}_i^{ji} = -A\hat{E}_{xx}(t) = -[\hat{a}(\mathbf{r}_{ji})\hat{S}_z^j\hat{I}_+^i + \hat{a}(\mathbf{r}_{ji})\hat{S}_z^j\hat{I}_-^i]E_{xx}(t), \quad (22.2)$$

$$\hat{a}(\mathbf{r}_{ji}) = -\gamma_\alpha\gamma_\beta\hbar^2 3 \sin\theta_{ji} \cos\theta_{ji} \cos\varphi_{ji} (5 \sin\theta_{ji} e^{-i\varphi_{ji}} - 1)/2r_{ji}^3,$$

а гамильтониан «решетки» состоит из двух частей:

$$\hat{\mathcal{H}}_2 = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_T,$$

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \hat{\mathcal{H}}_z + \hat{\mathcal{H}}', \quad [\hat{\mathcal{H}}_2, \hat{\mathcal{H}}_T] = 0,$$

где  $\hat{\mathcal{H}}_T$  — оператор энергии теплового движения атомов парамагнетика,  $\hat{\mathcal{H}}_0$  — гамильтониан парамагнитного иона, описывающий спектр электронного спина ( $\hat{\mathcal{H}}_z$ ) и его спин-спиновые и спин-решеточные ( $\hat{\mathcal{H}}'$ ) взаимодействия. Простоты ради будем предполагать, что спектр электронного спина (как и ядерного) определяется только взаимодействием с постоянным внешним магнитным полем:  $\hat{\mathcal{H}}_z = -h\omega_0 \hat{S}_z$ .

Согласно результатам § 20, функция автокорреляции оператора  $A_+ = a(r_{ji})\hat{S}_z^i\hat{I}_+^j$  имеет вид

$$\psi_{\hat{A}_+\hat{A}_-}(t) = f_a(t)f_{S_z}(t)\overline{\psi}_{\hat{A}_+\hat{A}_-}(t),$$

где

$$f_a(t) = \langle \hat{a}(\mathbf{r}_{ji}(t))\hat{a}^*(\mathbf{r}_{ji}) \rangle / \langle |\hat{a}(\mathbf{r}_{ji})|^2 \rangle,$$

$$f_{S_z}(t) = \langle \hat{S}_z(t)\hat{S}_z \rangle / \langle |\hat{S}_z|^2 \rangle,$$

а функция корреляции  $\overline{\psi}_{\hat{A}_+\hat{A}_-}(t)$  вычисляется без учета движения операторов  $\hat{a}(\mathbf{r}_{ji})$  и  $\hat{S}_z$ .

Отказавшись от рассмотрения процессов совместного поглощения квантов акустических колебаний и тепловых фононов, положим  $f_a(t) = 1$ . Корреляционная функция

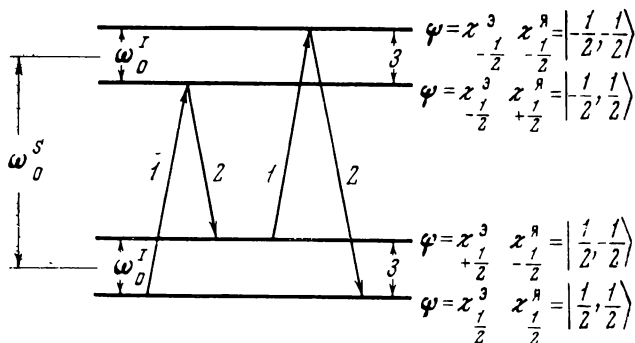
$$\psi_{S_z, S_z}(t) = \langle |\hat{S}_z^2| \rangle f_{S_z}(t) = \langle \hat{S}_z(t)\hat{S}_z \rangle = \langle e^{i\hat{\mathcal{H}}_2 t/\hbar} \hat{S}_z e^{-i\hat{\mathcal{H}}_2 t/\hbar} \hat{S}_z \rangle$$

вычисляется по стандартной методике, изложенной в § 16. Согласно выражению (16.29), одинаково применимому для электронных и ядерных спинов,

$$\psi_{S_z, S_z}(t) = \langle \hat{S}_z^2 \rangle \exp \left\{ it(\omega\alpha - \delta_\alpha^{(1)} + \delta_\beta^{(2)}) - |t| \sum_j \sigma_{\alpha\gamma}^2 \tau'_\gamma - \frac{\sigma_{\alpha 0}^2 t^2}{2} \right\}.$$

Поскольку оператор  $\hat{S}_z$  коммутирует с энергией Зеемана  $\hat{\mathcal{H}}_z$ , он не имеет недиагональных элементов в  $\hat{\mathcal{H}}_z$ -представлении. Поэтому в обозначениях § 16 ему соответствуют  $\alpha = 0$  и  $\omega_\alpha = \omega_0 =$





Р и с . 10. Схема косвенного процесса поглощения звука ядрами в электронном парамагнетике [23]

$= 0$ . По этой же причине диагональная в  $\hat{\mathcal{H}}_z$ -представлении часть  $\hat{\mathcal{H}}'$  не вносит вклада в корреляционную функцию оператора  $\hat{S}_z$ , в результате чего сдвиг первого порядка  $\delta_\alpha^{(1)}$  и вклад в ширину от статического разброса локального поля  $\sigma_{\alpha 0}^2$  (при  $\alpha = 0$ ) равны нулю. Можно также показать, что и  $\delta_\alpha^{(2)} = 0$  при  $\alpha = 0$ .

Таким образом, корреляционная функция оператора  $\hat{A}_+$  имеет вид

$$\bar{\Psi}_{A+A-}(t) = e^{-\Delta_s t} \langle |\hat{S}_z^2| \rangle, \quad (22.3)$$

где параметр  $\Delta_s = \sum_{\gamma \neq 0} \sigma_{0\gamma}^2 \tau_\gamma'$  приблизительно совпадает с обратной величиной времени спин-решеточной релаксации  $1/T_{1s}$  (см. § 16) электронного спина.

В § 8 показано, что при магнитных дипольных правилах отбора ширины линий ЯАР и ЯМР совпадают, если можно не учитывать движения решеточной части оператора спин-фононной связи. Поэтому ширина ЯАР, обусловленная корреляционной функцией  $\Psi_{A+A-}(t)$ , будет равна ширине линии ЯМР  $\Delta\omega_m$ . В результате движения оператора  $\hat{S}_z$  полная ширина линии ЯАР содержит дополнительный вклад  $\Delta\omega_a \sim \Delta_s$  и равна

$$\Delta\omega_a \approx 1/T_{1s} + \Delta\omega_m. \quad (22.4)$$

При комнатных температурах  $1/T_{1s}$  может на несколько порядков превышать  $\Delta\omega_m$ . Время  $T_{1s}$  сильно зависит от температуры, поэтому при достаточном понижении температуры вклад электронных релаксационных процессов становится несущественным и ширины ЯАР и ЯМР совпадают.

Другой механизм поглощения звука ядрами в электронном парамагнетике был рассмотрен Мургазиным [23]. Совместная зееманова энергия электронного ( $S = 1/2$ ) и ядерного ( $I = 1/2$ ) спинов изображена на рис. 10 вместе с волновыми функциями  $\psi_{m_s m_I}$

уровней, являющимися произведением собственных функций электронного  $\chi_m^S$  и ядерного  $\chi_m^I$  спинов.

Процесс поглощения звука, предложенный в работе [23], состоит из двух стадий. Сначала под влиянием электронного спин-фононного взаимодействия  $\hat{\mathcal{H}}_s^I$  происходит переход  $\langle \chi_{1/2}^S \chi_{\pm 1/2}^I | \rightarrow \rightarrow | \chi_{-1/2}^S \chi_{\mp 1/2}^I \rangle$ , затем электронно-ядерное диполь-дипольное взаимодействие переводит систему из состояния  $\langle \chi_{-1/2}^S \chi_{\mp 1/2}^I |$  в состояние  $| \chi_{1/2}^S \chi_{\mp 1/2}^I \rangle$  (на рис. 10 эти переходы обозначены соответственно стрелками 1 и 2). В результате система ядро + электрон оказывается на уровне, отделенном от начального энергией  $\pm \hbar \omega_0^I$ . Эта энергия «черпается» или отдается вынужденным акустическим колебаниям. Указанные процессы происходят виртуально, поэтому на первом этапе не требуется выполнения закона сохранения энергии (т. е. равенства между частотой звука и  $\omega_0^S$ ).

Матричный элемент рассматриваемого двухступенчатого перехода получается во втором приближении теории возмущений

$$\langle \chi_{1/2}^S \chi_{\pm 1/2}^I | \rightarrow | \chi_{1/2}^S \chi_{\pm 1/2}^I | = \frac{\langle \chi_{1/2}^S \chi_{\pm 1/2}^I | \hat{\mathcal{H}}_s^I | \chi_{-1/2}^S \chi_{\mp 1/2}^I \rangle \langle \chi_{-1/2}^S \chi_{\mp 1/2}^I | \hat{\mathcal{H}}_{g-g}^{IS} | \chi_{1/2}^S \chi_{\mp 1/2}^I \rangle}{E_{\text{пр}} - E_{\text{нач}}}, \quad (22.5)$$

где  $E_{\text{пр}} - E_{\text{нач}} = \hbar \omega_0^S$  — разность энергии промежуточного и начального состояний.

Для вычисления величины поглощения и формы линии этого двухквантового процесса удобно ввести эффективный оператор

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{эфф}}^I = \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} D_{\alpha\beta\gamma\delta} \hat{I}_\alpha \hat{S}_\beta E_{\alpha\gamma}(t),$$

где  $E_{\alpha\gamma}(t)$  — амплитуда деформаций, производимых звуком,  $D_{\alpha\beta\gamma\delta}$  — константы, определенные таким образом, чтобы матричные элементы  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{эфф}}^I$  совпадали с матричными элементами (22.5) [24]. Введение эффективного оператора позволяет рассматривать двухступенчатый процесс в линейной теории, используя  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{эфф}}^I$  как оператор взаимодействия с внешним переменным полем [24].

Отсылая читателя за деталями к оригинальной работе [23], отметим лишь, что  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{эфф}}^I$  содержит операторы спина электрона, движение которых необходимо учитывать. Это движение вносит дополнительный вклад в ширину линии ЯАР порядка  $1/T_{2s}$  от операторов  $\hat{S}_\pm$  и порядка  $1/T_{1s}$  от оператора  $\hat{S}_z$ , где  $T_{2s}$  и  $T_{1s}$  — поперечное и продольное время релаксации электронного спина.

Составим отношение вероятностей ЯАР переходов, происходящих посредством обсуждавшегося выше косвенного процесса

( $P_{\kappa}^A$ ) передачи акустической энергии спин-системе и прямого (обозначенного стрелкой 3 на рис. 10) перехода ( $P_{\pi}^A$ ) посредством ядерного  $\mathcal{H}_{\text{ял}}$  (а не электронного  $\mathcal{H}_{\text{от}}$  спин-фононного) взаимодействия

$$\frac{P_{\kappa}^A}{P_{\pi}^A} \sim \left( \frac{\mathcal{H}_t^{\text{эфф}}}{\mathcal{H}_{\text{ял}}} \right)^2 \frac{g_{\kappa}(\nu)}{g_{\pi}(\nu)} \sim \left( \frac{\mathcal{H}_{\text{от}}}{\mathcal{H}_{\text{ял}}} \right)^2 \left( \frac{\mathcal{H}_{g-g}^{\text{IS}}}{\hbar \omega_S^0} \right)^2 \frac{1/T_{1\pi} + \Delta \nu_{\pi}}{1/T_{2\pi} + \Delta \nu_{\pi}}, \quad (22.6)$$

где  $g_{\kappa}(\nu) \approx [1/T_{2\pi} + \Delta \nu_{\pi}]^{-1}$  и  $g_{\pi}(\nu) \approx [1/T_{1\pi} + \Delta \nu_{\pi}]^{-1}$  — функции формы косвенного и прямого процессов резонансного поглощения звука,  $\Delta \nu_{\pi}$  — ширина линии ЯМР в этом веществе. Так как входящие в правую часть выражения (22.6) отношения обычно удовлетворяют неравенствам

$$(\mathcal{H}_{\text{от}}/\mathcal{H}_{\text{ял}})^2 \gg 1, (\mathcal{H}_{g-g}^{\text{IS}}/\hbar \omega_S^0)^2 \ll 1 \text{ и } T_{2\pi} \ll T_{1\pi} \ll 1/\Delta \nu_{\pi},$$

то величина  $P_{\kappa}^A/P_{\pi}^A$  может быть как больше, так и меньше единицы и нуждается в оценке для каждого вещества в отдельности.

Согласно оценке, проведенной Муртазиным [23] для ядер  $F^{19}$  в монокристалле  $\text{CaF}_2$ , содержащем парамагнитные примеси, коэффициент  $\sigma_{\kappa}$  ЯАР поглощения посредством косвенных процессов при температурах жидкого гелия равен около  $10^{-14} (\omega_0^I)^2 \text{ см}^{-1}$ . Эта величина оказалась больше коэффициента ЯАР поглощения  $\sigma_{\pi}$  для прямых процессов ( $P_{\kappa}^A > P_{\pi}^A$ ) и даже сравнима с соответствующими комнатной температуре значениями  $\sigma$  для электрического квадрупольного механизма спин-фононной связи.

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. Kubo, K. Tomita. Y. Phys. Soc. Japan, 9, 888, 1954.
2. R. Kubo. J. Phys. Soc. Japan, 12, 570, 1957.
3. Н. Г. Колоскова, У. Х. Копиллем. ЖЭТФ, 38, 1351, 1960.
4. А. Р. Кессель. Изв. Казанского филиала АН СССР, серия физ.-матем. наук, вып. 1, 43, 1961; Дисс., Казанский гос. ун-т, 1962.
5. А. Абрагам. Ядерный магнетизм. ИЛ, 1963, гл. III.
6. А. Р. Кессель. ФММ, 14, 17, 1962.
7. Л. Л. Мясников. Акуст. журн., VI., 347, 1960.
8. D. I. Knight. Solid State Physics, v. 2. N. Y., Acad. Press, 1956, p. 193.
9. А. Р. Кессель. ФММ, 23, 837, 1967.
10. А. Р. Кессель. Физические проблемы спектроскопии, т. II, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 89.
11. А. Р. Кессель. ФММ, 13, 801, 1962.
12. С. А. Альтшулер. ЖЭТФ, 28, 49, 1955.
13. L. O. Bowen. Brit. J. Appl. Phys., 15, 1451, 1964.
14. N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound. Phys. Rev., 73, 679, 1948.
15. В. И. Аввакумов, Н. С. Гарифьянов, Е. И. Семенова. ЖЭТФ, 39, 1215, 1960.
16. L. O. Bowen. Proc. Phys. Soc., 87, 717, 1966.

17. P. Debye. J. Chem. Phys., 1, 13, 1966.
18. I. I. Негмaнс. Philos. Mag., 25, 426, 1938; 26, 674, 1938.
19. Я. Я. Асадуллин, У. Х. Копвиллем. Тезисы докладов юбилейной научной конференции, посвященной XX-летию КФТИ АН СССР. Казань, 1966, стр. 44.
20. М. М. Зарипов. Материалы 2-й межвузовской конференции по жидкому состоянию. Самарканд, сентябрь 1966 (в печати).
21. H. S. Torrey. Phys. Rev., 92, 962, 1953; 96, 690, 1954.
22. H. S. Gutowsky. Phys. Rev., 83, 1073, 1951; H. S. Gutowsky, B. R. Garvey. J. Chem. Phys. 1., 2114, 1951.
23. Ш. Ф. Муртазин. ФТТ, 8, 1848, 1966; Дисс. Казанский гос. ун-т, 1966.
24. А. Р. Кессель, У. Х. Копвиллем. ФТТ, 5, 667, 1963.
25. Г. Л. Антокольский, В. А. Шутилов. Ядерный магнитный резонанс. Изд-во ЛГУ, вып. 2, 1968, стр. 130.
26. Н. Г. Колоскова, У. Х. Копвиллем. ФТТ, 4, 697, 1962; Физические проблемы спектроскопии, т. III, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 133.

## ЭЛЕМЕНТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МЕТОДИКИ ЯАР

Поглощение акустической энергии спин-системой проявляется в виде незначительной добавки к неспиновой («решеточной») диссипации акустической энергии. Коэффициенты ЯАР поглощения  $\sigma$  обычно лежат в пределах  $10^{-7}$ — $10^{-9}$  см<sup>-1</sup> и составляют не больше, чем  $10^{-5}$  «решеточного» поглощения<sup>1</sup>.

Классические методы ультразвуковой акустики позволяют измерять изменения затухания звука, не превосходящие  $10^{-3}$ . Аналогичная проблема успешно решена в магнитном резонансе, где разработаны методы, позволяющие надежно измерять изменения затухания радиочастотной мощности порядка  $10^{-6}$ . Поэтому совершенно естественно, что во всех проводимых в настоящее время экспериментальных исследованиях ЯАР широко используются методы магнитного резонанса.

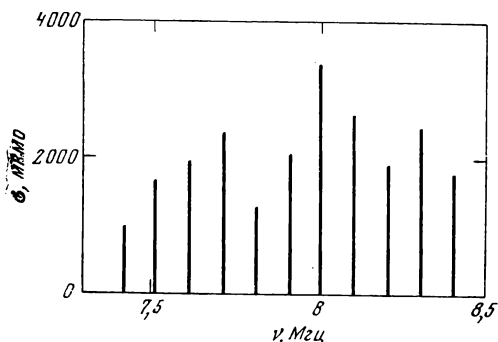
В соответствии с принятым планом изложения материала здесь не будут рассматриваться хорошо описанные в литературе элементы техники магнитного резонанса, используемые в ЯАР. В этой главе будут кратко освещены некоторые специфические, связанные с акустикой вопросы экспериментальной методики ЯАР. Детали отдельных экспериментов будут приводиться в следующей главе при анализе экспериментальных результатов.

### § 23. Образцы, используемые в ЯАР

Экспериментальные исследования ЯАР в твердых телах проводятся на монокристаллических образцах. Для уменьшения фонового (неспинового) поглощения звука подбираются образцы с высокой однородностью и минимальным количеством дефектов решетки.

---

<sup>1</sup> Исключение составляют ферро- и антиферромагнетики, где значения  $\sigma$  превосходят указанные величины. Однако там возникают трудности другого рода, связанные с большой шириной резонансных линий.



Р и с . 11. Зависимость проводимости пьезоэлектрического преобразователя, присоединенного к образцу, от частоты

Линейные размеры образцов обычно составляют от одного до нескольких сантиметров. Торцы образцов, перпендикулярные направлению распространения звука, делаются оптически плоскими и параллельными<sup>1</sup>. Для целей АР с успехом могут служить лазерные кристаллы или их кристаллические матрицы, отшлифованные с оптической точностью [1].

Обработанный таким образом кристалл является резонатором акустических колебаний. В нем возбуждается только дискретный набор стоячих акустических волн, удовлетворяющих условию механического резонанса: на длине образца в направлении распространения звука должно укладываться целое число полуволн. На рис. 11, заимствованном из работы [4], изображена как функция частоты проводимость  $\sigma$  пьезоэлектрического преобразователя, присоединенного к монокристаллу КJ. Проводимость всюду очень мала, кроме точек механического резонанса, против которых она изображается в виде прямых линий соответствующей высоты. Ширины линий механического резонанса, равные по порядку величины 100 гц, не могут быть показаны в данном масштабе вследствие их малости.

Типичные значения акустической добротности  $Q$  используемых образцов (по определению,  $Q = \nu/\Delta\nu$ , где  $\nu$  — резонансная частота и  $\Delta\nu$  — ширина механического резонанса) лежат в пределах  $10^3$ — $10^6$ .

В качестве генераторов звука используются кварцевые пьезоэлектрические преобразователи, которые настраивают на частоту, соответствующую механическому резонансу образца. Кварцевые пластинки X-среза служат для возбуждения продольных волн

<sup>1</sup> Для боковых поверхностей достаточно «матовой» шлифовки. В ряде случаев грани кристалла намеренно отклоняют от параллельности на несколько градусов, чтобы в образце установилась система квазистоячих волн, позволяющая получить большие плотности акустической энергии в образце [2, 3].

сжатия, поперечные сдвиговые волны создаются пластинками Y-среза.

Контакт пьезоэлектрического преобразователя с исследуемым кристаллом осуществляется через различного рода связи, которыми обычно служат металлы (в основном индий), либо замазки, клеи. В подавляющем большинстве случаев эти связи подбираются методом проб и ошибок. Хорошая сводка методов и результатов использования различных связей содержится в обзоре Такера [5].

Имеются сообщения об использовании в качестве согласователей акустического генератора с образцом пластин толщиной в четверть акустической волны. Как известно, для передачи максимальной мощности от генератора к нагрузке необходимо, чтобы входное сопротивление нагрузки ( $Z_H$ ) равнялось внутреннему сопротивлению генератора  $Z_{вн}$ . Вследствие требований, накладываемых условиями эксперимента и технологией изготовления образцов и пьезокристаллов, сопротивления  $Z_H$  и  $Z_{вн}$  не могут варьироваться произвольным образом. Пусть пластина толщиной в четверть акустической волны установлена между генератором и нагрузкой (образцом), тогда генератор оказывается нагруженным на входное сопротивление [6]

$$Z_{вх} = Z_{пл}^2 / Z_H,$$

где  $Z_{пл}$  — сопротивление пластины. Если пластину подобрать так, чтобы  $Z_{пл} = \sqrt{Z_{вн} Z_H}$ , то  $Z_{вх}$  будет равным  $Z_{вн}$ , чем и обеспечивается согласование.

Другой сложной технической проблемой является экранировка образца от паразитного высокочастотного электромагнитного поля, возбуждающего пьезоэлектрический вибратор. При попадании на образец это поле возбуждает спиновые переходы и таким образом затрудняет наблюдение акустических эффектов.

Для избежания просачивания паразитного поля акустические вибраторы помещают в металлический корпус, а на поверхности контакта образца с вибратором наносится тонкая металлическая пленка. В некоторых случаях металлизировются также и боковые поверхности. Помимо этого, в опыте Проктора и Тантиллы [7], например, вибратор и образец были разделены монокристаллическим стержнем (из NaCl) длиной 7 см, хорошо проводящим звук.

Для проверки, относятся ли наблюдаемые эффекты к области АР, или они порождены паразитным радиочастотным полем, обычно используют один из следующих способов. Заменяют пьезокварц кристаллом тех же размеров, но не обладающим пьезоэлектрическими свойствами, и подают на него радиочастотное напряжение той же частоты и мощности. Акустические эффекты при этом пропадут, а паразитные останутся.

Другая проверка состоит в возбуждении акустического вибратора, но на частоте сдвинутой по отношению к первоначальной, соответствующей механическому резонансу. Акустические эффекты вновь должны резко уменьшиться, так как вибратор в этом случае практически не излучает звука.

Полезно также сопоставлять (где это возможно) интенсивности сигналов на частотах, соответствующих переходам  $\Delta m = \pm 1$  и  $\Delta m = \pm 2$  в спин-системе. Влияние паразитного поля в случае переходов  $\Delta m = \pm 1$  существенно возрастает, так как для электромагнитного поля  $\Delta m = \pm 2$  переходы являются «запрещенными» и их интенсивность значительно меньше, чем у «разрешенных» переходов  $\Delta m = \pm 1$  в  $\sim (\Delta\omega/\omega_0)^2$  раз, где  $\Delta\omega$  — ширина линии, а  $\omega_0$  — резонансная частота.

## § 24. Методы измерения амплитуд деформаций, производимых звуком в твердых телах

Для получения количественной информации о свойствах спин-систем результаты ЯАР исследований во многих случаях необходимо дополнять чисто акустическими измерениями в тех же образцах. В частности, необходимо измерять плотность ультразвуковой энергии или амплитуду ультразвуковых колебаний в образце. Это связано с тем, что вероятность перехода в спин-системе под влиянием акустических колебаний  $P^A$  пропорциональна квадрату деформации  $E_0^2$  (см. (6.4)), и для определения компонент тензора  $S_{jk}$  по измеренным значениям  $P^A$  нужно знать  $E_0^2$  (остальные параметры, входящие в  $P^A$ , известны).

Большинство методов измерения величины деформаций, давших хорошие результаты в жидкостях и газах, оказались совершенно непригодными в ЯАР, где требуется измерять  $E_0$  для сравнительно высоких акустических частот ( $\nu \gtrsim 1$  Мгц) в твердых образцах малых размеров. Эти измерения затруднены к тому же необходимостью помещать образцы в узкий зазор между полюсами магнита, а также в криостат с жидким гелием или азотом.

Алерс и Флери [8] провели сопоставление нескольких экспериментальных методов измерения деформаций  $E_0$ , производимых ультразвуком, и нашли, что они дают сходные результаты с точностью до 20%. В работе [8] рассматривались следующие четыре метода.

а) Расчет  $E_0$  по эквивалентному электрическому сопротивлению. В курсах акустики [9] показывается, что амплитуда деформации  $E_0$  в твердом образце, присоединенном к полуволновому кварцевому излучателю, окруженному воздухом, выражается через эффективное значение  $V_{эфф}$  переменного напряжения, прикладываемого к преобразователю следующим образом:

$$E_0 = \sqrt{8} \beta V_{эфф} / \nu Z,$$



где  $\beta = \varepsilon_{jk} B/t$ ,  $\varepsilon_{jk}$  — пьезоэлектрическая константа кварца, зависящая от среза,  $B$  и  $t$  — площадь и толщина кварца,  $Z$  и  $v$  — акустический импеданс и скорость звука в образце. Поскольку акустический импеданс пропорционален электрическому сопротивлению  $R = (1/4 \beta^2)Z$  [9], то измерение последнего позволяет находить

$$E_0 = V_{эфф} / \sqrt{2} / 3\beta R \quad (24.1)$$

при каждом значении напряжения  $V$ .

б) Измерение  $E_0$  при помощи оптической дифракции. Другой метод измерения  $E_0$ , примененный в работе [8], использует явление дифракции света на звуковых волнах, которые играют роль дифракционной решетки. Направление дифрагированных лучей по отношению к падающему свету определяется углом дифракции  $\theta_k$ :

$$\sin \theta_k = k\Lambda/\lambda,$$

где  $k$  — целое число,  $\Lambda$  и  $\lambda$  — длина волны света и звука. Интенсивность  $I_k$  дифракционного пучка света порядка  $k$ , согласно теории Рамана и Найта [10], равна

$$I_k = \text{const } J_k^2(x),$$

где  $J_k(x)$  — функция Бесселя  $k$ -го порядка,  $x = 2 \pi \Delta n L / \Lambda$ , где  $L \Delta n$  — вызванное звуком изменение оптической толщины среды с показателем преломления  $n_0$ . В твердых телах  $x$  обычно мало, поэтому приближенно имеем

$$I_1/I_0 \approx \frac{x^2}{4} = \left( \frac{\pi L n_0^3 \varepsilon_{jk}}{2\Lambda} \right)^2 E_0^2; \quad (24.2)$$

Последнее равенство получено при помощи соотношения  $\Delta h = (n_0^3 \varepsilon_{jk} / 2) E_0$ , где  $\varepsilon_{jk}$  — пьезоэлектрическая константа [10]. Таким образом, измеряя отношение интенсивностей дифракционных пучков разных порядков, можно определить среднюю амплитуду деформации. В твердых телах в области частот ультразвука, используемых в ЯАР, удастся зарегистрировать несколько дифракционных пучков низшего порядка.

в) Калориметрический метод измерения  $E_0$ . Метод состоит в измерении скорости возрастания температуры образца, облучаемого ультразвуком. Помимо этого, требуется измерить потери энергии в окружающую среду, что сделать весьма затруднительно. По этой причине метод не нашел применения в АР и здесь обсуждаться не будет.

г) Измерения  $E_0$  по данным ЯАР. Используется явление насыщения линий ЯМР под влиянием ультразвука резонансной частоты (см. гл. II). Фактически этот метод позволяет измерить произ-

ведение  $S_{jk}$   $E_0$ , в котором, однако, тензор спин-фононной связи неизвестен, а определить его гораздо труднее. В следующем параграфе будет показано, что насыщение звуком линий ЯМР вместе с независимыми измерениями  $E_0$  удобно использовать для нахождения тензора  $S_{jk}$ . Полученное Алерсом и Флери хорошее согласие результатов этого метода измерений с результатами других методов подтверждает правомерность использования явления акустического насыщения для определения тензора  $S_{jk}$ .

Некоторые авторы [11] считают, что метод расчета деформаций  $E_0$  по данным измерения эквивалентного электрического сопротивления сопряжен с большими ошибками и что для получения надежных данных необходимо проводить непосредственные измерения параметров акустического поля в образце.

Оригинальный подход к этой проблеме применили Тейлор и Бломберген [12], которые определяли амплитуду колебаний свободного торца образца посредством измерения переменного тока ультразвуковой частоты  $\omega$ , протекающего при колебаниях образца через конденсатор, образованный этим торцом (покрытым тонкой металлической пленкой) и неподвижным плоским металлическим электродом. Торец образца и электрод, отшлифованные с высокой точностью, были расположены параллельно друг другу на расстоянии  $d_0$  (0,02 см). На них была подана постоянная разность потенциалов  $V_0$  (185 в), при этом на обкладке возникал заряд

$$q = V_0 C = V_0 S / 4\pi d,$$

где  $C$ ,  $S$  — емкость конденсатора и площадь его пластин. При периодическом изменении расстояний между обкладками конденсатора  $d = d_0 + A_0 \cos \omega t$  ( $A_0 \ll d_0$ ) по нему протекает ток

$$i = (V_0 S \omega A_0 / 4\pi d_0^2) \sin \omega t = (\dot{V}_0 C_0 \omega A_0 / d_0) \sin \omega t \quad (24.3)$$

( $C_0 = S / 4\pi^2 d_0 = 3,6 \text{ нкф}$ ), измерение которого позволяет определить  $E_0$ .

Еще один метод измерения амплитуды колебаний  $E_0$  свободного торца твердых образцов разработали Михайлов и Шутилов [13]. На свободную грань образца они нанесли полоску металлического слоя длиной  $l$ . При колебаниях в постоянном магнитном поле на ее концах возникает э.д.с. индукции  $\mathcal{E}$ , пропорциональная скорости движения торца  $U = \omega A_0 \cos \omega t$ :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \cos \omega t = \omega A_0 B l \cos \omega t, \quad (24.4)$$

где  $A_0$  — амплитуда смещений,  $\omega$  — частота ультразвука,  $B$  — индукция магнитного поля. Измерение  $\mathcal{E}_0$  позволяет определять амплитуду смещения  $A_0$  и через нее другие параметры звукового поля. Хотя этот метод измерения амплитуды колебаний сравни-

тельно прост, к сожалению, он неприменим для исследований АР на уровнях квадрупольного резонанса в отсутствие постоянного магнитного поля.

При выводе выражения (24.4) предполагалось, что все элементы проводящего металлического слоя двигаются одинаково. Очевидно, это имеет место, если  $l \ll L$ , где  $L$  — ширина звукового потока. При  $l \geq L$  возникают отклонения от линейной пропорциональности между  $\mathcal{E}_0$  и  $l$ . Расчеты соответствующей этому случаю функции  $\mathcal{E}_0(l)$  хорошо подтвердились измерениями [13]. Эта указывает на возможность опытного исследования распределения амплитуд деформаций по сечению твердого образца предложенным в работе [13] методом.

## § 25. Акустическое насыщение магнитного резонанса

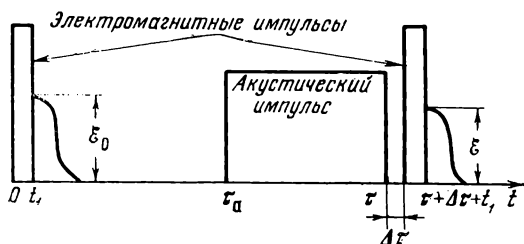
В первых экспериментальных работах Проктора с сотрудниками [7, 14] для доказательства существования непосредственного взаимодействия звука со спин-системой был использован косвенный метод, состоящий в наблюдении изменений (насыщения) линии магнитного резонанса, которые возникают при возбуждении в образце акустических колебаний на резонансной для спин-системы частоте. Метод насыщения нашел впоследствии широкое применение как в ядерном, так и в электронном акустическом резонансе, причем используются две его разновидности — стационарное и импульсное акустическое насыщение.

### А. Импульсное акустическое насыщение

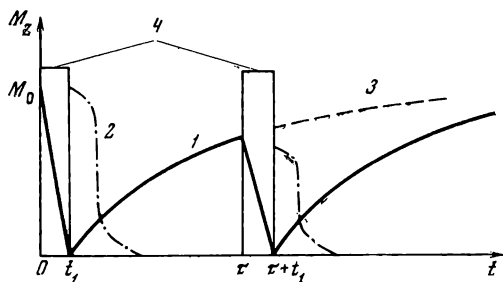
Сущность метода импульсного акустического насыщения заключается в сравнении сигналов ядерной индукции, которые возбуждаются двумя одинаковыми электромагнитными импульсами, приложенными до и после акустического импульса [7, 14].

Длительность электромагнитного импульса  $t_i$  делается значительно короче, чем времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксаций, так, чтобы удовлетворялись условия импульсного возбуждения переходных процессов (см. § 12). Напротив, длительность акустического импульса  $\tau_a$  берется больше времени спин-решеточной релаксации  $T_1$ , чтобы в спин-системе установилось стационарное акустическое насыщение (см. гл. II).

На рис. 12 изображена характерная для экспериментов с импульсным акустическим насыщением последовательность приложения импульсов. Первый электромагнитный импульс действует на спин-систему, находящуюся в равновесии с решеткой. В этих условиях он возбуждает сигнал свободной прецессии ядер, амплитуда которого  $\mathcal{E}_0$  пропорциональна прецессирующей



Р и с . 12. Характерная последовательность импульсов для опытов с импульсным акустическим насыщением



Р и с . 13. Зависимость от времени z-компоненты намагниченности  $M_z$  ядерной спин-системы, подверженной действию двух 90-градусных резонансных электромагнитных импульсов с целью измерения времени спин-решеточной релаксации

1 —  $M_z(t)$ ; 2 — сигналы свободной прецессии; 3 — процесс восстановления  $M_z$  до равновесного значения  $M_0$  в отсутствие второго импульса; 4 — электромагнитные импульсы

намагниченности

$$M_+^I(t) = iM_0 \sin \alpha_m e^{i\omega t - \frac{\sigma^2 t^2}{2}} \quad (25.1)$$

обозначения совпадают с обозначениями выражения (14.7),  $\psi_m = 0$ ). Ко времени  $t = \tau_a$  сигнал свободной прецессии затухает, а  $M_z(t)$  приблизится к своему равновесному значению  $M_0$ .

В момент времени  $t = \tau_a$  включается акустическая мощность. Ко времени ее выключения при  $t = \tau$  в образце устанавливается стационарное насыщение ( $\tau - \tau_a > T_1$ ), в результате которого намагниченность образца окажется равной (9.14)

$$M_z = \frac{M_0}{1 + T_1 P^A}. \quad (25.2)$$

Если интервал  $\Delta\tau$  между моментом выключения акустической мощности и началом второго электромагнитного импульса значительно меньше  $T_1$ , то выражение (25.2) является начальным условием для этого импульса. Амплитуда сигнала свободной прецессии  $\mathcal{E}$  при таком начальном условии будет пропорциональна величине

$$M_+^{\text{II}}(t) = iM_0[1 + T_1 P^A]^{-1} \sin \alpha_m e^{i\omega(t-\tau) - \frac{\sigma^2(t-\tau)^2}{2}} \quad (25.3)$$

Таким образом, измерение отношения  $\mathcal{E}$  к  $\mathcal{E}_0$ , т. е.  $M_+^{\text{I}}(t = \tau)/M_+^{\text{II}}(0)$ , дает возможность определить вероятность индуцированных звуком переходов  $P^A$ , если известно время спин-решеточной релаксации  $T_1$ :

$$\mathcal{E}_0/\mathcal{E} = 1 + T_1 P^A. \quad (25.4)$$

Определение времени  $T_1$  обычно производится двумя 90-градусными электромагнитными импульсами. На рис. 13 изображена величина  $z$  — компоненты намагниченности ядерной спин-системы, подверженной действию двух 90-градусных импульсов. В конце первого импульса согласно (14.7)  $M_z = 0$  ( $\alpha_m = 90^\circ$ ).

После окончания действия первого импульса релаксационные процессы начнут возвращать  $M_z$  к равновесному значению  $M_0$ . При начальном условии  $M_z(t_1) = 0$  это восстановление происходит по закону (см. (9.17))

$$M_z(t) = M_0 [1 - e^{-(t-t_1)/T_1}]. \quad (25.5)$$

Для второго импульса, включенного при  $t = \tau$ , начальное условие дается выражением (25.5) с  $t = \tau$ , а сигнал свободной прецессии окажется пропорциональным величине

$$M_+(t) = iM_0[1 - e^{-\frac{(\tau-t_1)}{T_1}}] \sin \alpha_m e^{i\omega(t-\tau) - \frac{\sigma^2(t-\tau)^2}{2}}. \quad (25.6)$$

Следовательно, измеряя отношение амплитуд сигналов свободной прецессии после второго (25.6) и первого (25.1) импульсов, можно определить время релаксации из соотношения

$$\mathcal{E}(\tau)/\mathcal{E}_0 = 1 - e^{-(\tau-t_1)/T_1}. \quad (25.7)$$

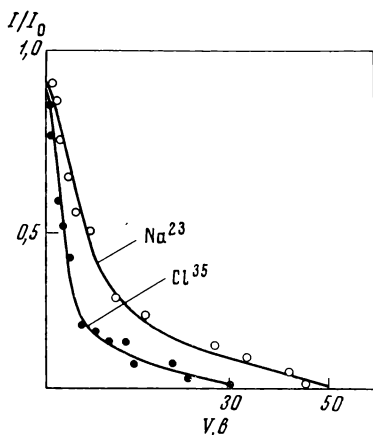


Рис. 14. Уменьшение намагниченности ядер  $\text{Na}^{23}$  и  $\text{Cl}^{35}$  в монокристалле  $\text{NaCl}$ , помещенном в сильное постоянное магнитное поле, в зависимости от напряжения  $V$ , приложенного к кварцевому преобразователю, возбуждающему в монокристалле колебания на удвоенной частоте Лармора [17]

### б) Стационарное акустическое насыщение [1, 2, 15, 16]

Методика стационарного акустического насыщения состоит в сравнении величины магнитного резонансного поглощения в отсутствие и при наличии резонансных для спин-системы стационарных акустических колебаний.

Акустические колебания вызывают уменьшение (насыщение) разностей заселенностей спиновых уровней, или, что то же самое, уменьшение компоненты ядерной намагниченности до величины

$$M_z = M_0 [1 + T_1 P^A + T_1 P^M]^{-1}$$

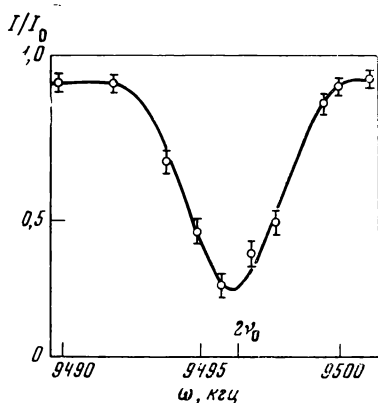
( $M_0$  — равновесное значение намагниченности,  $T_1$  — время спин-решеточной релаксации,  $P^A$  и  $P^M$  — вероятности спиновых переходов индуцируемых звуком и электромагнитным полем).

В § 9 отмечалось, что мощность, поглощаемая спин-системой от переменного внешнего поля, пропорциональна  $M_z$ . Поэтому сопоставление интенсивностей магнитного резонансного поглощения без акустического насыщения  $I_0$  и в присутствии звука ( $I$ )

$$\frac{I_0}{I} = \left( \frac{M_0}{M_z} \right) = 1 + T_1 P^A + T_1 P^M \quad (25.8)$$

позволяет определить  $P^A$ , если предварительно были измерены времена спин-решеточной релаксации  $T_1$  и фактор насыщения электромагнитного поля  $T_1 P^M$ , определяемый уровнем мощности, который при последующем включении ультразвука остается неизменным. В сочетании с независимыми измерениями плотности акустической энергии или амплитуды акустической деформации в образце это позволяет определить тензор спин-фононной связи.

Рис. 15. Форма линии акустического резонанса на удвоенной частоте Лармора ядер  $\text{Na}^{23}$  в монокристалле  $\text{NaCl}$  при постоянной акустической мощности [14].

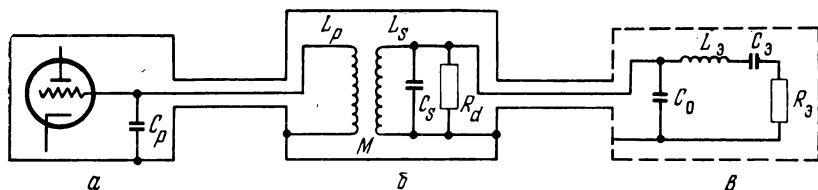


В опытах по акустическому насыщению, как правило, не ограничиваются измерением  $M_0/M$  для какой-либо одной определенной величины тензора деформаций  $E_0$ . Обычно изучают зависимость отношения  $M_0/M$  от амплитуды высокочастотного напряжения, приложенного к акустическому вибратору, т. е. по сути дела, от плотности акустической энергии в образце. Другой вид измерений состоит в регистрации отношения  $M_0/M$  как функции частоты акустического насыщения при неизменных прочих параметрах, что дает форму линии ЯАР поглощения. Типичные примеры зависимости  $M_0/M$  от плотности акустической энергии и акустической частоты изображены на рис. 14 и 15.

Методика стационарного акустического насыщения по сравнению с импульсным насыщением имеет существенный недостаток, состоящий в том, что под влиянием акустического насыщения меняется не только интенсивность, но и форма линии магнитного резонанса. Учесть это обстоятельство довольно трудно. К тому же интерпретация эксперимента требует измерения времени релаксации  $T_1$ , которое проще всего определяется импульсным методом. Поэтому стационарное акустическое насыщение наиболее целесообразно использовать в тех случаях, когда свойства спин-системы затрудняют применение импульсной регистрации акустического насыщения: в случае широких или расщепленных линий, длинных времен релаксации и т. д.

## § 26. Прямой метод наблюдения ЯАР поглощения

Болеф и Менес [4, 18] разработали прямой метод наблюдения поглощения энергии акустических колебаний ядерными спин-системами, позволяющий обнаружить затухание порядка  $10^{-8}$ — $10^{-9}$  см $^{-1}$  на частотах до  $10^9$  гц. На фоне значительно большего решеточ-



Р и с. 16. Схема включения составного акустического вибратора (б): в цепь генератора Паунда — Ваткинса (а) через согласующее устройство (б)

ного поглощения спиновое поглощение оказалось возможным выделить потому, что оно носит резонансный характер: интенсивность поглощения имеет ярко выраженный максимум, когда при медленном изменении постоянного магнитного поля интервалы между спиновыми уровнями проходят через значения, соответствующие частоте акустических колебаний. Фоновое поглощение практически не зависит от магнитного поля.

Установка Болефа и Менеса [4] представляет собой комбинацию разработанного ими «составного акустического вибратора» и спектрометра типа Паунда — Ваткинса.

В спектрометре Паунда — Ваткинса образец помещается в катушку, которая совместно с параллельно соединенным с ней конденсатором составляет сеточный контур радиочастотного генератора. В этом контуре возбуждаются собственные колебания. Амплитуда протекающего через контур радиочастотного тока зависит от величины активного сопротивления, или добротности контура.

Для наблюдения магнитного резонанса катушка с образцом помещается в сильное постоянное магнитное поле  $H_0$  около ( $10^4$  гс), которое при помощи специальных катушек модулируется полем звуковой частоты (около 50 гц) с амплитудой в несколько гаусс. При прохождении магнитного поля через резонанс спиновое поглощение резко возрастает, а добротность контура падает. Соответственно уменьшается и амплитуда напряжения радиочастоты на контуре. Это промодулированное спиновым поглощением напряжение в дальнейшем усиливается и детектируется.

Роль катушки с образцом в акустическом спектрометре Болефа и Менеса играет составной акустический вибратор — образец с плоскопараллельными гранями и присоединенный к нему пьезоэлектрический преобразователь, настроенный на частоту механического резонанса образца.

Составной акустический вибратор через согласующую  $RLC$  цепочку индуктивно включается в цепь сетки генератора Паунда — Ваткинса (рис. 16). Детали перехода от механических величин, характеризующих акустический вибратор (приведенных значений массы, коэффициента упругости и волнового сопротивления), к



электрическим, представленным на эквивалентной схеме рис. 16,е, даны в работе [9]. При модуляции магнитного поля около значения, соответствующего ядерному акустическому резонансу на рабочей частоте  $\omega$  генератора с акустической нагрузкой, коэффициент ядерного спинового поглощения  $\sigma$ , а с ним и нагрузка генератора изменяются пропорционально форме линии поглощения. Это вызывает изменение первоначальной  $G_p$  генератора на величину [17]

$$\Delta G_p = \frac{k^2}{\omega^2 L_p L_s} \left( \frac{R}{R_s + R} \right)^2 \frac{dv B l \sigma}{4\beta^2}, \quad (26.1)$$

где  $k$  — коэффициент связи между катушками  $L_p$  и  $L_s$ ,  $R = R_d$ , а  $R_s$ , согласно работе [6], определяется как

$$R_s = dv B \sigma l / 4\beta^2 \quad (26.2)$$

при  $\sigma l \ll 1$  в резонансе ( $d$  — плотность образца,  $v$  — скорость звука в нем,  $B$  — площадь поперечного сечения,  $\beta = \epsilon B/t$ , где  $\epsilon$  — пьезоэлектрическая константа кварца,  $t$  — его толщина).

Отсюда видно, что измерение изменения проводимости  $\Delta G_p$  позволяет получать абсолютные значения  $\sigma$ , так как все остальные параметры, входящие в выражение (26.2), могут быть определены. При этом отпадает необходимость в абсолютных измерениях амплитуды акустической деформации в образце, что является большим преимуществом данного метода. Другое достоинство метода — это возможность регистрировать форму линий ЯАР, угловые зависимости интенсивности ЯАР поглощения и ширины линии, а также их зависимости от других факторов: дефектов, квадрупольных расщеплений и т. д. В отличие от косвенных методов, в которых результат акустического воздействия на спин-систему наблюдается по его влиянию на магнитный резонанс на этих же уровнях, прямой метод наблюдения ЯАР поглощения позволяет в принципе исследовать металлы и низкоомные полупроводники, где спин-эффект препятствует применению техники ЯМР.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. В. Владимирцев, В. А. Голенищев-Кутузов. ПТЭ, № 4, 125, 1967.
2. D. A. Jennings, W. H. Tantilla, O. Krans. Phys. Rev., 109, 1059, 1959.
3. В. А. Шутлов, Г. Л. Антокольский. ФТТ, 9, 1231, 1967.
4. D. J. Volef, M. Menes. Phys. Rev. 114, 1441, 1959.
5. E. B. Tucker. Proc. IEEE, 53, 1547, 1965.
6. И. И. Теумин. Ультразвуковые колебательные системы. Машгиз, 1959.
7. W. G. Proktor, W. H. Tantilla. Phys. Rev., 98, 1855, 1955.
8. G. A. Alers, P. A. Fleury. J. Acoust. Soc. America, 36, 1297, 1954.
9. T. E. Hueter, P. A. Bolt. Sonics. N. Y. Wiley. 1965.

10. C. V. Raman, N. S. N. Nath. Proc. Indian Acad. Sci., 3, 5, 1963.
11. В. А. Ш у т и л о в, Г. Л. А н т о к о л ь с к и й. Ядерный магнитный резонанс. Сборник статей. ЛГУ, вып. 2, стр. 9.
12. E. F. Taylor, N. Bloembergen. Phys. Rev., 113, 431, 1959.
13. Г. Л. Михайлов, В. А. Ш у т и л о в. Акуст. журн., 10, 98, 1964.
14. W. G. Proctor, W. A. Robinson. Phys. Rev. 104, 1344, 1956.
15. A. H. Silver. J. Phys. Chem. Solids., 23, 273, 1962.
16. С. Б. Григорьев, А. М. Сазонов. ФТТ, 7, 287, 1965.
17. A. Abragam, W. G. Proctor. Phys. Rev. 109, 1441, 1958.
18. D. I. Bolef, I. de Klerk, R. B. Grosser. Rev. Scient. Instr. 33, 631, 1962.

## ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

§ 27. Экспериментальное исследование  
акустического насыщения линий ЯМР

Впервые ЯАР насыщение наблюдалось Проктором и Тангиллой [1] на уровнях квадрупольного резонанса ядер  $\text{Cl}^{35}$  в монокристалле  $\text{NaClO}_3$ . Монокристалл представлял собой цилиндр диаметром 1,26 см и длиной 1 см. Для устранения проникновения в образец электромагнитной высокочастотной мощности от кварцевого вибратора образец был присоединен к кварцу посредством двух монокристаллов  $\text{NaCl}$  того же диаметра и общей длиной 7 см. Поверхности соприкосновения двух монокристаллов  $\text{NaCl}$  и прилегающая к ним поверхность образца составляли некоторый угол с излучающей поверхностью акустического вибратора. Кроме того, противоположная поверхность образца была негладкой, так что контакт с креплением осуществлялся в нескольких точках. В результате этого акустические волны отражались в случайных направлениях и в образце устанавливалось изотропное распределение стоячих волн.

Возбуждение колебательных мод такого типа позволило увеличить плотность акустической энергии в образце. Однако количественная интерпретация эксперимента в этом случае оказывается затрудненной вследствие неизбежности больших погрешностей при определении амплитуды деформаций.

Ядра  $\text{Cl}^{35}$  ( $I = 3/2$ ) в монокристалле  $\text{NaClO}_3$  находятся в электрическом поле аксиальной симметрии и обладают двумя двукратно вырожденными уровнями энергии (см. рис. 4). Опыт ставился при температуре жидкого азота. Интервал между этими уровнями равен 30,57 Мгц, а время спин-решеточной релаксации  $T_1 = 0,94 \pm \pm 0,1$  сек. Исследования проводились методом импульсного акустического насыщения, описанным в § 25. Это позволило авторам согласно соотношению (24.5) определить индуцированную звуком вероятность акустических переходов  $P^A$ . Кроме того, был установлен факт пропорциональности между  $P^A$  и плотностью вводимой в образец акустической энергии, ожидавшийся по теории.

Эта работа, явившаяся первым опытным подтверждением акустического резонанса, осталась до сих пор единственной в том смысле, что все последующие эксперименты выполняются на спиновых уровнях энергии ядер, созданных постоянным внешним магнитным полем.

Вскоре после этого эксперимента Проктором и Робинсоном [2] было проведено исследование АР насыщения ядер  $\text{Na}^{23}$  в монокристалле  $\text{NaCl}$  импульсным методом. Исследовались два образца, один из которых цилиндр диаметром 1,5 см и длиной 3 см, другой — оптически отполированный куб  $1 \times 1,5 \times 1,5 \text{ см}^3$ .

Опыты проводились при комнатной температуре в постоянном магнитном поле  $H_0 = 4220 \text{ гс}$ , в котором ядра  $\text{Na}^{23}$  ( $I = 3/2$ ) имеют четыре эквидистантных уровня (см. рис. 3), разделенных частотным интервалом 4,75 Мгц, а время спин-решеточной релаксации  $T_1 = 7,5 \pm 0,5 \text{ сек}$ .

Как и в предшествующей работе [1], Проктор и Робинсон возбуждали в образцах однородное распределение стоячих акустических волн, причем частота их соответствовала удвоенной частоте Лармора [9,5 Мгц]. Таким образом возбуждались спиновые переходы с  $\Delta m = \pm 2$ .

Экспериментальная методика в точности соответствует описанной в § 25, в частности, последовательность прикладывавшихся к образцам импульсов изображена на рис. 12, причем указанные там временные интервалы брались равными  $\tau = 17,03 \text{ сек}$ ,  $\tau - \tau_0 = 8 \text{ сек}$ ,  $\Delta \tau = 0,03 \text{ сек}$ . Полученные в работе зависимости параметра  $\mathcal{E}_0/\mathcal{E}$  от квадрата амплитуды напряжения на кварце (пропорционального акустической мощности, вводимой в образец) качественно совпадают с кривыми, изображенными на рис. 14. Та же самая величина как функция частоты ультразвука при постоянной акустической мощности изображена на рис. 15.

Для теоретической интерпретации результатов использовалась формула (6.4) для вероятности индуцированных звуком спиновых переходов

$$P_2^A = \frac{9}{256} \left( \frac{\mathcal{A}}{\hbar} \right)^2 S_{11}^2 E_0^2 g_2(v) \sin^4 \theta \sum_{m=-1/2}^{1/2} \xi_{m,m-2}, \quad (27.1)$$

а параметр  $S_{11}$  вычислялся на основании точечной модели (5.7)  $S_{11} = 12\gamma_Q^2 Q a^{-3}$ . Если использовать эмпирические значения  $P_2^A$  для некоторого конкретного значения напряжения на кварце  $V$ , а в качестве формы функции  $g_2(v)$  взять  $1/\Delta v$  из рис. 15 для того же  $V$ , то в выражении [27.1] останутся неизвестными параметр антиэкранировки  $\gamma_Q$  и амплитуда деформации  $E_0$ .

При однородном распределении стоячих волн можно оценить лишь среднее эффективное  $\tilde{E}_0$  значение  $E_0$  через плотность акустической энергии  $U_0$  в образце:

$$\tilde{E}_0^2 = 2U_0/d\omega^2$$

( $d$  — плотность образца,  $\omega$  — частота звука). Плотность  $U_0$  определялась косвенным путем: посредством независимых измерений времени жизни фононов резонансной частоты и потока акустической энергии, передававшейся в образец акустическим вибратором при данном напряжении на кварце [1, 2]. Полученные таким образом значения  $E_2^0$  содержат погрешность не ниже 50%. Они были использованы для определения параметров антиэкранировки  $\gamma_Q$ .

Оказалось, что  $\gamma_Q$  ядер  $\text{Na}^{23}$  равны 2,15—2,67 для цилиндрического образца и  $\sim 1$  для кубического. Несовпадение значений  $\gamma_Q$  в разных образцах определяется, по-видимому, погрешностью в определении  $E_0$ . Эти значения  $\gamma_Q$  оказались в несколько десятков раз меньше, чем требуется для согласования теоретического значения времен ядерной квадрупольной релаксации с эмпирическими данными для  $\text{Na}^{23}$ . Причины несоответствия значений  $\gamma_Q$ , определенных этими двумя независимыми методами, обсуждаются в § 30. Из рис. 15 следует, что ширина линий ЯАР ( $\Delta m \pm 2$ ) равна 4 кГц, а ширина линии ЯМР в тех же образцах равна  $\Delta\nu = 2,3$  кГц [2]. Согласно теоретическим оценкам (по формуле (8.5)) диполь-дипольные взаимодействия дают в монокристалле  $\text{NaCl}$  для ЯМР в  $\text{Na}^{23}$   $\Delta\nu \sim 850$  Гц. Расхождения такого рода имеют место и в других кубических кристаллах; поэтому было предположено, что за ширину линии в них ответственно электрическое квадрупольное взаимодействие с дефектами решетки. В этом случае согласно выражению (8.14) отношение ширин линий акустического и магнитного резонанса для спина 3/2 равно

$$(\Delta\nu)_A/(\Delta\nu)_M = [(16/7)(I^2 + I - 2)]^{1/2} [(4I^2 + 4I - 3)/5]^{-1/2} \approx 1, 3,$$

что согласуется с экспериментальным значением 1,7. Дальнейшее согласие, по-видимому, может быть получено, если учесть в обоих случаях вклад в ширину от магнитных дипольных взаимодействий.

При помощи той же методики импульсного акустического насыщения Дженнингс, Тантилла и Краус [3, 4] исследовали ЯАР на ядрах  $\text{Na}^{23}$  и  $\text{J}^{127}$  в монокристалле  $\text{NaJ}$  при комнатной температуре. Х-срез кварцевого кристалла был прикреплен к одному концу цилиндрического стержня из  $\text{NaCl}$  длиной около 2,5 см и диаметром около 1,3 см. К другому концу стержня был присоединен образец такой же формы, противоположный конец которого скошен на  $3^\circ$  по отношению к направлению распространения звука [1, 0, 0], так что в образце должно было установиться однородное распределение стоячих волн.

Постоянное магнитное поле было ориентировано вдоль оси [001] монокристалла  $\text{NaJ}$ , а величина его менялась таким образом, чтобы последовательно можно было возбуждать сигнал свободной прецессии ядер  $\text{Na}^{23}$  и  $\text{J}^{127}$  на частоте 5 МГц. При этом для возбуж-

дения звуком переходов  $\Delta m = \pm 2$  на кварц подавалось переменное напряжение на частоте  $10 \text{ Мгц}$ .

Описанными в главе V методами были измерены времена продольной релаксации и ширины ЯАР линий, оказавшиеся равными:

$$\begin{aligned} T_1(\text{Na}) &= 5 \text{ сек}, & \Delta\nu(\text{Na}) &= 4,65 \text{ кгц}, \\ T_1(\text{J}) &= 0,0065 \text{ сек}, & \Delta\nu(\text{J}) &= 4,49 \text{ кгц}. \end{aligned}$$

Исследование насыщения как функции плотности акустической энергии  $U_0$  в образце неожиданно выявило линейную зависимость между  $U_0$  и  $M_0^2/M_z^2$ , а не  $M_0/M_z$ , как это было в описанных экспериментах. Этот факт можно пояснить, если вопреки условиям эксперимента (скос около  $3^\circ$ ) предположить, что в образце устанавливаются продольные (в направлении  $[1, 0, 0]$ ) стоячие волны. Тогда поведение  $M_z$  при насыщении описывается выражением (9.14а), а не (9.14) и имеет место требуемое соотношение между  $U_0$  и  $M_0/M_z$ . Стоит, однако, отметить, что погрешность этих измерений составляла 50—100%, и поэтому возможны значительные отклонения от линейной зависимости между  $U_0$  и  $M_0/M_z$ .

Другое отличие — методическое — работы [4] состоит в том, что ее авторы обошли трудоемкие измерения характеристик акустического поля в образце, ограничившись относительным измерением насыщения на ядрах Na и J при одинаковых условиях эксперимента. Естественно, что таким образом может быть определено лишь отношение параметров антиэкранировки  $\gamma_Q^I/\gamma_Q^{\text{Na}} = 10,9$ .

Стационарное ЯАР насыщение было впервые применено Тейлором и Бломбергеном [5] для исследования акустического поглощения ядер  $\text{Na}^{23}$  и  $\text{Cl}^{35}$  в монокристалле NaCl. Образец представлял собой правильный цилиндр диаметром 1 см и длиной 12,6 см с плоско-параллельными торцами. К одному из торцов крепился X-срез кварцевого вибратора, резонирующего на частоте 7,2 и 12,5 Мгц и возбуждающего в образце продольные волны сжатия. Другой конец образца был покрыт тонким слоем металла и образовывал вместе с плоским круглым электродом, расположенным на расстоянии 0,02 см от него, плоский конденсатор, который служил для определения амплитуды колебаний свободного торца образца (см. § 24).

Методика измерений Тейлора и Бломбергена описана в § 25. При помощи стандартного ЯМР спектрометра типа Паунда они наблюдали линии ЯМР поглощения  $\text{Cl}^{35}$  и  $\text{Na}^{23}$  на частоте 3,6 Мгц. Были измерены также факторы насыщения  $Z$ , ширина линии  $\Delta\nu$  (интервалы между точками максимального наклона) и времена релаксации при комнатной температуре:

$$\begin{aligned} \Delta\nu(\text{Cl}) &= 870 \pm 50 \text{ гц}, & T_1(\text{Cl}) &= 10,0 \pm 2 \text{ сек}, \\ \Delta\nu(\text{Na}) &= 280 \pm 200 \text{ гц}, & T_1(\text{Na}) &= 12,4 \pm 1 \text{ сек}. \end{aligned}$$

После этого включался акустический сепаратор на частотах 7,2 и 12,5 Мгц, возбуждавший  $\Delta m = \pm 2$  переходы, и путем сравнения с интенсивностью ЯМР сигналов без акустического насыщения определялась вероятность индуцированных звуком спиновых переходов  $P_2^A$ .

При избранной в работе конфигурации направлений распространения звука, магнитного поля и кристаллических осей оператор спин-фононной связи имеет вид (5.15), а вероятность индуцированных звуком  $\Delta m = \pm 2$  переходов равна (6.6).

Опыт показал, что при вращении образца в магнитном поле вероятность  $P_2^A$  не меняется. Из выражения (6.6) видно, что это имеет место при условии

$$S_{44}/S_{11} = 3/4, \quad (27.2)$$

которое может быть названо условием изотропии  $S$ -тензора.

Измеренные в работе [5] значения компонент  $S$ -тензора приведены в табл. 1. В предпоследней графе выписаны значения параметров антиэкранировки  $\gamma_{Q, \text{эксп}}$ , полученные в результате интерпретации экспериментальных значений компонент  $S$ -тензора на основании точечной модели (5.7):  $S_{11} = 12Z\gamma_{Qea}^{-3}$ ,  $S_{44}/S_{11} = 3/4$ ,  $S_{11}/(Cl)/S_{11}(\text{Na}) = 1,8 \pm 20\%$ .

Т а б л и ц а 1

Частота ЯАР, Мгц	$S_{11} \cdot 10^{-15}$ , к.см <sup>-3</sup>	$\gamma_Q$ , эксп	$\gamma_Q$ , теор
7,2	2,3	9	50—57
7,2	1,3	5	5,5
12,5	1,1	4	5,5

В последней графе приведены теоретические значения  $\gamma_{Q, \text{теор}}$  параметра, рассчитанные в работе [6].

Сопоставление  $\gamma_{Q, \text{эксп}}$  и  $\gamma_{Q, \text{теор}}$  дает удовлетворительное согласие для Na и расхождение в 5—6 раз для Cl. Отношение  $S_{11}(\text{Cl})/S_{11}(\text{Na})$  согласно теории должно быть порядка 10, в то время как опыт дает 1,8. Еще более грубое несоответствие с точечной моделью, которая для простой кубической решетки дает  $S_{11}/S_{44} = -1$ , следует из установленного эмпирически условия изотропии (27.2). Авторы считают, что это указывает на полное несоответствие ионной модели реальной ситуации в монокристалле NaCl. Наиболее подходящее, по их мнению, объяснение результатов может быть получено на основании модели ковалентных орбит [7].

Стационарное акустическое насыщение на ядрах  $J^{127}$  в монокристалле RJ наблюдал Сильвер [8]. В образце, имевший форму

10 Мгц куба с линейными размерами 1,3 см, в направлении [100] на основной частоте вводился звук от кварцевого вибратора, причем возбуждались как продольные, так и поперечные колебания.

Спин ядра  $J^{127}$  равен  $5/2$ . В постоянном магнитном поле (приложено перпендикулярно направлению распространения звука) ядро имеет шесть эквидистантных спиновых уровней энергии. Вследствие большого квадрупольного момента электрические взаимодействия ядер с дефектами решетки сильно уширяют линию магнитного резонанса ядер  $J^{127}$ . Линия ЯМР в этом кристалле оказывается фактически состоящей из двух линий. Узкая линия соответствует переходам между уровнями  $m = \pm 1/2$ , интервал между которыми в первом приближении не возмущается электрическими квадрупольными взаимодействиями; она называется центральной. Широкая линия, соответствующая всем остальным переходам, называется сателлитной. Ширина узкой линии (около 650 гц) определяется магнитными дипольными взаимодействиями.

При такой ситуации количественная интерпретация опытных результатов весьма затруднительна. Однако сопоставление результатов трудоемкого теоретического анализа<sup>1</sup> с опытными данными позволило Сильверу сделать ряд интересных выводов. В частности, он пришел к заключению, что отношение  $\alpha = W_1/W_2$  приблизительно равно единице, а поперечные акустические колебания тоже вызывают насыщение, причем степень насыщения не зависит от ориентации направления поляризации звука по отношению к магнитному полю. Последнее находится в противоречии с феноменологической теорией динамической квадрупольной связи и моделью точечных зарядов.

При достаточном количестве дефектов меняются не только ширина и форма резонансных линий, а также их поведение при насыщении. Отклонение спиновых уровней от эквидистантности понижает эффективность установления спиновой температуры посредством магнитных диполь-дипольных взаимодействий. По этой причине оказалось, что в образцах, исследовавшихся Сильвером, «спиновая температура» не является удовлетворительной концепцией.

Под влиянием неоднородного квадрупольного уширения может возникнуть ситуация, когда выравнивание заселенностей (насыщение) между одной парой уровней не успевает передаваться другим уровням. В этом случае контур линии будет иметь провал на месте насыщенного перехода.

---

<sup>1</sup> Численно рассчитывалась зависимость акустического насыщения для каждой пары уровней в отдельности от интенсивности акустических колебаний, возбуждающих переходы  $\Delta m = \pm 2$  при различных значениях параметра  $\alpha = W_1/W_2$ , где  $W_1$  и  $W_2$  — вероятности квадрупольных релаксационных переходов с изменением магнитного квантового числа на 1 и 2. Рассматривалось стационарное и импульсное действие акустического поля на образец.



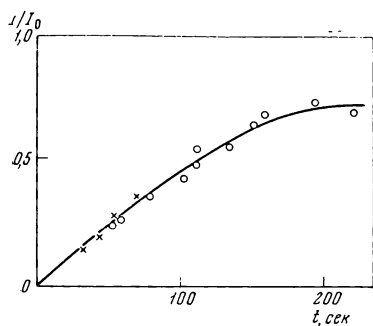
Это отчетливо было продемонстрировано в работе [9], где изучались дислокации в монокристалле NaCl и их влияние на форму резонансных линий. В образцы, представлявшие собой правильные цилиндры (диаметр 9 мм, длина 40 мм), вводились стационарные акустические колебания на частоте  $\nu_a = 7,984 \text{ Мгц}$ , вызывавшие переходы  $\Delta m = \pm 2$  в зеемановом спектре ядер  $\text{Na}^{23}$  ( $I = 3/2$ ). Оказалось, что при общем уменьшении сигнала ЯМР под влиянием акустического насыщения контур линии искажается и становится несимметричным по мере возрастания разности  $\Delta\nu$  между  $\nu_a/2$  и частотой  $\nu_m$ , на которой наблюдался ЯМР. Это объясняется тем, что центральная и две сателлитные линии, образующие контур линии ЯМР спина 3/2 (см. § 10, формулы (10.2)), при акустическом насыщении одного из сателлитов ( $\Delta\nu \neq 0$ ) насыщаются неодинаково (см. (10.6) — (10.8)).

В работе Хови и Пунккинена [10] изучалось акустическое насыщение ядер  $\text{Na}^{23}$  в монокристалле  $\text{NaClO}_3$  в постоянном магнитном поле  $H_0 \approx 5500 \text{ гс}$  на частоте  $\nu \approx 6 \text{ Мгц}$ , при температуре жидкого азота. Система спиновых уровней в этом случае была значительно сложнее, чем у рассматриваемых до сих пор систем. Дело в том, что ядра натрия находятся в слабом аксиально-симметричном электрическом поле, в котором они имеют два двукратно вырожденных спиновых уровня, разделенных интервалом приблизительно 400 кгц [11]. Квадрупольные взаимодействия нарушают эквидистантность зеемановских уровней, в результате чего спектр ЯМР натрия в  $\text{NaClO}_3$  состоит из центральной и двух сателлитных линий. Расстояние между ними сложным образом зависит от ориентации магнитного поля по отношению к кристаллическим осям. Поэтому акустическим измерениям было предпослано детальное исследование угловой зависимости спектра ЯМР [11].

В работе использовались два монокристалла кубической формы с линейными размерами порядка 1 см. Х-срез кварцевого кристалла крепился к одной из поверхностей образца для возбуждения продольных стоячих волн. В процессе опыта постоянное магнитное поле можно было поворачивать в плоскости, перпендикулярной направлению распространения звука.

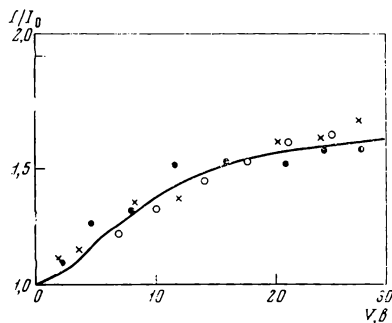
Первоначально кристалл был ориентирован таким образом в магнитном поле, чтобы обе сателлитные линии совпали, после чего их полностью «насытили» и наблюдали за установлением равновесия после выключения насыщения. Этот процесс представлен на рис. 17 экспериментальными точками, через которые проведена кривая  $n_1(t)/n_0 = 1 - \exp\{-0,007t\}$  методом наименьших квадратов. Сопоставление этой кривой с выражением (10.9), рассчитанным для рассматриваемой экспериментальной ситуации, позволяет определить вероятность спин-решеточной релаксации  $W_1 = 0,0035 \pm 0,0006 \text{ сек}^{-1}$  (переходы  $\Delta m = \pm 1$ ).

Вслед за этим изучалась зависимость интенсивности центральной линии от акустической энергии или напряжения  $V$ , подавае-



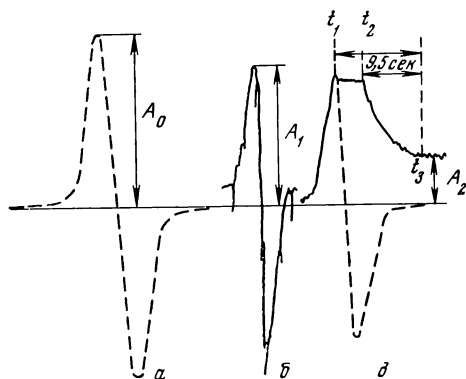
Р и с . 17. Зависимость процесса восстановления термодинамического равновесия насыщенных от времени спутных линий  $\text{Na}^{23}$  в монокристалле  $\text{NaClO}_3$  [10]

Кружки — результаты различных измерений, Гкривая соответствует функции  $1 - \exp [-0,007 t]$



Р и с . 18. Относительная интенсивность  $I/I_0$  центральной резонансной линии  $\text{Na}^{23}$  как функция напряжения, приложенного к акустическому преобразователю при насыщении совмещенных спутных линий [10]

Кривая соответствует функции  $1 + 0,80 [1 - \exp \{1 + 0,028 V\}^{-1}]$



Р и с . 19. Схема методики измерений вероятностей акустического перехода, предложенная в работе [12]  $a$  — производная сигнала ЯМР при слабом переменном поле;  $b$  — та же кривая при более высокой радиочастотной мощности;  $c$  — спад интенсивности сигнала ЯМР при включении акустической «подкачки»

мого на кварц для насыщения совмещенных спутниковых линий. Согласно теории эта зависимость дается выражением (10.7). Опытные результаты указаны точками на рис. 18, сплошная кривая соответствует функции

$$n(t)/n^0 = 1 + 0,80 [1 - (1 + 0,028V^2)^{-1/2}].$$

Сопоставление этого выражения с (10.7) дает

$$B = 0,80, P_1^A/W_1 = 0,028V^2.$$

Затем направление магнитного поля было изменено, так что спектр ЯМР состоял из трех линий — центральной и двух спутников, расположенных по обе стороны от центральной линии. В этом положении проводилось насыщение спутниковой линии, соответствующей более высокому магнитному полю, и наблюдалась зависимость интенсивности другого спутника и центральной линии от мощности акустического насыщения. Теоретически эта зависимость определяется выражениями (10.6) и (10.7). После проведенных ранее измерений величин  $B$ ,  $W_1$  и  $P_1^A/W_1$  в этих выражениях осталось неопределенным только отношение  $\alpha = W_1/W_2$ , которое поэтому можно измерить. Опыт дает:  $\alpha = 0,60 \pm 0,15$  и  $W_2 = 0,0021 \pm 0,0010 \text{ сек}^{-1}$ . Эти результаты находятся в хорошем согласии с результатами других авторов.

В работе Сазонова и Григорьева [12] был предложен вариант методики стационарного акустического насыщения, позволяющий одновременно измерять и время спин-решеточной релаксации, и вероятность акустического перехода. Сущность этой методики измерения состоит в следующем.

Регистрируется производная сигнала ЯМР поглощения при медленном прохождении внешнего постоянного магнитного поля через значение, соответствующее магнитному резонансу на рабочей частоте спектрометра. Запись осуществляется при таком низком уровне радиочастотной мощности, что полностью отсутствуют эффекты электромагнитного насыщения (рис. 19, а). Амплитуду сигнала в максимуме в этом случае обозначим  $A_0$ . В тех случаях, когда это диктуется удобством последующих измерений, запись повторяют при более высокой радиочастотной мощности (рис. 19, б). При этом из-за эффектов насыщения величина сигнала  $A_1$  в точках максимальной крутизны линии ЯМР становится меньше:  $A_1 < A_0$ .

Запись сигнала ЯМР повторяют при том же уровне радиочастотной мощности, что и во второй раз, но в момент достижения максимума при  $t = t_1$  (рис. 19, в) прекращают модулирование постоянного магнитного поля. С этого момента самописец вычерчивает горизонтальную линию, соответствующую уровню ЯМР поглощения в точке максимума. Спустя некоторое время, при  $t = t_2$

включается акустическое насыщение и начинается переходный процесс, который приводит ЯМР поглощение к величине  $A_2$ , определяемой акустическим и электромагнитным насыщением одновременно.

Так как величина ЯМР поглощения пропорциональна  $M_z$ , то переходный процесс, изображенный на рис. 19, в, математически описывается уравнением (9.13). Начальным условием  $M_z(t_2)$  для момента включения звука является величина

$$M_z(t_2) = M_0 [1 + Z_m]^{-1}, \quad Z_m = T_1 P^m / I, \quad (27.3)$$

соответствующая стационарному ЯМР поглощению при постоянной амплитуде переменного магнитного поля ( $Z_m$  — фактор насыщения этого поля).

Решение уравнения (9.13) с начальным условием (27.3) имеет вид ( $t > t_2$ )

$$M_z(t) = \frac{M_0}{1 + Z_m + Z_a} \left[ 1 + \frac{Z_a}{1 + Z_m} e^{-\kappa(t-t_2)} \right], \quad \kappa = \frac{1 + Z_m + Z_a}{T_1}, \quad (27.4)$$

где  $Z_a = \left[ \frac{2I+3}{I(2I-1)} P_1^A + (2/5)(2 + 3/I) P_2^A \right] T_1$  — фактор насыщения, обусловленный акустическими колебаниями.

Эмпирические отношения сигналов в максимуме

$$\frac{A_0}{A_1} = 1 + Z_m, \quad \frac{A_1}{A_2} = \frac{1 + Z_m + Z_a}{1 + Z_m} \quad (27.5)$$

позволяют определить факторы насыщения  $Z_m$  и  $Z_a$ . В сочетании с параметром  $\kappa$ , характеризующим скорость спада сигнала в области  $t_2 \leq t \leq t_3$ , эти измерения дают возможность независимо найти  $T_1$  и  $P^A$ . Необходимо, однако, отметить, что эта методика пригодна для ядер, обладающих длинными временами спин-решеточной релаксации (порядка нескольких секунд).

Описанная методика была использована в работе [12] для измерения времени спин-решеточной релаксации и параметра антиэкранировки ядер  $\text{Na}^{23}$  в монокристалле  $\text{NaCl}$ . Измерения проводились при комнатной температуре на частоте  $\nu_m = 5,2 \text{ Мгц}$ ; ультразвуком ( $\nu_a = 10,4 \text{ Мгц}$ ) возбуждались переходы с  $\Delta m = \pm 2$ . Измеренные таким образом значения  $T_1 = 11 \text{ сек}$  и  $\gamma_Q = 4,4$  хорошо согласуются со значениями этих величин, полученных другими авторами при помощи иной методики.

Стационарное ЯАР насыщение использовалось группой Голенищева-Кутузова [13, 14] для исследования динамического квадрупольного взаимодействия ядер  $\text{In}^{115}$  и  $\text{Sb}^{121}$  в монокристалле  $\text{InSb}$ . Продольные акустические колебания, созданные кварцем X-срезы с основной частотой  $\nu_a = 20 \text{ Мгц}$ , вводились вдоль оси [100] образца. Его торцы были сделаны плоскими и параллельными

с точностью до 1 мк, так что образец обладал спектром механических резонансов шириной около 4 кГц каждый, а расстояние между резонансными пиками было 72 кГц. Наличие приблизительно одинаковых интервалов между соседними резонансами указывало на преимущественное возбуждение в образце одной моды колебаний.

Производимая акустической волной деформация  $E$  определялась посредством измерения электрического импеданса преобразователя и образца  $R$  (см. (24.1)) и равнялась  $E_0 = 0,4 \cdot 10^{-5} V$  и, где  $V$  — возбуждающее кварц напряжение.

Величина постоянного магнитного поля устанавливалась таким образом, чтобы акустические колебания возбуждали переходы  $\Delta m = \pm 2$ . Акустическое насыщение фиксировалось по изменению производной сигнала ЯМР поглощения на частоте  $\nu_m = 10$  МГц. Зависимость величины сигнала ЯМР поглощения от напряжения  $V$  хорошо описывалась формулой (9.14)

$$\frac{I}{I_0} = \left[ 1 + \frac{16}{15} T_1 P_2^A \right], P_2^A = \text{const } V^2$$

(спин  $\text{In}^{115}$ ,  $I = 9/2$ ). Отсюда после измерений всех необходимых параметров ( $T_1 = 0,8$  сек,  $\theta = \pi/2$ ,  $\Delta\nu_a = 26$  кГц) удалось определить величину ядерного динамического квадрупольного взаимодействия  $eQS_{11}/\hbar = 70$  МГц, которая хорошо согласуется с результатом, полученным при изучении уширения линии ЯМР  $\text{In}^{115}$  в этом образце при аксиальной деформации [15].

Приведенное значение ширины линии ЯАР  $\Delta\nu_a = 26$  кГц определялось экспериментально по зависимости амплитуды сигнала ЯМР от разности  $\nu_a - 2\gamma_a H_0$  при постоянном значении внешнего магнитного поля  $H_0$  и постоянной амплитуде деформации  $E_0$  (типичная зависимость такого рода изображена на рис. 15).

Ширина линии АР ядер  $\text{In}^{115}$  оказалась приблизительно в три раза больше, чем ширина ЯМР линии. Авторы работы [13] склонны считать, что за ширину линий в обоих случаях ответственны дислокации. Однако полной уверенности в этом нет, так как согласно теоретическим расчетам (8.11) отношение  $\Delta\nu_m/\Delta\nu_a$  для спина 9/2 при дислокационном механизме уширения должно быть приблизительно в два раза меньше (около 1,73). Еще дальше от опытного значения теоретическая величина этого отношения (около 1,43) при магнитной диполь-дипольной ширине линии. Поэтому весьма вероятно, что заметную роль в уширении линий ЯАР играют другие взаимодействия, например обменные.

Эта же группа авторов провела аналогичные исследования на ядрах  $\text{Br}^{79}$  и  $\text{Br}^{81}$  в монокристалле  $\text{KBr}$  [16], а также на ядрах  $\text{Na}^{23}$  и  $\text{Cl}^{35}$  в монокристаллах  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$  [14]. Полученные ими результаты приведены в § 28.

## § 28. Результаты исследования стационарного ЯАР поглощения

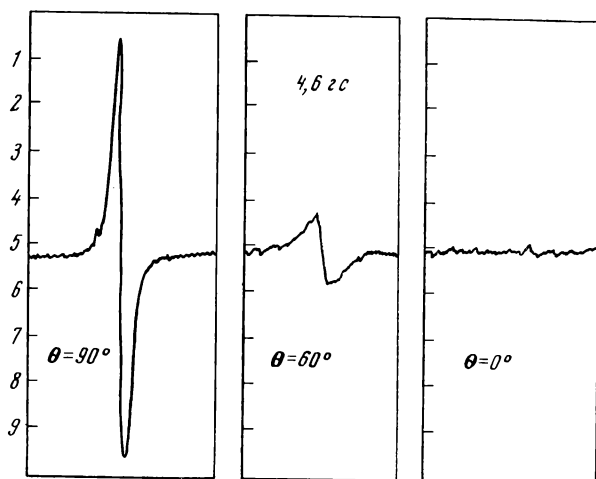
В предшествующем параграфе обсуждались результаты исследований ЯАР косвенными методами. Первое сообщение о прямом наблюдении ЯАР поглощения было опубликовано в 1958 г. Менесом и Болефом [17], которым удалось измерить кривые ЯАР поглощения ядер  $\text{In}^{115}$  в монокристалле  $\text{InSb}$ . Этот опыт был осуществлен на сконструированном ими акустическом спектрометре высокой чувствительности, позволявшем фиксировать поглощение звука порядка  $10^{-9} \text{ см}^{-1}$  в области частот 5—10  $\text{Мгц}$  [18—22]; некоторые элементы его описаны в § 26. В дальнейшем эти авторы провели исследование ЯАР поглощения в большом числе щелочно-галогидных кристаллов (см. табл. 2).

Менес и Болеф возбуждали продольные стоячие акустические волны при помощи кварцевой пластины X-среза, работавшей на основной частоте около 8  $\text{Мгц}$ . Образцы представляли собой монокристаллические параллелепипеды с линейными размерами порядка 1—1,5  $\text{см}$ . Боковые грани были поверхностями скола, а грани, перпендикулярные направлению распространения звука, подвергались оптической полировке. Вращением образца можно было изменять угол между направлением распространения звука и магнитным полем. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Установка Менеса и Болефа фиксирует дополнительное (спиновое) поглощение акустической энергии в образце, которое возникает при совпадении частоты переходов между спиновыми уровнями с частотой акустических колебаний  $\omega_a$ . Изменение интервалов между спиновыми уровнями осуществляется медленным изменением постоянного магнитного поля около значения  $H_0$ , соответствующего резонансу  $\gamma_n H_0 = \omega_a$ . На рис. 20 приведены производные сигнала АР поглощения ядер  $\text{J}^{127}$  в монокристалле  $\text{KJ}$  при различных ориентациях постоянного магнитного поля по отношению к направлению распространения звука [100] [18].

Для улучшения условий наблюдения эффекта поглощения приходится использовать ядра с большими квадрупольными моментами. В результате их взаимодействия с дефектами кристаллической решетки резонансные линии оказываются неоднородно уширенными, а количественная и интерпретация опытных данных сильно усложняется.

В спектре ЯМР таких ядер обычно можно выделить одну узкую линию, соответствующую переходам между спиновыми уровнями  $m = \pm 1/2$ , которые в первом приближении не смещаются электрическими квадрупольными взаимодействиями, и одну широкую линию меньшей интенсивности, соответствующую переходам с участием по крайней мере одного уровня  $m = \pm 1/2$ , который смещается в локальных электрических полях. Эти линии наложены



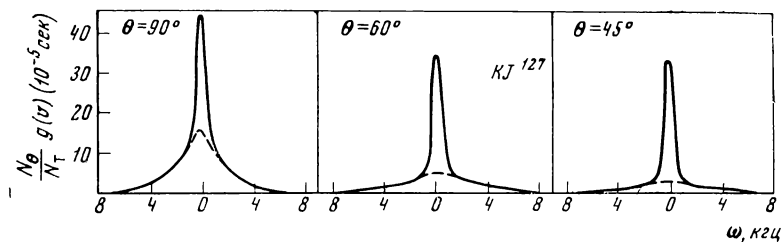
Р и с. 20. Производная сигнала АРП ядер  $J^{127}$  в монокристалле КЖ на частоте  $\nu_a = 7,9 \text{ Мгц}$  ( $\Delta m = \pm 2$ )  
 $\theta$  — угол между направлением распространения звука [100] и постоянным полем [18]

друг на друга — точки их максимумов совпадают. Иллюстрацией этого факта может служить полученный в работе [18] контур линии ЯМР поглощения ядрами  $J^{127}$  в КЖ (рис. 24).

Именно спутниковая линия ЯМР должна участвовать в сравнении с линиями ЯАР, так как при квадрупольных правилах отбора ультразвук не индуцирует переходы между спиновыми уровнями  $m = \pm \frac{1}{2}$ . Кроме того, при интерпретации результатов нужно исключить из рассмотрения определенный процент ядер, находящихся близко к дефектам решетки. Из-за сильного квадрупольного взаимодействия их спиновые уровни энергии оказываются настолько возмущенными, что эти ядра совсем не вносят вклада в линию поглощения возле  $\gamma_H H_0$ . Сказанное, разумеется, относится к переходам, соответствующим спутниковой линии.

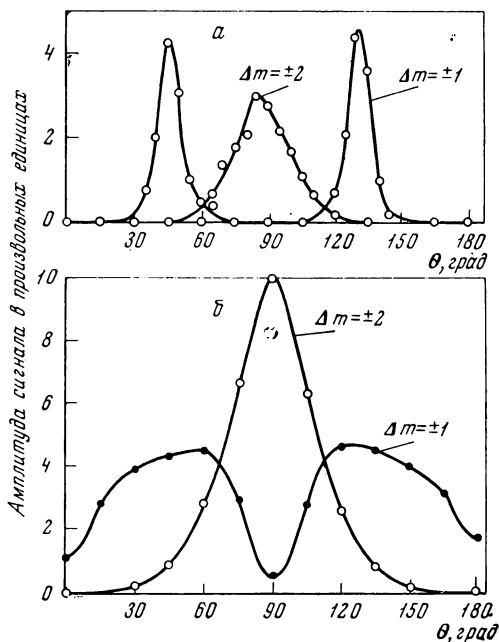
Для выявления истинного числа ядер, вносящих вклад в спутниковую линию и, следовательно, в линии ЯАР, Болеф и Менес провели абсолютные измерения интенсивности спутниковой линии и сравнение с теоретической величиной этой интенсивности для всех ядер. При этом выяснилось, что число ядер  $N_0$ , вносящих вклад в спутниковую линию, зависит от ориентации ( $\theta$ ) постоянного магнитного поля по отношению к направлению распространения звука. Например, при  $\theta = 90^\circ$  величина  $N_0$  для монокристаллов КЖ и КВг составила соответственно 74 и 77% от полного числа ядер  $N$ .

Зависимость коэффициента поглощения звука от направления распространения звука в магнитном поле при возбуждении пере-



Р и с . 21. Форма линии магнитного резонанса ядер  $J^{127}$  в монокристалле КЖ при разных значениях угла ( $\theta$ ) между построенным магнитным полем и кристаллографическим направлением [100]

Штриховой линией изображена сателлитная линия поглощения [18]



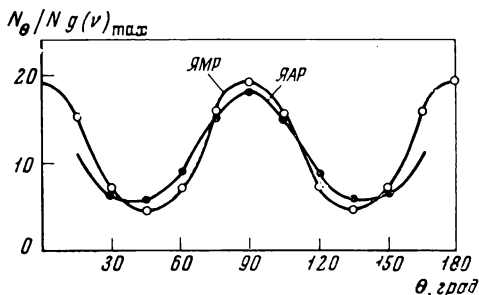
Р и с . 22. Зависимость АРП ядрами  $J^{127}$  в монокристалле КЖ от ориентации магнитного поля по отношению к направлению распространения звука

$\alpha$  — звук распространяется вдоль [110] [22];  $\beta$  — направление распространения звука [100] [18]



Р и с. 23. Зависимость приведенной формы линии  $N_g/Ng_g(\nu)$  от ориентации ( $\theta$ ) магнитного поля по отношению к кристаллической оси  $[100]$  [18] в кристалле  $KJ^{127}$

$a$  — для линии ЯАР поглощения (переходы  $\Delta m = \pm 2$ );  $b$  — для спутной линии спектра ЯМР



ходов с изменением магнитного квантового числа  $\Delta m$  на  $\pm q = 1, 2$  определяется выражением (см. (6.5))

$$\sigma_q = \text{const } g_q(\nu) \sin^{2q} \left( \frac{2\theta}{q} \right).$$

На рис. 22,  $a$  изображена угловая зависимость интенсивности поглощения на ядрах  $J^{127}$  продольного звука, распространяющегося вдоль кристаллографического направления  $[110]$  в одном из исследованных монокристаллов  $KJ$  [18], которая хорошо описывается функцией  $\sin^4 \theta$  для переходов  $\Delta m = \pm 2$  и функцией  $\sin^2 2\theta$  для переходов  $\Delta m = \pm 1$ . Однако в ряде случаев [17, 18] наблюдается заметное отклонение между экспериментальными точками и кривыми  $\sin^{2q}(2\theta/q)$  (рис. 22,  $b$ ). Эти отклонения объясняются угловой зависимостью формы линии  $g_q(\nu)$ .

Чтобы проверить это предположение, экспериментальные значения величин поглощения для  $\Delta m = \pm 2$  переходов, взятые из графика на рис. 22,  $b$ , были разделены на  $\sin^4 \theta$ , в результате чего получена угловая зависимость  $(N_g/N)g_2(\nu)$ . Она представлена на рис. 23 вместе с угловой зависимостью величины  $(N_g/N)g_2(\nu)$  для спутной линии спектра ЯМР. Прекрасное согласие очевидно; аналогичным образом удалось объяснить довольно значительные отклонения функции  $\sigma_2(\theta)$  от  $\sin^4 \theta$  в случае ЯАР поглощения в  $CsJ$  на ядрах  $J^{127}$  [22].

Анизотропия формы линии указывает на то, что дефекты не располагаются случайным образом в кристаллах. В первом приближении отклонение энергии спинового уровня  $E_m$  от зеемановской —  $m\gamma_{\text{я}}H_0$ , обусловленное квадрупольными взаимодействиями, равно

$$E_m - m\gamma_{\text{я}}H_0 = \frac{3e^2qQ}{8I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)] (3\cos^2 \alpha - 1), \quad (28.1)$$

где  $\alpha$  — угол между направлением градиента  $eq$  случайного электрического поля и  $H_0$ . Выражение (28.1) имеет максимум при  $\alpha = 0, \pi$ . Сопоставляя это с угловой зависимостью ширины линии (рис. 23) и учитывая, что звук вводился в данном случае в направ-

лении [100], можно заключить, что градиенты случайных электрических полей, обусловленных дислокациями, преимущественно ориентированы вдоль кубических осей кристалла.

Таким образом, зависимость ЯАР поглощения от угла  $\theta$  прекрасно подтверждает предположение о квадрупольном механизме связи ядер со звуком. Другим подтверждением этого факта может служить отношение величин ЯАР поглощения различными изотопами одного элемента в одном монокристалле. Болефом и Менесом были проведены такие сопоставления для ядер  $\text{Br}^{79}$  и  $\text{Br}^{81}$  в  $\text{KBr}$ , а также для  $\text{Sb}^{121}$  и  $\text{Sb}^{123}$  в  $\text{InSb}$ . Оказалось, что при перпендикулярной ориентации магнитного поля к оси [100], вдоль которой распространялся звук,

$$\frac{\sigma_2(\text{Sb}^{123})}{\sigma_2(\text{Sb}^{121})} = 1,45 \quad \text{и} \quad \frac{\sigma_2(\text{Br}^{79})}{\sigma_2(\text{Br}^{81})} = 1,2,$$

в то время как, согласно теоретическому результату (6.5),

$$\frac{\sigma_2(\text{Sb}^{123})}{\sigma_2(\text{Sb}^{121})} = \frac{Q^2(\text{Sb}^{123})}{Q^2(\text{Sb}^{121})} \frac{43}{57} \frac{\Delta\nu_{121}}{\Delta\nu_{123}} = 1,35$$

и

$$\frac{\sigma_2(\text{Br}^{79})}{\sigma_2(\text{Br}^{81})} = \frac{Q^2(\text{Br}^{79})}{Q^2(\text{Br}^{81})} \frac{50,6}{49,4} \frac{\Delta\nu_{81}}{\Delta\nu_{79}} = 1,3,$$

где 43/57 и 50,6/49,4 — относительное содержание изотопов в образцах,  $\Delta\nu_{121}$  и  $\Delta\nu_{123}$  — ширины линий ЯАР изотопов  $\text{Sb}^{121}$  и  $\text{Sb}^{123}$  и т. д. Для магнитной диполь-дипольной связи ядер со звуком при тех же условиях расчет дает

$$\frac{\sigma_2(\text{Sb}^{123})}{\sigma_2(\text{Sb}^{121})} = 0,57 \quad \text{и} \quad \frac{\sigma_2(\text{Br}^{79})}{\sigma_2(\text{Br}^{81})} = 0,86,$$

что хуже согласуется с экспериментальными значениями.

В табл. 2, составленной Шутиловым [23] и Болефом [22] и дополненной экспериментальными результатами группы Голенищева-Курузова [13, 14, 16], собраны опытные данные, полученные при исследовании ЯАР в ионных кристаллах прямым методом и методом насыщения.

Методика прямого наблюдения ЯАР поглощения, разработанная Болефом и Менесом, была также применена для исследования металлов [24, 25].

Барнес [24] кратко сообщает о наблюдении им сигнала ЯАР на ядрах  $\text{Cu}^{63}$  и  $\text{Cu}^{65}$  в монокристалле меди. В кубическом образце с гранью около 0,5 см, вырезанном вдоль кубических осей кристалла, возбуждались спиновые переходы  $\Delta m = \pm 2$  при помощи продольных акустических колебаний частоты  $\nu_A = 5,223 \text{ Мгц}$ . Ширины линий ЯАР точно установить не удалось, так как в течение всего эксперимента линии были частично насыщены. Приблизительно

## Результаты экспериментов по ЯАР

Кристалл	Ядро	Спин	$Q \cdot 10^{24}$ , см <sup>2</sup>	$\nu_2$ , Мгц	$\Delta\nu$ , кГц	$\alpha_{2\pi}^1 \cdot 10^4$ , см <sup>-1</sup>	$e^2 q_1 Q / \hbar$ МэВ	T° К	Литературная ссылка
NaCl	Na <sup>23</sup>	3/2	0,11	4,75	4,0	0,013	5	298	[2]
	Na <sup>23</sup>	3/2	0,11	—	—	0,34	130	298	[52]
	Na <sup>23</sup>	3/2	0,11	12,5	2,8	0,03	12	298	[5]
	Na <sup>23</sup>	3/2	0,11	7,5	2,4	0,52	200	298	[22]
	Na <sup>23</sup>	3/2	0,11	—	4	—	20	298	[14]
NaJ	Na <sup>23</sup>	3/2	0,11	10,0	4,65	1,0	—	293	[4, 37] [21]
NaCl	Cl <sup>35</sup>	3/2	—0,08	—	—	1	400	293	[52]
	Cl <sup>35</sup>	3/2	—0,08	7,2	0,9	0,05	20	293	[5]
	Cl <sup>35</sup>	3/2	—0,08	—	1	—	40	293	[14]
NaClO <sub>3</sub>	Cl <sup>35</sup>	3/2	—0,08	30,57	1,2	0,3	55	293	[1]
KBr	Br <sup>79</sup>	3/2	0,36	9,65	5,8	0,72	97	293	[18]
	Br <sup>81</sup>	3/2	0,28	9,75	5,5	0,6	82	293	[18]
	Br <sup>79</sup>	3/2	0,36	—	4	—	100	293	[16]
	Br <sup>81</sup>	3/2	0,28	—	3,5	—	80	293	[16]
NaJ	J <sup>127</sup>	5/2	—0,78	8,41	21,7	2,1	660	293	[37,21]
KJ	J <sup>127</sup>	5/2	—0,78	7,90	6,5	1,4	300	293	[16,37] [21]
RbJ	J <sup>127</sup>	5/2	—0,78	7,88	76	0,23	615	298	[37,21]
CsJ	J <sup>127</sup>	5/2	—0,78	8,37	22	2,7	1600	298	[37,21]
InSb	In <sup>115</sup>	9/2	1,16	20	28	—	70	77	[13,14]
	Sb <sup>121</sup>	5/2	1,16	20	35	—	100	77	[13,14]

тельно ширину ненасыщенной линии ЯАР Барнес оценивает 25 гс для  $\text{Cu}^{63}$  и 50 гс для  $\text{Cu}^{65}$ . Обе линии оказались сдвинутыми в сторону высоких полей от удвоенного значения частоты Лармора этих ядер в неметаллических образцах на величину 85 гс и 170 гс для  $\text{Cu}^{65}$  и  $\text{Cu}^{63}$  соответственно.

Из-за недостатка экспериментальных данных пока трудно провести сравнение теории с опытом. Можно лишь констатировать, что обнаруженные сдвиги резонансной частоты более чем в 20 раз превосходят сдвиги Найта. Это противоречит теоретическому результату (18.8), согласно которому сдвиг частоты ЯАР резонанса для переходов  $\Delta m = \pm 2$  должен быть равен двум сдвигам Найта.

Сообщение Грегори и Бёмеля [25] содержит краткое изложение результатов исследования ЯАР на ядрах  $Ta^{181}$  ( $I = 7/2$ ) в монокристалле металлического тантала. Использовались два цилиндрических образца диаметром 0,5 см и длиной 1 см, вырезанных вдоль [100] и [111] направлений соответственно. Вдоль оси цилиндра вводились продольные и поперечные акустические колебания на частоте  $\nu_A = 10,378$  Мгц. Измерения производились при температуре жидкого азота. Отношение сигнала к шуму было больше 70.

В обоих образцах было исследовано несколько линий, соответствующих  $\Delta m = \pm 1$  и  $\Delta m = \pm 2$  переходам при различных углах  $\theta$ . Как сообщают авторы, отклонение угловой зависимости интенсивности поглощения от  $\sin^2 q$  ( $2\theta/q$ ) не удастся в этом случае приписать зависимости формы линии от  $\theta$ , как это имело место в ионных кристаллах. Объяснение этому Грегори и Бёмель видят в том, что в их образцах происходила конверсия колебательных мод, обусловленная небольшим отношением диаметра образца к длине акустической волны. Поэтому в образце одновременно присутствовали продольные и поперечные акустические колебания и угловая зависимость интенсивности имела сложный характер.

Сдвиг Найта (около 1,8%) совпадает по порядку величины со сдвигом (1,14%), измеренным методом ЯМР.

## § 29. ЯМР в упругодеформированных кристаллах

Статическое давление (деформацию) можно при желании интерпретировать как давление (деформацию), производимое звуком нулевой частоты, и, следовательно, его связь со спин-системой должна определяться тем же тензором  $S_{\alpha\beta\gamma\delta}$ , который фигурирует в операторе спин-фононной связи (5.2). При выводе оператора (5.2) отнюдь не предполагалось, что тензор деформации  $E$  периодически (или как-нибудь иначе) зависит от времени, и поэтому выражение (5.2) пригодно и для статических деформаций.

Обсудим подробно влияние упругой деформации на ЯМР в кубических кристаллах. При приложении одноосного давления симметрия локального электрического поля кубического кристалла понижается. Например, если сжатие направлено вдоль кристаллографической оси [010], то электрическое поле на ядрах кристалла соответствует тетрагональной симметрии с выделенной осью [0 1 0]. Давление, приложенное в направлении [110], делает кристаллическое поле орторомбическим и т. д.

Благодаря отклонениям электрического кристаллического поля от кубической симметрии энергия квадрупольного взаимодействия ядер становится отличной от нуля. Как уже отмечалось, в общем виде она может быть представлена в форме (5.2), где  $E_{\gamma\delta}$  — тензор деформаций, производимых статическим давлением.

В принципе можно надеяться, что при приложении достаточно большого давления энергия (5.2) превзойдет ширину линии ЯМР и будет проявляться как расщепление линии ЯМР под влиянием квадрупольного взаимодействия. Однако для расщеплений линий ЯМР требуются очень большие давления, поэтому обычно приходится изучать уширение линий ЯМР.

Связь уширения линии ЯМР с тензором деформации может быть получена на основании следующих соображений. В первом приближении теории возмущений на спектр ЯМР будут оказывать влияние только коммутирующая с зеемановой энергией часть деформационной квадрупольной энергии

$$\mathcal{H}_E^{\text{деф}} = \frac{1}{2} \mathcal{A} [3\hat{I}_z^2 - \hat{I}(\hat{I} + 1)] V_{zz}^{\text{деф}}, \quad V_{zz}^{\text{деф}} = \sum_{\gamma\delta} S_{zz\gamma\delta} E_{\gamma\delta}, \quad (29.1)$$

где  $\mathcal{A} = eQ/2I(2I - 1)$ . Отклонение  $\Delta\nu_m = \nu_m - \nu_0$  интервала  $\nu_m = (E_m - E_{m-1})h^{-1}$  между ядерными уровнями Зеемана  $E_m$  и  $E_{m-1}$  от частоты Лармора  $\nu_0$ , обусловленное энергией (29.1), равно

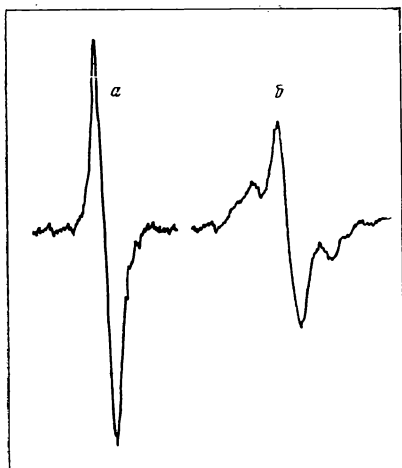
$$\Delta\nu_m = \frac{3}{2} \frac{\mathcal{A} V_{zz}^{\text{деф}}}{h} (2m - 1).$$

Наличие неодинакового сдвига  $\Delta\nu_m$  индивидуальных частот спиновых переходов  $\nu_m$  приводит к уширению линии ЯМР, второй момент которой в результате этого становится равным

$$M_2 = M_2(0) + \sum_m W_m \Delta\nu_m = M_2(0) + \frac{9}{20} [4I(I + 1) - 3] \left( \frac{\mathcal{A} V_{zz}^{\text{деф}}}{h} \right)^2, \quad (29.2)$$

где  $W_m = |\langle m | \hat{I}_+ | m - 1 \rangle|^2 / \sum_m |\langle m | \hat{I}_+ | m - 1 \rangle|^2$  — нормализованная относительная вероятность перехода между уровнями  $m$  и  $m - 1$ , индуцированная переменным резонансным магнитным полем;  $M_2(0)$  — второй момент линии ЯМР в недеформированном кристалле.

Таким образом, сравнение вторых моментов линий ЯМР в деформированном и недеформированном кристалле позволяет определить  $V_{zz}^{\text{деф}}$ , откуда можно найти компоненты тензора  $S$  (или определенные линейные комбинации их), если известен тензор деформаций  $E_{\gamma\delta}$ . Начало такого рода исследований в кубических кристаллах положено в работе Шульмана, Вилуда и Андерсена [15], где были измерены компоненты  $S$ -тензора ядер  $\text{In}^{115}$  в монокристалле  $\text{InSb}$ . Эксперимент состоял в записи и сравнении производных линий поглощения ядер  $\text{In}^{115}$  в деформированном и недеформированном кристаллах.



Р и с . 24. Зависимость сигнала ЯМР  $\text{Cl}^{35}$  в монокристалле  $\text{NaCl}$  от давления  $p$  [27]

$a - p = 0$ ;  $b - p = 3 \cdot 10^7 \text{ дин/см}^2$ ; ось сжатия  $[111]$

При сопоставлении опытных данных с теорией делается предположение, что линия ЯМР имеет гауссову форму и продолжает ее сохранять при наложении давления. В этом случае второй момент  $M_2$  связан с частотным интервалом  $\delta\nu$  между точками максимума и минимума производной линии ЯМР простым соотношением  $M_2 = (\delta\nu/2)^2$ . Для гауссовых кривых произведение  $2J (\delta\nu/2)^2$  (где  $J$  — величина производной линии в максимуме) пропорционально интегральной интенсивности поглощения. Предполагая, что интегральная интенсивность не меняется при деформации, имеем  $J (\delta\nu)^2 = J_0 (\delta\nu_0)^2$ , где  $J_0$  и  $\delta\nu_0$  — значения  $J$  и  $\delta\nu$  в отсутствие деформаций. Отсюда легко получить, что изменение второго момента при деформации равно

$$\delta M_2 = M_2 - M_2(0) = \left(\frac{\delta\nu_0}{2}\right)^2 \left(\frac{J_0}{J} - 1\right). \quad (29.3)$$

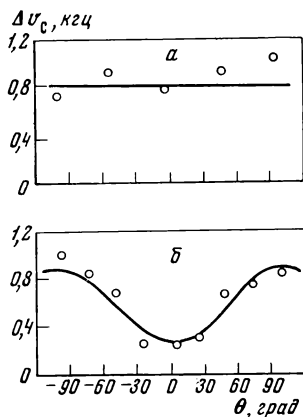
Это соотношение позволяет определить  $V_{zz}^{\text{деф}}$  и связанные с ним микроскопические параметры по эмпирическим значениям  $\delta\nu_0$  и  $J_0/J$ .

Детальные измерения компонент тензора  $S_{jk}$  были проведены Лемановым и Богдановым [26, 27] для ряда щелочно-галогидных кристаллов, а также в  $\text{InSb}$ . Подробно изучалась зависимость  $V_{zz}^{\text{деф}}$  от ориентации магнитного поля по отношению к кристаллическим осям. Сжатие проводилось в трех кристаллографических направлениях:  $[001]$ ,  $[110]$  и  $[122]$ ; магнитное поле лежало в плоскости, перпендикулярной направлению сжатия (рис. 24).

Для интерпретации этих результатов удобно связать  $V_{zz}^{\text{деф}}$  с давлением  $p$ , приложенным к кристаллу. В работе [26] показыва-

Р и с . 25. Зависимость сдвига частоты спутников  $\text{Cl}^{35}$  в кристаллах  $\text{NaCl}$  от ориентации в магнитном поле

$a$  — ось сжатия  $[111]$ ,  $p = 3 \cdot 10^7$  дин/см<sup>2</sup>;  $\alpha$  — угол между направлением  $[110]$  и магнитным полем;  $b$  — ось сжатия  $[110]$ ,  $p = 1,5 \cdot 10^7$  дин/см<sup>2</sup>,  $\alpha$  — угол между направлением  $[001]$  и магнитным полем



ется, что при сжатии кристалла вдоль направления  $[111]$

$$V_{zz}^{\text{деф}} = -\frac{1}{3} S_{44} s_{44} p; \quad (29.4)$$

при сжатии вдоль направления  $[001]$

$$V_{zz}^{\text{деф}} = \frac{1}{2} S_{11} (s_{11} - s_{12}) p \quad (29.5)$$

и при сжатии вдоль направления  $[110]$

$$V_{zz}^{\text{деф}} = -\frac{1}{4} \left\{ \frac{1}{2} S_{11} (s_{11} - s_{12}) + S_{44} s_{44} + \left[ \frac{3}{2} S_{11} (s_{11} - s_{12}) - S_{44} s_{44} \right] \cos 2\theta \right\} p, \quad (29.6)$$

где  $\theta$  — угол между направлением  $[001]$  и магнитным полем,  $s_{\alpha\beta}$  — упругие постоянные, связывающие тензор деформации  $E_\alpha$  и тензор напряжений  $p_\beta$ :  $E_\alpha = \sum_{\beta=1}^6 s_{\alpha\beta} p_\beta$ .

Из выражений (29.4) — (29.6) следует, что величина  $V_{zz}^{\text{деф}}$  зависит от угла  $\theta$  только при приложении давления в направлении  $[110]$ . Этот вывод был подтвержден опытным путем и может быть проиллюстрирован кривыми, изображенными на рис. 25.

Результаты измерений компонент тензора динамической квадрупольной связи, полученные в работах [26, 27], приведены в табл. 3 (погрешность измерений авторы оценивают в 40%). Эти результаты находятся в качественном согласии с данными, полученными при помощи ЯАР.

Т а б л и ц а 3

**Компоненты тензора динамической квадрупольной связи ядер в кубических кристаллах, измеренные по влиянию одноосного давления на линию ЯМР**

Кристалл	Ядро	$ S_{11}  \cdot 10^{-18}$ ед. CGSE	$ S_{44}  \cdot 10^{-18}$ ед. CGSE	$S_{44}/S_{11}$	$\gamma_{\text{эксп}}$	$\gamma_{\text{теор}} [6]$
NaF	Na <sup>23</sup>	4,5	2,8	—0,61	10	5,5
NaCl	Na <sup>23</sup>	2,0	1,1	—0,54	8	5,5
NaCl	Cl <sup>35</sup>	2,5	7,0	2,8	10	57,6
KCl	Cl <sup>35</sup>	1,0	0,8	0,8	5	57,6
InSb	In <sup>115</sup>	8	10	—1,2	—	—
InSb	Sb <sup>121</sup>	12	53	4,4	—	—

Из последних двух колонок табл. 3 видно, что для катионов (Na<sup>+</sup>) опыт дает несколько большее значение параметра антиэкранировки, чем теория [6], а для анионов (Cl<sup>—</sup>) опытные значения много меньше теоретических. Отношение  $S_{44}/S_{11}$  также существенно отличается от предсказываемого ионной моделью значения — 1, причем это различие особенно велико для анионов (другой знак). Таким образом, можно заключить, что существует качественное различие в характере электрических полей, возникающих при упругих деформациях на анионах и катионах. Вероятно, ионная модель является слишком грубым приближением для описания всех этих опытных фактов.

Не имея возможности остановиться здесь на аналогичных экспериментах в других классах веществ, отсылаем читателя к работам [28, 29], в которых изучалось влияние всестороннего давления на частоту ядерного квадрупольного резонанса в некубических кристаллах. Магнитному резонансу в веществах (ионные кристаллы, металлы, магнитно-упорядоченные системы), подверженных сильному всестороннему сжатию, посвящена монография Бенедика [30].

### § 30. Интерпретация экспериментальных значений тензора динамической квадрупольной связи

При интерпретации измеренных в опыте значений компонент тензора  $S_{jk}$  в терминах ионной модели кристалла оказалось необходимым предположить, что градиент электрического поля на ядрах создается точечными зарядами  $\gamma_Q Ze$  ( $Ze$  — заряд иона), расположенными в соседних узлах решетке. При этом для количественного согласия необходимо, чтобы фактор  $\gamma_Q$  для различных ионов лежал в пределах от нескольких единиц до нескольких де-



сятков. Необходимость введения такого рода факторов возникла еще раньше при объяснении спектров ядерного квадрупольного резонанса двухатомных молекул и времен ядерной квадрупольной спин-решеточной релаксации.

Ионная модель кристалла с номинальными зарядами ионов ( $Ze$ ) оказалась непригодной потому, что квадрупольные моменты ядер поляризуют электронные оболочки своих ионов, индуцируя на них квадрупольные моменты того же знака. Внешние заряды тоже возмущают электронную оболочку иона, которая экранирует квадрупольный момент своего ядра. С теоретической точки зрения влияние поляризации иона на квадрупольное взаимодействие ядра оказалось возможным охарактеризовать одним параметром —  $\gamma_\infty$ , присущим электронной оболочке иона, умножив энергию квадрупольного взаимодействия на фактор  $\gamma_Q = 1 - \gamma_\infty$  [31]:

$$\hat{\mathcal{H}}_E = \gamma_Q \sum_{q=-2}^2 (-1)^q \hat{Q}_{2,q} \nabla E_{-q}. \quad (30.1)$$

Параметр  $\gamma_\infty$  обычно оказывается отрицательным. Это приводит к усилению квадрупольного взаимодействия, и поэтому он был назван «фактором антиэкранировки».

В настоящее время имеются по крайней мере три вида экспериментальных данных, из которых по ионной модели можно определить  $\gamma_Q$ .

Разложим тензор-градиент электрического поля  $\nabla E_q$  в ряд по деформациям  $E$  ( $E < 1$ ):

$$\nabla E_q = \nabla E_q^0 + \nabla E_q^1 E + \frac{1}{2} \nabla E_q^2 E E + \dots \quad (30.2)$$

Первый член разложения (30.2), будучи подставлен в (30.1), определяет статические квадрупольные взаимодействия ядер и, в частности, частоты спектра квадрупольного резонанса ядер двухатомных молекул. Интерпретация этого спектра в терминах ионной модели позволяет определить значения  $\gamma_Q$ , которые удобно обозначить символом  $\gamma_Q^{(0)}$ . В опытах по ЯАР поглощению измеряется первая производная градиента  $\nabla E_q^{(1)}$  и находятся величины  $\gamma_Q$ , которые будут обозначаться как  $\gamma_Q^{(1)}$ . Наконец, измерение времен спин-решеточной релаксации позволяет определить вторую производную градиента  $\nabla E_q^{(2)}$  и по ней  $\gamma_Q^{(2)}$ .

В табл. 4, составленной Болефом [22], приведены экспериментальные значения  $\gamma_Q^{(0)}$ ,  $\gamma_Q^{(1)}$  и  $\gamma_Q^{(2)}$  вместе с результатами теоретического расчета  $\gamma_Q^T$  Викнера Даса [32]. Из таблицы отчетливо видно противоречие между значениями  $\gamma_Q$ , полученными различными способами, а также отсутствие возможности предсказать резуль-

Экспериментальные и теоретические значения  $\gamma_Q$  ( $T = 298^\circ \text{ K}$ )

Вещество	Ядро	$\gamma_Q^{(0)}$ [53]	$\gamma_Q^{(1)}$ [48, 37]	$\gamma_Q^{(2)}$ [36]	$\gamma_Q^T$ [32]
NaCl	Na <sup>23</sup>	10	17	60	5,5
KBr	Br <sup>79</sup>	10	26	260	100
KJ	J <sup>127</sup>	33	38	850	180

таты любого из указанных измерений по результатам других измерений<sup>1</sup>, что, по-видимому, свидетельствует о грубости ионного приближения.

Еще более серьезные аргументы против простой ионной модели в ионных кристаллах были получены в опыте Тейлора и Бломбергена [5], установивших условие изотропии (27.2) тензора спин-фононной связи  $S_{11}/S_{44} = 3/4$ . Ионная модель для кристалла типа NaCl, согласно (5.8), дает  $S_{11}/S_{44} = -1$ . Характерно, что эта модель оказалась несправедливой даже для такого классического ионного соединения, как NaCl.

Другой подход для объяснения этих экспериментальных данных можно искать в модели ковалентных орбит. Эта модель использовалась в работах [34, 35] для объяснения величин химического сдвига, времен спин-решеточной релаксации и косвенных спин-спиновых взаимодействий в щелочно-галогидных кристаллах. Однако сопоставление времен спин-решеточной релаксации, рассчитанных по ионной и ковалентной моделям, показало, что ни одну из этих моделей нельзя отбросить [36].

Для выявления природы динамического квадрупольного взаимодействия Менесом и Болефом [37] было проведено систематическое измерение тензора спин-фононной связи  $S_{jk}$  ядер J<sup>127</sup> в монокристаллах NaJ, KJ, RbJ и CsJ и интерпретация этих результатов на основе модели ковалентных орбит. Вслед за авторами работы [34] они предположили, что деформация электронного облака иона J<sup>-</sup> обусловлена частичным переходом электрона внешней *p*-оболочки в возбужденное состояние. Оставшаяся при этом «дырка» в *p*-оболочке создает градиент электрического поля на ядре. Безразмерная величина  $\lambda$ , характеризующая примесь возбужденного состояния, остается параметром теории и должна быть определена из опыта. Зависимость параметра  $\lambda$  от расстояния между

<sup>1</sup> В работе [33] при численной оценке коэффициентов ЯАР поглощения  $\sigma$  использовались величины  $\gamma_Q$ , полученные при интерпретации опытных значений времен спин-решеточной релаксации [32], что привело к значительному расхождению с экспериментальными величинами  $\sigma$  [48].

Таблица 5

Степень ковалентности ионов  $J^-$  в некоторых кубических монокристаллах по данным ЯАР и измерением химических сдвигов  $\chi$  [37]

Кристалл	$R_0, \text{\AA}$	$e^2q_1Q, \text{Мгц}$	$\gamma_1$	$Z\lambda_0 (\%)$ из $e^2q_1Q$	$\chi (10^{-4})$	$Z\lambda_{\text{в}} (\%)$ из $\chi$
NaJ	3,23	660	69	8,5	1,2	4,0
KJ	3,52	300	38	3,5	1,0	3,3
RbJ	3,66	615	80	7,0	1,7	5,5
CsJ	3,95	1600	200	16,5	5,0	16,5

ионами  $R$ , которую необходимо знать для нахождения производной градиента по деформации, принимается в виде

$$\lambda = \lambda_0 \exp \left\{ \frac{R_0 - R}{\rho} \right\},$$

где  $R_0$  — значение  $R$  в недеформированной решетке,  $\rho$  — некоторый параметр, равный в данном случае 0,345  $\text{\AA}$ .

Используя это приближение, Менес и Болеф получили следующее выражение для компоненты  $S_{11}$  тензора динамической квадрупольной связи

$$S_{11} = \frac{8}{5} \frac{e\lambda_0 R_0}{\rho} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_p, \quad (30.3)$$

где  $\langle 1/r^3 \rangle_p$  — среднее значение  $1/r^3$  для электрона внешней  $p$ -орбиты, которое для иона  $J^-$  оказалось равным  $122 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-3}$ . Полученные при интерпретации экспериментальных величин  $S_{11}$  значения параметра  $\lambda$  приведены в табл. 5 ( $Z$  — число ближайших соседей).

В последней графе табл. 5 приведены значения параметра  $\lambda_0$ , найденные в результате теоретической интерпретации экспериментальных значений химического сдвига ядер  $J^{127}$  в тех же веществах. Химический сдвиг, как известно, порождается экранировкой ядер окружающими их электронами, в результате чего магнитный резонанс ядер на одной и той же частоте в разных веществах имеет место при различных значениях внешнего постоянного магнитного поля. Естественно, что величина химического сдвига зависит от состояния электронов в атомах, от природы химической связи. Согласно расчетам Иосиды и Мории [37], рассматриваемая модель ковалентных орбит дает следующее выражение для химического сдвига:

$$\chi = -\frac{8}{3} Z\lambda_0 \frac{\beta_s^2}{\Delta E} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_p, \quad (30.4)$$

где  $\beta_0$  — электронный магнетон Бора,  $\Delta E$  — энергетический интервал между основным и первым возбужденным оптическим уровнем. Измерение химического сдвига поэтому дает независимый способ получения  $\lambda_0$  (30.4). Из данных табл. 5 видно, что значения параметров  $Z\lambda_0$ , найденные из химических сдвигов и тензоров спин-фононной связи, хорошо согласуются друг с другом.

Таким образом, интерпретация экспериментальных значений тензора динамической квадрупольной связи ядер в ионных кристаллах в терминах ионной модели приводит к серьезным трудностям. Выход из этого затруднения намечается в ковалентной модели кристаллов. Однако уверенно прийти к такому выводу можно будет только после проведения сопоставления в терминах ковалентной модели данных ЯАР с другими эмпирическими данными ( $\chi$ ,  $T_1$  и т. д.) для большего количества кристаллов и ядер. Условие изотропии  $S$ -тензора (27.2) обнаружено пока только для монокристалла NaCl. Для выяснения ситуации очень важно провести экспериментальную проверку существования этого условия в других кристаллах.

В том случае, если оно будет обнаружено в других кристаллах, перед любой теорией динамического спин-фононного взаимодействия, претендующей на правильное отображение природы химической связи в кристаллах, неизбежно возникнет задача вывода условия изотропии.

### § 31. Акустическое насыщение при дипольных правилах отбора

У ядер со спином  $1/2$  отсутствует электрический квадрупольный момент, поэтому их взаимодействие с фононами может осуществляться только через магнитный дипольный момент. В отличие от спин-фононной связи через электрические квадрупольные взаимодействия, точная теоретическая оценка которых затруднена отсутствием сведений о факторах антиэкранировки, при магнитной дипольной связи вероятности индуцированных звуком спиновых переходов могут быть рассчитаны заранее.

Проведенное в § 6 сопоставление вероятностей акустических переходов показало, что при магнитном дипольном взаимодействии ядер с фононами эта вероятность значительно меньше, чем при электрической квадрупольной связи.

Когда акустические колебания модулируют магнитные дипольные взаимодействия (4.11) ядер двух сортов  $i$  и  $j$ , правила отбора «разрешают» ЯАР на частотах Лармора любого из ядер —  $\omega_0^i$  или  $\omega_0^j$ , а также на сумме  $\omega_0^i + \omega_0^j$  и разности  $\omega_0^i - \omega_0^j$  этих частот. При детектировании акустического сигнала на частоте Лармора возникают большие трудности, связанные с «просачиванием» в образец переменного магнитного поля, взаимодействие ядер с которым имеет те же правила отбора. Значительный «им-

мунитет» против насыщения через радиочастотное просачивание спин-система имеет в двух последних случаях (ЯАР на  $\omega_0^i \pm \omega_0^j$ ), где паразитная вероятность перехода меньше, чем в первом случае, соответственно в  $(H_1/H_0)^2$  и  $(\Delta\nu/\nu_0)^2$  раз ( $H_1$  и  $H_0$  — амплитуда переменного и постоянного магнитного полей,  $\Delta\nu$  — ширина линии ЯМР,  $\nu_0$  — резонансная частота).

Из-за малой величины вероятностей спиновых переходов долгое время не удавалось обнаружить ЯАР, обусловленный магнитными дипольными взаимодействиями ядер. В статье Бруна и Махона [38] перечислены сообщения ряда авторов об отрицательных результатах таких экспериментов.

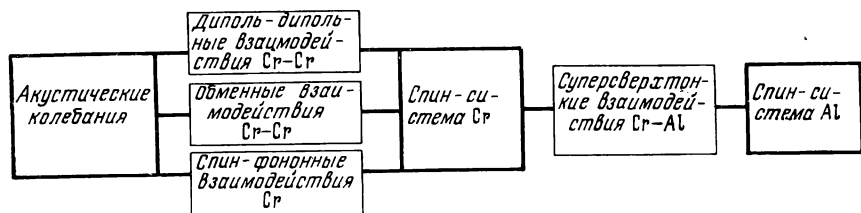
Недавно были опубликованы две работы [39, 40], в которых сообщалось о положительных результатах, полученных при стационарном ЯАР насыщении линий ЯМР с магнитными дипольными правилами отбора для акустических переходов. Владимирцев, Голенищев-Кутузов и Копвиллем [39] насыщали звуком при температуре 4,2° К компоненты тонкой структуры линии МР ядер  $\text{Al}^{27}$  ( $I = 5/2$ ) в рубине, содержащем 0,07% ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Образец помещался в резонатор, специально сконструированный для исследования АР насыщения при низких температурах [42]. Акустический преобразователь создавал в образце продольную волну с относительной деформацией  $E \sim 7 \cdot 10^{-7}$  на частоте 5 Мгц. Постоянное магнитное поле  $H_0$  было ориентировано вдоль  $C$ -оси рубина, перпендикулярной к направлению распространения звука; оно менялось в интервале  $4 \cdot 10^4 \leq H_0 \leq 6 \cdot 10^4$  гс для создания резонансных условий различным сверхтонким компонентам спектра ЯМР  $\text{Al}^{27}$  в рубине.

Исследование спектра ЯМР  $\text{Al}^{27}$  в рубине показало [41], что ядра  $\text{Al}^{27}$  подвержены действию слабого электрического поля низкой симметрии, которое смещает уровни магнитного резонанса на расстояния, большее ширины линии. В результате этого нарушается эквидистантность уровней магнитного резонанса, и вместо одной линии ЯМР видны пять линий, соответствующих переходам между парами соседних уровней:  $E_{5/2} \leftrightarrow E_{3/2}$ ,  $E_{3/2} \leftrightarrow E_{1/2}$ ,  $E_{1/2} \leftrightarrow E_{-1/2}$  и т. д.

В работе [39] методом стационарного акустического насыщения изучалась зависимость интенсивности отдельных компонент тонкой структуры линии ЯМР алюминия от энергии акустических колебаний в образце. При равенстве частот звука и переменного магнитного поля наблюдалось уменьшение интенсивности каждой сверхтонкой компоненты в среднем на 15%.

Анализ экспериментальных данных показал следующее.

1) Матричный элемент  $\langle 1/2 | \hat{\mathcal{H}}_i | -1/2 \rangle$  оператора спин-фонового взаимодействия  $\hat{\mathcal{H}}_i$  одного порядка с матричными элементами  $\langle 1/2 | \hat{\mathcal{H}}_i | 3/2 \rangle$  и  $\langle 3/2 | \hat{\mathcal{H}}_i | 5/2 \rangle$ , что указывает на магнитную природу взаимодействия  $\hat{\mathcal{H}}_i$ .



Р и с . 26. Схема процесса передачи акустической энергии ядрам в монокристалле  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с примесью  $\text{Cr}^{3+}$  [39]

2) Если представить взаимодействие  $\hat{\mathcal{H}}$  в форме  $hG\hat{Q}E$ , где  $\hat{Q}$  — спиновый оператор,  $E$  — относительная деформация,  $G$  — эффективная константа ядерного спин-фононного взаимодействия, то на основании экспериментальных данных  $G_{\text{эксп}} \sim 10^6$  гц.

Диполь-дипольные взаимодействия ядер, а также ядер с парамагнитными примесями не могут дать значение  $G$  такой величины. Поэтому для объяснения полученных в работе [39] результатов предлагается несколько вариантов взаимодействия ядер  $\text{Al}^{27}$  со звуком с косвенным участием ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Схема этого виртуального процесса, напоминающего механизм поглощения звука, рассмотренный Муртазиным (§ 22), изображена на рис. 26. Акустические колебания посредством модуляции диполь-дипольных или обменных взаимодействий ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , а также через спин-фононное взаимодействие ионов  $\text{Cr}^{3+}$  передают энергию в спин-систему ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Оттуда она посредством суперсверхтонкого взаимодействия ионов  $\text{Cr}^{3+}$  с ядрами  $\text{Al}^{27}$ , которое, как показано в работе [41], распространяется на значительные расстояния, передается в ядерную спин-систему  $\text{Al}^{27}$ . Парамагнитная спин-система при этом служит лишь «мостом» для передачи энергии и присутствует виртуально. Закон сохранения энергии в этом процессе поглощения выполняется за счет осуществления резонанса акустических колебаний с собственными частотами ядерного спектра. Участие в процессе передачи энергии парамагнитной спин-системы должно привести к уширению линий ЯАР (см. § 22) и, следовательно, к уменьшению вероятностей индуцированных звуком спиновых переходов. Однако на ширинах линий ЯМР, которые записывались в эксперименте, это обстоятельство непосредственно не сказывается.

Оценки, произведенные в работе [39] для этих механизмов, дают  $G \sim 10^5$  гц и  $G \sim 10^6$  гц, если на первом этапе акустическая энергия передается соответственно через диполь-дипольное и спин-фононное взаимодействия ионов  $\text{Cr}^{3+}$ .

Шутилов и Антокольский [40] возбуждали ультразвуком переходы между уровнями магнитного резонанса ядер  $\text{F}^{19}$  ( $I = 1/2$ ) в монокристалле  $\text{LiF}$ . Источником ультразвука служила тщательно заэкранированная кварцевая пластинка X-среза, воз-

буждавшаяся на основной частоте  $14 \text{ Мгц}$  и излучавшая акустическую мощность непосредственно в образец. Направление распространения звука в кубическом монокристалле  $\text{LiF}$  совпадало с осью  $[100]$ , а постоянное магнитное поле было приложено перпендикулярно этому направлению. Использовалась методика импульсного акустического насыщения. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Способ наблюдения сигнала свободной прецессии пришлось, однако, несколько изменить вследствие чрезвычайно длинного времени спин-решеточной релаксации ядер  $\text{F}^{19}$  ( $T_1 = 110 \text{ сек}$  при комнатной температуре). Как известно, если система облучается  $90^\circ$ -градусными импульсами, повторный сигнал свободной прецессии можно получить только через промежуток времени  $\geq T_1$  после предшествующего импульса. Обычно для получения устойчивого сигнала свободной прецессии на экране осциллографа образец облучается несколькими десятками импульсов в секунду. В данном случае это оказалось невозможным, поэтому эксперимент ставился следующим образом.

Сначала производилась юстировка аппаратуры по фтору в монокристалле  $\text{CaF}_2$ , содержащем парамагнитные примеси, благодаря которым  $T_1$  ядер  $\text{F}^{19}$  составляло доли секунды. Затем вместо  $\text{CaF}_2$  помещался исследуемый образец. Он облучался сериями из  $10\text{--}15$  радиочастотных импульсов, разделенных интервалом времени  $1 \text{ сек}$ . Длительность одного импульса выбиралась так ( $t_i \approx 1 \text{ мксек}$ ), что он вызывал поворот макроскопического вектора намагниченности на  $20\text{--}30^\circ$ . Поскольку такие импульсы, в отличие от  $90^\circ$ -градусных, не обращают в нуль  $z$ -компоненту намагниченности, сигнал прецессии наблюдается многократно. Время восстановления приемного тракта установки было доведено примерно до  $1 \text{ мксек}$ , а длительность сигнала ядерной индукции составляла  $2\text{--}4 \text{ мксек}$ .

В промежутке между сериями электромагнитных импульсов образец облучался акустическими импульсами той же частоты, длившимися  $10\text{--}60 \text{ сек}$ . Интенсивность излучения ультразвука доводилась до  $50 \text{ вт/см}^2$ . Максимальное насыщение спин-системы  $\text{F}^{19}$  при длительности облучения  $60 \text{ сек}$  достигало  $30\%$ .

Анализ результатов акустического насыщения по формуле (25.2) с учетом конфигурации акустического поля дает  $P^A = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ . К сожалению, точного расчета вероятности акустического перехода для данной экспериментальной ситуации провести не удалось, так как в целях повышения акустической мощности в образце возбуждалась однородная система квазистоячих волн (торцы образца были скошены) и параметры звукового поля оставались неизвестными. Грубая оценка показывает [40], что теоретическое значение вероятности  $P^A$  может быть приблизительно согласовано с экспериментальной величиной  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ , если в качестве среднего значения амплитуды деформации  $E_0$

взять величину  $E_0$ , создаваемую звуком мощностью  $50 \text{ вт/см}^2$  в образце с механическими свойствами монокристалла LiF.

Чтобы убедиться, что достигнутое насыщение не является результатом паразитных электрических наводок, авторы заменяли 14-мегагерцевую кварцевую пластинку на кварцевую пластинку, резонирующую на частоте  $8 \text{ Мгц}$ . Никакого заметного насыщения при той же мощности, которая подавалась на частоте  $14 \text{ Мгц}$ , при этом не наблюдалось. Кроме того, были проведены специальные опыты для изучения влияния нагревания образца на свойства спин-системы и выяснения роли нагревания в акустическом насыщении линий ЯМР.

В работе [40] сообщается также об отрицательных результатах, полученных при попытке обнаружить ЯАР насыщение при комнатной температуре на протонах в алюмо-калиевых квасцах, и ядрах  $F^{19}$  во фториде кальция и свинца с различной концентрацией парамагнитных примесей, а также в LiF, подвергнутом облучению рентгеновскими лучами до заметной окраски. В пределах чувствительности применявшегося импульсного метода (около 3%) эффект насыщения при комнатной температуре отсутствовал примерно вплоть до интенсивностей ультразвука  $100 \text{ вт/см}^2$ .

Этот результат хорошо укладывается в представления теории ширины линии АР при наличии внутримолекулярного движения (см. § 22). При резонансном поглощении звука посредством модуляции дипольных взаимодействий ядер и парамагнитных примесей в роли движения выступает релаксационная переориентация парамагнитных моментов примеси. С точки зрения ядерных спинов время корреляции такого движения равно времени спин-решеточной ( $T_1$ ) или спин-спиновой ( $T_2$ ) релаксации электронных спинов в зависимости от того, параллельная или перпендикулярная постоянному магнитному полю компоненты электронного магнитного момента участвуют в процессе ЯАР поглощения. При этом ширина линии ЯАР поглощения увеличивается на  $\frac{1}{T_1}$  или  $\frac{1}{T_2}$ . При комнатных температурах обе величины значительно превосходят ширину линии ЯАР, и поэтому снижают вероятность индуцированного звуком ядерного перехода.

С другой стороны, наличие парамагнитных примесей существенно укорачивает время спин-решеточной релаксации ядер, что затрудняет наблюдение ЯАР насыщения при любом механизме взаимодействия ядер с фононами.

## § 32. ЯАР в магнитно-упорядоченных системах

Помимо изучения спин-фононного взаимодействия, исследования ЯАР в магнитно-упорядоченных системах представляют интерес как средство изучения магнитных свойств этих веществ. Магнитные свойства ферро- и антиферромагнетиков определяются силь-



ными обменными взаимодействиями между атомами решетки и для своего описания требуют решения многочастичной задачи. Из-за отсутствия возможности излагать здесь сложный математический аппарат, с помощью которого получено большинство теоретических результатов по ЯАР в магнитно-упорядоченных системах, в этом параграфе будут изложены только основные идеи и выводы.

Как известно, обменное взаимодействие между спиновыми моментами электронных оболочек атомов ферромагнетика выстраивает их параллельно друг другу в макроскопических объемах материала, называемых доменами. Домены отделены друг от друга «стенками» Блоха, в которых ориентация спинов постепенно меняется от направления намагниченности одного домена к направлению намагниченности соседнего. Например, стенка Блоха называется 180-градусной, если она разделяет два домена с противоположной ориентацией спинов и т. д. Во многих случаях толщина доменных стенок составляет сотни межатомных расстояний, а число атомов в стенках всего в 10 раз меньше, чем в доменах. При наложении достаточно сильного постоянного внешнего магнитного поля домены выстраиваются в направлении поля и ферромагнетик становится однодоменным.

Магнитные свойства электронных и ядерных спинов однодоменного ферромагнетика описываются гамильтонианом

$$\hat{\mathcal{H}} = -2\hbar\gamma_e H_0 \sum_j \hat{S}_z^j - \hbar\gamma_n H_0 \sum_{k=1}^N \hat{I}_z^k - \sum_{ji} A_{jk} \hat{S}_j \hat{S}_i + \sum_{jk} F_{ji}^{\alpha\beta} \hat{S}_\alpha^j \hat{I}_\beta^k. \quad (32.1)$$

Первые два члена выражения (32.1) соответствуют энергии взаимодействия электронных и ядерных спинов с постоянным магнитным полем  $H_0$ , третий член является энергией обменного взаимодействия электронных спинов, которая приводит к магнитному упорядочению, и последний член — сверхтонкое взаимодействие электронных спинов и спинов ядер немагнитных атомов.

Можно предполагать [43], что звук воздействует на ядерные спины посредством модуляции магнитного взаимодействия электронных и ядерных спинов

$$\hat{\mathcal{H}}_t' = \sum_{jk, \alpha\beta\gamma\delta} \Lambda_{\alpha\beta\gamma\delta}^{jk} \hat{S}_\alpha^j \hat{I}_\beta^k E_{\gamma\delta}, \quad \Lambda_{\alpha\beta\gamma\delta}^{jk} = \frac{\partial}{\partial E_{\gamma\delta}} F_{\alpha\beta}^{jk} \quad (32.2)$$

и через магнитострикцию [44, 43]

$$\hat{\mathcal{H}}_t'' = \sum_{jk, \alpha\beta\gamma\delta} \eta_{\alpha\beta\gamma\delta}^{jk} \hat{S}_\alpha^j \hat{S}_\beta^k E_{\gamma\delta} \quad (32.3)$$

( $\eta_{\alpha\beta\gamma\delta}^{jk}$  — тензор магнитострикции). Выражения (32.1) — (32.3) в частном случае относятся и к ЯАР поглощению на ядрах магнитных атомов, для которых надо положить  $F_{\alpha\beta}^{jk} = A\delta_{jk}\delta_{\alpha\beta}$  и  $\Lambda_{\alpha\beta\gamma\delta}^{jk} = 0$ , где  $A$  — константа сверхтонкой структуры.

Для расчетов коэффициентов ЯАР поглощения в работе [43] (как и в других работах Буишвили) использовался метод двухвременных функций Грина. Применение этого метода основано на известном общем соотношении, согласно которому коэффициент поглощения энергии внешнего переменного поля пропорционален функции Грина для определенной комбинации операторов поглощающей системы. В частности, если отлична от нуля только одна компонента тензора деформации  $E_{\gamma\delta}(t) = E_{\gamma\delta}^0 \cos \omega t$ , это соотношение имеет вид

$$\sigma_{\gamma\delta}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{dV\omega_0} G_{\omega}(\hat{g}_{\gamma\delta}), \quad (32.4)$$

где  $d$ ,  $V$  — плотность и объем вещества,  $\omega_0$  — частота ядерного резонанса,  $G_{\omega}(g_{\gamma\delta})$  — фурье-образ на частоте  $\omega$  запаздывающей двухвременной функции Грина  $G$  оператора  $\hat{g}_{\gamma\delta}$ , который является производной по деформации  $E_{\gamma\delta}$  от гамильтониана спин-фононной связи:

$$\hat{g}_{\gamma\delta} = -\frac{\partial}{\partial E_{\gamma\delta}} (\hat{\mathcal{H}}_i' + \hat{\mathcal{H}}_i'') = \sum_{\substack{jk \\ \alpha\beta}} [\Lambda_{\alpha\beta\gamma\delta}^{jk} \hat{S}_{\alpha}^j \hat{S}_{\beta}^k + \eta_{\alpha\beta\gamma\delta}^{jk} \hat{S}_{\alpha}^j \hat{S}_{\beta}^k]. \quad (32.5)$$

Таким образом, для определения коэффициента ЯАР поглощения нужно найти  $G_{\omega}(g_{\gamma\delta})$ . Для этого существует хорошо разработанная методика. Сначала получают уравнения для функций Грина оператора (32.5), движение которого определяется гамильтонианом задачи (32.1) — (32.3). Из этого уравнения находят  $G_{\omega}(g_{\gamma\delta})$  с точностью до второго порядка включительно по энергии спин-фононной связи (32.2), (32.3) и энергии магнитного взаимодействия электронных и ядерных спинов (эти взаимодействия предполагаются малыми по сравнению с остальными членами гамильтониана задачи).

Описанная выше программа вычислений для поглощения звука ядрами немагнитных атомов ферромагнетика посредством модуляции их магнитного взаимодействия с электронными спинами дает [43]

$$G_{\omega}(\hat{g}_{\gamma\delta}) = \frac{1}{2\pi} \frac{nIS\omega_0}{\omega^2 - \omega_0^2} \text{Re} \{ \Lambda_{x+iy, z, \gamma\delta}^0 \Lambda_{x-iy, z, \gamma\delta}^0 \}, \quad (32.5')$$

где  $\Lambda_{\alpha\beta\gamma\delta}^0 = \sum_k \Lambda_{\alpha\beta\gamma\delta}^{jk}$  не зависит от индекса  $j$ ,  $n$  — число рассматриваемых ядер в образце.

Для поглощения звука ядрами магнитных атомов ферромагнетика посредством механизма, связанного с магнитоупругостью, в работе [43] получено

$$G_{\omega}(\hat{g}_{\gamma\delta}) = -\frac{2A^2 n S^4 \omega_0}{\omega_0^2 (\omega^2 - \omega_0^2)} \text{Re} \{ \eta_{z, x-iy, \gamma\delta} \eta_{z, x+iy, \gamma\delta} \}, \quad (32.6)$$

где  $\omega_a$  — частота ферромагнитного резонанса. Этот же результат оказывается справедливым и для немагнитных атомов, если сделать замену  $A$  на  $F^1$ . В работе [43], кроме того, получены выражения для  $G_\omega(g_{\gamma\delta})$ , соответствующие ЯАР поглощению немагнитных ядер при совместном (перекрестном) действии обоих каналов связи звука с ядерными спинами, а также учтен тензорный характер величины  $F_{\alpha\beta}^{jk}$ . Достоинства избранного в работе [43] метода расчета: применимость к широкому классу задач и справедливость в широком интервале температур — определяют и его недостаток — сложность наглядной интерпретации процессов поглощения. Если процесс передачи акустической энергии ядерной спин-системе посредством взаимодействия (32.2) вряд ли нуждается в пояснениях, то этого нельзя сказать о процессе, связанном с магнитострикцией, энергия которой (32.3) не зависит от ядерных спинов.

На возможность такого рода не прямой передачи акустической энергии ядерной спин-системе впервые обратил внимание Сильверстейн [44] при рассмотрении ЯАР в антиферромагнетиках. Позднее аналогичные процессы в качестве каналов связи ядер со звуком обсуждались применительно к ферромагнетикам [40] и к ионным кристаллам с парамагнитными примесями [45, 39].

Сильверстейн предположил, что акустическая энергия посредством магнитострикции передается спин-системе электронов, а от нее через сверхтонкое взаимодействие — ядерной спин-системе. При этом электронная спин-система выступает как посредник, сама не восприимчивая и не отдавая энергии. Матричный элемент, определяющий такую двухступенчатую передачу энергии ядерным спинам, получается во втором приближении теории возмущений:

$$\mathcal{H}_2 = \frac{\text{энергия магнитострикции} \times \text{энергия сверхтонкого взаимодействия}}{\text{магнитная энергия электронов}}. \quad (32.7)$$

Магнитные свойства антиферромагнитного домена определяют двумя магнитными подрешетками, каждая из которых представляет собой ферромагнитный домен. Намагниченность подрешеток одинакова по величине и в отсутствие внешнего магнитного поля направлена параллельно внутреннему полю магнитной анизотропии  $H_A$  навстречу друг другу. Принято считать, что магнитные свойства антиферромагнитного домена во внешнем поле  $H_0$  описываются гамильтонианом [44]

$$\mathcal{H}_a = \sum_{jk} J_{jk} \hat{S}^j \hat{S}^k - 2\hbar\gamma_a H_a \sum_j (\hat{S}_{ja}^z - \hat{S}_{jb}^z) + 2\gamma_a \hbar H_0 \sum_j (\hat{S}_{ja} + \hat{S}_{jb}), \quad (32.8)$$

где символы  $a$  и  $b$  относятся к двум подрешеткам.

<sup>1</sup> Предполагается, что  $F_{\alpha\beta}^{jk} = F^{jk}\delta_{\alpha\beta}$  и  $F^{jk}$  одинаково и отлично от нуля только для соседних с магнитным ионом ядер.

Энергия магнитострикции в работе [44] взята в несколько менее общем виде, чем (32.3):

$$\mathcal{H}_i'' = \frac{\eta}{2} \sum_{j, j'} [\hat{S}_{ja}^z \hat{S}_{ja}^+ E_{-,z}(j) + \hat{S}_{jb}^z \hat{S}_{ja}^+ E_{-,z}(j) + \text{компл. сопр.}], \quad (32.9)$$

где  $E_{\pm,z}(j) = E_{xz}(j) \pm i E_{yz}(j)$ ;  $\eta$  — константа магнитострикции, а энергия, зависящая от ориентации ядерного спина, имеет тот же вид, что и соответствующие члены выражения (32.1):

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{оя}} &= -\hbar \gamma_{\text{я}} \sum_j \hat{I}^j (H_0 + H_A), \\ \mathcal{H}'_{\text{с.т.}} &= \sum_{jk} F_{jk} \hat{S}^j \hat{I}^k. \end{aligned} \quad (32.10)$$

В работе [44] был получен эффективный оператор  $\hat{\mathcal{H}}_i^{\text{эфф}}$  косвенного взаимодействия ядер со звуком через электронные спины:

$$\hat{\mathcal{H}}_i^{\text{эфф}} = \frac{FS\eta\xi(H_0)}{2\omega_a} \left[ \sum_j \hat{I}_{ja}^+ E_{-,z}(j) + \sum_{j'} \hat{I}_{jb}^+ E_{-,z}(j') + \text{компл. сопр.} \right], \quad (32.11)$$

где

$$\xi(H_0) = \frac{1}{2} \{ 1 + [1 + (\gamma_g H_{\perp})^2 / \omega_g \omega_a]^{1/2} \}, \quad \omega_a = \gamma_g H_A,$$

$H_{\perp}$  — составляющая поля  $H_0$ , перпендикулярная  $H_A$ . Процедура получения оператора косвенного взаимодействия сводится к усреднению по промежуточной подсистеме выражения типа (32.7); в данном случае усреднение проводилось по состояниям электронных спинов.

Коэффициент ЯАР поглощения, обусловленного эффективным гамильтонианом (32.11), оказывается равным [44]

$$\sigma_{\lambda}(\omega) = \left[ \frac{2\eta FS\xi(H_{\perp})}{\omega_a} \right]^2 \frac{\pi^3 \hbar I(I+1)\omega^2}{\Omega M k^4 T_D^3 T} g(\omega) f_{\lambda}(\theta), \quad (32.12)$$

где  $\Omega$  — объем элементарной ячейки,  $M$  — масса молекулы,  $b$  — число резонирующих ядер в молекуле,  $T_D$  — температура Дебая,  $\theta$  — угол между  $H_A$  и направлением поляризации звука. Функция  $t_{\lambda}(\theta)$  для продольного звука равна  $1/2 \sin^2 2\theta$ , а для поперечного звука, поляризованного в плоскости, содержащей его волновой вектор и  $H_A$ , равна  $1/2 \cos^2 2\theta$ .

Если в выражение (32.12) подставить значения параметров для ядер  $F^{19}$  в монокристалле  $MnF_2$ :  $SF = 10^{-18}$  эрг,  $T_D = 450^\circ K$ ,  $H_A = 10^4$  эс,  $\Omega = 3,9 \cdot 10^{-23}$  см<sup>3</sup>,  $T_2 = 10^{-5}$  сек,  $M = 1,7 \cdot 10^{-22}$  г и  $\omega_g \omega_a = 3 \cdot 10^{24}$  сек<sup>-2</sup>, — которые характерны и для ряда других

ядер в антиферромагнетиках, то коэффициент ЯАР поглощения

$$\sigma_{\lambda} \approx \frac{\eta^2}{T} \cdot 10^{30} \text{ см}^{-1}.$$

Измерения константы  $\eta$  для иона  $\text{Mn}^{2+}$  методами электронного магнитного [46] и акустического [47] резонансов дают величину  $\eta \approx \approx 10^{-16} \text{ эрг}$ . Этому значению  $\eta$  соответствуют коэффициенты поглощения  $\sigma \sim 10^{-2} T^{-1} \text{ см}$ , что на несколько порядков выше, чем  $\sigma$  в ионных кристаллах. Этот же механизм в ферромагнитных доменах, согласно оценкам Буишвили [43], дает сходные значения  $\sigma$ .

Если ферро- или антиферромагнетик не является однодоменным, то рассмотренные механизмы поглощения звука относятся к ядрам, лежащим внутри доменов. Ядра, расположенные в стенках Блоха, находятся в других физических условиях, и естественно ожидать, что они будут поглощать звук посредством других механизмов. В пользу этой точки зрения говорит, в частности, тот факт, что свойства ЯМР поглощения в стенках Блоха существенно отличаются от свойств ЯМР поглощения внутри доменов.

С этим результатом впервые столкнулись Портис и Госард [48] при наблюдении ЯМР в ферромагнитном кобальте. Оказалось, что характер поглощения таков, будто на ядра действует переменное поле резонансной частоты, амплитуда которого в тысячи раз превышает амплитуду внешнего радиочастотного поля. Это объясняется тем, что внешнее переменное поле возбуждает вынужденные колебания доменных стенок, вследствие чего в пограничном слое возникает дополнительное магнитное поле, которое, согласно оценкам [48], в 1000 раз превышает вынуждающее поле. Этот вывод прекрасно подтвердили контрольные эксперименты: при приложении достаточно большого постоянного магнитного поля, в котором ферромагнетик становится однодоменным, интенсивность поглощения резко падает [48].

Вынужденные колебания доменной стенки могут быть возбуждены не только переменным магнитным полем, но и ультразвуком [49]. Эти вынужденные колебания также создают на ядрах переменное магнитное поле акустической частоты, поглощение которого приводит к уменьшению энергии акустических колебаний, т. е. к ЯАР [50].

Расчеты Буишвили [50] показали, что поглощение в доменных стенках сильно зависит от поляризации и направления распространения звука относительно стенки и что коэффициент поглощения звука на одно ядро в доменной стенке на два порядка больше, чем внутри домена. Следовательно, в том случае, когда количество ядер в доменах на порядок превышает их число в доменной стенке, интенсивность поглощения в однодоменных образцах будет на порядок меньше.

Несмотря на то, что теория в современном виде дает довольно значительные величины вероятностей индуцированных звуком спиновых переходов в магнитно-упорядоченных средах, до настоящего времени имеется только одно сообщение американской группы исследователей [51] о наблюдении ЯАР поглощения на ядрах  $F^{19}$  в антиферромагнитном монокристалле  $KMnF_2$ .

Образец в данном опыте представлял однодомённую систему. В сильном внешнем магнитном поле он несколько раз проходил через точку антиферромагнитного перехода ( $88^\circ K$ ) посредством циклического изменения температуры. После этого образец был охлажден до температуры жидкого гелия ( $4,2^\circ K$ ), при которой проводился эксперимент.

Вследствие большой ширины линии ЯМР фтора обычная импульсная методика для изучения акустического насыщения не могла быть использована. Поэтому эксперимент ставился следующим образом. В образец, находящийся во внешнем магнитном поле  $H_0 = 2,39$  кс, вводились акустические колебания на частоте Лармора ( $\nu_a = 25,33$  Мгц) ядер  $F^{19}$  в течение 3 сек. При этом образец находился в переменном магнитном поле частоты  $\nu = 25,73$  Мгц, создаваемом катушкой ЯМР спектрометра. Спустя 10 мсек после выключения акустического насыщения (это время было значительно короче времени продольной релаксации ядер  $F^{19}$  —  $T_1 = 56$  мсек) постоянное магнитное поле изменялось таким образом, чтобы резонансная частота ядер  $F^{19}$  проходила через 25,73 Мгц — частоту ЯМР спектрометра. Разница между этой частотой и частотой акустического насыщения была необходима, чтобы избежать насыщения ядерных спиновых уровней переменным полем ЯМР спектрометра.

В момент резонанса происходит изменение в режиме работы генератора ЯМР спектрометра, что и фиксируется осциллографом. Осциллограмма этого процесса отчетливо свидетельствует о влиянии акустического насыщения на ядра  $F^{19}$  при сравнительно незначительной амплитуде высокочастотного напряжения, возбуждающего кварц. Последнее означает, что коэффициент ЯАР поглощения в этом случае должен быть достаточно высок.

В качестве вероятного механизма передачи энергии в работе [51] называется модуляция магнитного взаимодействия ядер с электронными спинами ионов  $Mn^{2+}$  (32.2). Однако оценка вероятностей перехода, так же как и сопоставление с теорией ЯАР поглощения через магнитострикцию [44], в работе [51] не проводилась.

Приведенные теоретические значения коэффициентов ЯАР поглощения значительно превосходят коэффициенты ЯАР поглощения в ионных кристаллах, так как до сих пор обнаружить эффект удалось только в одном случае [51], то можно предполагать, что в теоретических моделях не учтены какие-то обстоятельства, затрудняющие наблюдения эффекта. Одним из наиболее вероятных процессов — спин-спиновая и спин-решеточная релаксации элект-

ронной подсистемы, которые совершенно игнорировались в обсуждавшихся расчетах. Между тем в § 22 было показано, что эти процессы могут на несколько порядков ушить линию ЯАР и, следовательно, уменьшить коэффициент ЯАР поглощения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. G. Proctor, W. H. Tantilla. Phys. Rev., 98, 1855, 1955.
2. W. G. Proctor, W. H. Robinson. Phys. Rev., 104, 1344, 1956.
3. O. Krans, W. H. Tantilla. Phys. Rev., 109, 1052, 1958.
4. D. A. Jennings, W. H. Tantilla, O. Krans. Phys. Rev., 109, 1059, 1958.
5. E. F. Taylor, N. Blombergen. Phys. Rev., 113, 431, 1959.
6. R. M. Sternheimer, W. H. Foley, Phys. Rev., 102, 731, 1956.
7. K. Iosida, T. Moriya. J. Phys. Soc. Japan, 11, 33, 1956.
8. A. H. Silver. Phys. Chem. Solids., 23, 273, 1962.
9. С. Б. Григорьев, Л. Г. Меркулов, А. М. Сазонов. ФТТ, 9, 2670, 1967.
10. V. Hovi, M. Punkkinen. Ann. Acad. Sci. Fenn., A. VI, N 202, 1966.
11. V. Hovi, M. Luukkala, M. Punkkinen. Phys. Lett., 10, 21, 1964. Ann. Acad. Sci. Fenn., A VI, N 140, 1964.
12. А. М. Сазонов, С. Б. Григорьев. ФТТ, 7, 1389, 1965.
13. Ю. В. Владимирцев, В. А. Голенищев-Кутузов, Н. А. Шамуков, И. С. Аверьянов, 9, 2426, 1967.
14. Ю. В. Владимирцев, В. А. Голенищев-Кутузов, Н. А. Шамуков. Литовский физ. журн. (в печати).
15. R. G. Shulman, B. J. Wyluda, P. W. Anderson. Phys. Rev., 107, 953, 1957.
16. Ю. В. Владимирцев, В. А. Голенищев-Кутузов, Н. А. Шамуков. Материалы научной конференции КФТИ АН СССР, Казань 1967.
17. M. Menes, D. I. Bolef. Phys. Rev., 109, 218, 1958.
18. D. I. Bolef, M. Menes. Phys. Rev., 114, 1441, 1959.
19. Д. И. Болеф, Д. де-Клерк. Приборы для научных исследований, 33, № 6, 38, 1962.
20. D. I. Bolef, I. de Klerk. IEEE Trans. on Ultrasonics Enging VUE-10, 19, 1963.
21. D. I. Bolef. Science, 136, 359, 1962.
22. D. I. Bolef. Physical Acoustics, v. 4, W.-P. Manson (Ed.). N. Y., Acad. Press Inc., 1965.
23. В. А. Шутилов. Акуст. журн. 8, 383, 1962.
24. D. I. Barness. Nature, N 4903, 253, 1963.
25. E. H. Gregori, H. E. Bommel. Phys. Rev. Lett., 15, 404, 1965.
26. В. В. Леманов. ЖЭТФ, 40, 775, 1961.
27. В. Л. Богданов, В. В. Леманов. ФТТ, 9, 469, 1967; 9, 289, 1967.
28. G. Benedeck, N. Blombergen, T. Kushida. Bull. Amer. Phys. Soc., Series II, 1, 1956, 11; Phys. Rev., 104, 1364, 1956.
29. D. Dautreppe, B. Dreyfus. Compt. Rend., 242, 766, 1956.
30. G. B. Benedeck. Magnetic Resonance at High Pressure. N. Y., Interscience Publ., 1963.
31. M. H. Cohen, F. Reif. Solid State Physics, v. 5, N. Y., Acad. Press, 1957, p. 322.
32. E. G. Wikner, T. P. Das. Phys. Rev., 109, 360, 1958.
33. А. Р. Кессель. ЖЭТФ, 36, 1451, 1959.

34. K. Iosida, T. Moriya. J. Phys. Soc. Japan., 11, 33, 1956.
35. I. Kondo, I. Jamashita. J. Phys. Chem. Solids, 10, 245, 1959.
36. E. G. Wikner, W. E. Blumberg, E. L. Hahn. Phys. Rev., 118, 631, 1960.
37. M. Menes, D. I. Bolef. J. Phys. Chem. Solids, 19, 79, 1961.
38. E. Brun, H. Mahon. Helv. phys. acta, 39, 203, 1966.
39. Ю. В. Владимирцев, В. А. Голенищев-Кутузов, У. Х. Копвиллем. ФТТ, 9, 361, 1967.
40. В. А. Шутилов, Г. Л. Антокольский. ФТТ, 9, 1231, 1967.
41. N. Laurence, E. C. Meirvine, I. Lambie. J. Phys. Chem. Solids, 23, 512, 1962.
42. Ю. В. Владимирцев, В. А. Голенищев-Кутузов. ПТЭ, 4, 125, 1967.
43. Л. Л. Буишвили, Н. П. Гиоргадзе. ФТТ, 7, 769, 1965.
44. S. D. Silverstein. Phys. Rev., 132, 997, 1963.
45. Ш. Ф. Муртазин. ФТТ, 8, 1847, 1966.
46. G. W. Watkins, E. Feher. Bull. Amer. Phys. Soc., 7, 29, 1962.
47. N. S. Shiren. Magnetic and electric Resonance and Relaxation, Proc. Coll. Ampere, Eindhoven, July, 1962, p. 114.
49. I. M. Binter. Phys. Rev., 124, 452, 1961.
50. Л. Л. Буишвили. ФТТ, 4, 1367, 1962; 5, 1027, 1963; 6, 1619, 1964; Л. Л. Буишвили, Н. П. Гиоргадзе, Г. А. Харадзе. ФТТ, 7, 3662, 1965.
51. A. B. Denison, L. W. James, I. D. Currin, W. H. Tanttilla, R. I. Mahler. Phys. Rev. Lett., 12, 244, 1964.
52. A. Abragam, W. G. Proctor. C. r. Acad. Sci., 246, 1258, 1958.
53. A. Haning, M. Mendel, M. L. Stitch, C. H. Townes. Phys. Rev., 96, 269, 1954.



## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ЯАР ДЛЯ ФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

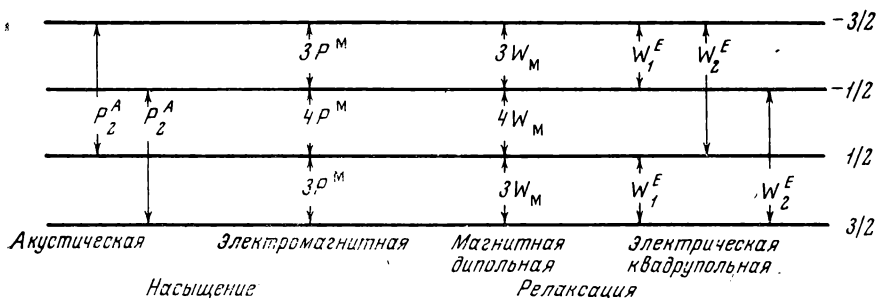
В предшествующей главе излагались результаты исследования средствами ЯАР спин-фононного взаимодействия ядер в твердых телах. В этой главе будут описаны некоторые применения экспериментальных методов ЯАР для получения ряда общих физических результатов. Речь пойдет об обосновании понятия «спиновая температура» (§ 33), об исследовании фонон-фононных взаимодействий в твердых телах (§ 34), о поисках ядерных гексадекапольных моментов (§ 35) и о свойствах ЯАР поглощения в образцах с динамически поляризованными ядрами (§ 36).

### § 33. Подтверждение существования «спиновой температуры» в опытах по акустическому насыщению

Одно из наиболее убедительных подтверждений физического смысла концепции «спиновая температура» было продемонстрировано Абрагамом и Проктором [1] средствами ЯАР насыщения. Они воспользовались способностью ультразвука возбуждать переходы  $\Delta m = \pm 2$  между уровнями магнитного резонанса и таким образом нарушать больцмановское распределение ядер по спиновым уровням энергии.

Для пояснения опыта Абрагама и Проктора произведем расчет насыщения ядерной спин-системы ультразвуком, вызывающим  $\Delta m = \pm 2$  переходы, и резонансным электромагнитным полем без привлечения концепции спиновой температуры. Ограничимся рассмотрением конкретного спина. На рис. 27 изображены четыре уровня энергии спина  $\frac{3}{2}$  в постоянном магнитном поле и указаны относительные величины вероятностей индуцированных и релаксационных переходов между спиновыми уровнями.

Подставим в уравнение баланса (9.1) обозначенные на рис. 27 вероятности спин-решеточной релаксации и учтем при этом соот-



Р и с. 27. Относительные величины вероятностей переходов между уровнями магнитного резонанса спина  $3/2$

$\rho_2^A$  и  $\rho^M$  — индуцированные звуком и переменным магнитным полем вероятности переходов;  $W_M$ ,  $W_1^E$  и  $W_2^E$  — вероятности спин-релаксационных переходов соответственно для магнитного дипольного и электрического квадрупольного (переходы  $\Delta m = \pm 1$  и  $\Delta m = \pm 2$ ) механизмов связи спинов с решеткой

ношение (9.2), в котором будем оставлять только линейные по  $\Delta_{mn}$  члены:  $e^{\Delta_{mn}} = 1 + \Delta_{mn}$ . Полученные таким образом уравнения для  $N_m$  умножим на  $m$  ( $= \pm 3/2$  и  $\pm 1/2$ ) и просуммируем, в результате чего получим уравнение

$$\frac{d\langle \hat{I}_z \rangle}{dt} = -\frac{\langle \hat{I}_z \rangle - \hat{I}_0}{\tau_1} - \frac{\langle \hat{z} \rangle}{\tau_2}, \quad (33.1)$$

$$1/\tau_1 = 2W_M + \frac{2}{3}(W_1^E + 4W_2^E), \quad \frac{1}{\tau_2} = \frac{2}{5}(W_1^E - W_2^E),$$

где  $\hat{I}_0 = \frac{5N\hbar\omega_0}{4kT}$  — «равновесное» значение  $I_z$ , а  $\hat{z} = N_{3/2} - 3N_{1/2} + 3N_{-1/2} - N_{-3/2} = (2/3)\hat{I}_z[5\hat{I}_z^2 - 3\hat{I}(\hat{I} + 1) + 1]$  — диагональный оператор,<sup>3</sup> матричные элементы которого равны

$$\langle \chi_{\pm 3/2} | \hat{z} | \chi_{\pm 3/2} \rangle = \pm 1 \text{ и } \langle \chi_{\pm 1/2} | \hat{z} | \chi_{\pm 1/2} \rangle = \mp 3. \quad \text{§}$$

Уравнение (33.1) содержит две неизвестные функции и, следовательно, недоопределено. Его нужно дополнить уравнением для  $\hat{z}$ , для чего из уравнений, определяющих  $dN_m/dt$ , нужно составить комбинацию, соответствующую  $d\hat{z}/dt$ :

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{z} \rangle = \frac{d}{dt} \langle N_{3/2} - 3N_{1/2} + 3N_{-1/2} - N_{-3/2} \rangle = -\frac{\langle \hat{z} \rangle}{\tau_4} - \frac{\langle \hat{I}_z \rangle - \hat{I}_0}{\tau_3},$$

$$\frac{1}{\tau_3} = \frac{8}{5}(W_1^E + 2W_2^E), \quad \frac{1}{\tau_4} = 12W_M + \frac{4}{5}(2W_1^E - W_2^E). \quad (33.2)$$

Совместное решение уравнений (33.1) и (33.2) показывает, что в данном случае спин-система имеет, вообще говоря, два времени

спин-решеточной релаксации:  $T_1'$  и  $T_2''$ , которые являются корнями характеристического уравнения

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)^2 - \frac{1}{T_1} \left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_4}\right) + \frac{1}{\tau_1 \tau_4} - \frac{1}{\tau_2 \tau_3} = 0. \quad (33.3)$$

Иными словами, процесс возвращения  $\langle \hat{I}_z \rangle$  (а также  $\langle \hat{z} \rangle$ ) к своим равновесным значениям характеризуется двумя экспонентами:  $\exp \langle -t/T_1' \rangle$  и  $\exp \{ -t/T_1'' \}$ . Полезно отметить, что, когда спин-решеточная релаксация определяется только магнитными дипольными взаимодействиями ( $W_1^E = W_2^E = 0$ ), существует только одно время спин-решеточной релаксации  $T_1 = (2W_m)^{-1}$ . Когда релаксация определяется электрическими квадрупольными взаимодействиями ( $W_m = 0$ ), уравнение (33.3) дает два времени релаксации:

$$\frac{1}{T_1'} = 2W_1^E \quad \text{и} \quad \frac{1}{T_2''} = \frac{4W_2^E}{5}.$$

Если при составлении уравнений баланса наряду с релаксационными вероятностями принять во внимание вероятности индуцированных звуком ( $P_2^A$ ,  $\Delta m = \pm 2$ ) и переменным магнитным полем ( $P_m$ ) переходов, обозначенные на рис. 27, то вместо (33.1) и (33.2) приходим к следующей системе уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \hat{I}_z \rangle}{dt} &= - \left( 2P_m + \frac{8}{5} P_2^A \right) \langle \hat{I}_z \rangle + \frac{2}{5} P_2^A \langle \hat{z} \rangle - \frac{\langle \hat{I}_z \rangle - I_0}{\tau_1} - \frac{\langle \hat{z} \rangle}{\tau_2}, \\ \frac{d\langle \hat{z} \rangle}{dt} &= - \left( 12P_m + \frac{2}{5} P_2^A \right) \langle \hat{z} \rangle + \frac{8}{5} P_2^A \langle \hat{I}_z \rangle + \frac{\langle \hat{I}_z \rangle - I_0}{\tau_3} - \frac{\langle \hat{z} \rangle}{\tau_4}. \end{aligned} \quad (33.4)$$

Решение системы (33.4) для стационарного акустического насыщения ( $P_m = 0$ ) дает следующие результаты:

$$\frac{\langle \hat{I}_z \rangle}{I_0} = \frac{3 + P_2^A T_1/5}{3 + 5P_2^A T_1}, \quad \frac{1}{T_1} = 2W_m, \quad (33.5)$$

если спин-решеточная релаксация определяется магнитными дипольными взаимодействиями ядер и

$$\frac{\langle \hat{I}_z \rangle}{I_0} = \frac{W_2^E + P_2^A/5}{W_2^E + P_2^A}, \quad (33.6)$$

если релаксация обусловлена электрическими квадрупольными взаимодействиями. Выражения (33.5) и (33.6) показывают, что индуцированные акустические переходы  $\Delta m = \mp 2$  не могут привести к полному насыщению спин-системы. При неограниченном возрастании интенсивности звука отношение  $\langle \hat{I}_z \rangle / I_0$  стремится к пре-

дельному значению  $1/25$  при магнитной дипольной релаксации и к значению  $1/5$  при электрической квадрупольной релаксации. Можно показать, что при совместном действии обоих механизмов релаксации предельное значение отношения  $\langle \hat{I}_z \rangle / I_0$  лежит между  $1/25$  и  $1/5$ .

Легко убедиться, что переменное магнитное поле может насытить спин-систему полностью независимо от механизма релаксации. Экспериментальная проверка соотношений (33.5) и (33.6), проведенная в работе [1], показала, что они неверны, а процесс акустического насыщения описывается выражением (9.14), полученным в предположении существования спиновой температуры. Это демонстрируется изображенной на рис. 14 зависимостью отношения  $\langle \hat{I}_z \rangle / \langle I_0 \rangle$  для ядер  $\text{Na}^{23}$  и  $\text{Cl}^{35}$  в монокристалле  $\text{NaCl}$  от напряжения  $V$ , подаваемого на кварцевый преобразователь (на удвоенной частоте Лармора). Как свидетельствует рис. 14, индуцированные звуком переходы  $\Delta m = \pm 2$  полностью насыщают спин-систему ядер  $\text{Cl}^{35}$  и  $\text{Na}^{23}$  в монокристалле  $\text{NaCl}$ . Последующие исследования акустического насыщения на других веществах подтвердили эту точку зрения.

Может возникнуть возражение, что при магнитной дипольной релаксации предельное значение  $\langle \hat{I}_z \rangle / I_0$  достаточно мало ( $1/25$ ) и поэтому трудно отличимо от полного насыщения. Выяснить этот вопрос можно при помощи опыта, основанного на следующих рассуждениях.

Пусть на образец в момент времени  $t = t_0$  начинает действовать ультразвуковое насыщение высокой интенсивности, такое, что вероятность акустического перехода  $P_2^A$  значительно превосходит вероятности спин-решеточной релаксации:  $P_2^A \gg 1/T_1$ . Тогда в спин-системе в течение времени  $\sim 1/P_2^A$  установится намагниченность  $M_z = M_0/5$ , соответствующая акустическому насыщению в отсутствие релаксационных процессов<sup>1</sup>. Дальнейшее насыщение

<sup>1</sup> Действительно, при температурном равновесии с решеткой заселенности спиновых уровней равны

$$N_{\pm 3/2}^p = \frac{N}{4} \left( 1 \pm \frac{3\Delta}{2} \right) \text{ и } N_{\pm 1/2}^p = \frac{N}{4} \left( 1 \pm \frac{\Delta}{2} \right),$$

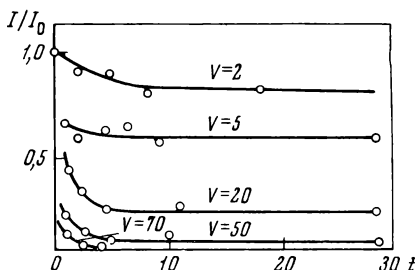
где  $\Delta = \hbar \omega_0 / kT$ . Если насыщение достигнуто посредством переходов  $\Delta m = \pm 2$  в отсутствие релаксации, то

$$\begin{aligned} N_{3/2} &= N_{1/2} = \frac{1}{2} (N_{3/2}^p + N_{-1/2}^p) = \frac{N}{4} \left( 1 + \frac{\Delta}{2} \right), \quad N_{3/2}^p = N_{1/2}^p = \\ &= \frac{1}{2} (N_{-3/2}^p + N_{1/2}^p) = \frac{N}{4} \left( 1 - \frac{\Delta}{2} \right). \end{aligned}$$

Отсюда находим  $\langle \hat{I}_z \rangle = \sum_m m N_m = N\Delta/4 = I_0/5$ .

Р и с . 28. Процесс установления стационарного насыщения на уровнях магнитного резонанса ядер  $\text{Na}^2$  в монокристалле  $\text{NaCl}$  как функция времени, отсчитываемого от начала акустического насыщения на удвоенной частоте Лармора [1]

$V$  — амплитуда высокочастотного напряжения, подаваемого на акустический вибратор.



Должно проходить со скоростью  $\sim 1/T_1$ , так что при большой интенсивности звука процесс установления стационарного насыщения должен определяться двумя характеристическими временами:  $\tau_A \sim 1/P_2^A$  и  $\tau_p \sim T_1$ , сильно отличающимися друг от друга. Приведенные Абрагамом и Проктором [1] графики процесса установления равновесного насыщения (рис. 28) соответствуют переходному процессу с одним характеристическим временем, что свидетельствует в пользу концепции спиновой температуры.

Закончим обсуждение этого вопроса установлением условий, при которых система уравнений (33.4) переходит в уравнение типа (9.13), выведенное в предположении существования спиновой температуры. Прежде всего следует отметить, что при магнитной дипольной релаксации ( $1/\tau_2 = 0$ ) и электромагнитном насыщении ( $P_2^A = 0$ ) первое уравнение системы (33.4) не содержит  $\langle \hat{z} \rangle$  и переходит в уравнение типа (9.13) (без учета спин-спиновых взаимодействий!). Это означает, что при изменениях заселенностей спиновых уровней, производимых как электромагнитным полем, так и магнитными релаксационными процессами, не нарушается больцмановское распределение, т. е. в этом процессе существует спиновая температура.

Аналогичный переход от (33.4) к (9.13) может быть совершен как для акустического насыщения, так и для электрической квадратупольной релаксации, если предположить, что на уровнях магнитного резонанса спин-спиновые взаимодействия постоянно поддерживают спиновую температуру  $T_s$  и что спиновая температура высока по сравнению с расстоянием между уровнями:  $kT_s \gg \hbar\omega_0$ . Действительно, в этом случае среднее значение оператора  $\hat{z}$  с точностью до низшей исчезающей степени малого параметра  $\Delta_s = \hbar\omega_0/kT_s$  равно  $\langle \hat{z} \rangle = (N/4) \cdot \Delta_s^3$ . Поэтому при сохранении в уравнении (33.4) только линейных по  $\Delta_s$  и  $\Delta$  членов средним значением  $\langle \hat{z} \rangle$  можно пренебречь, и уравнение (33.4) становится частным случаем (9.13). Для установления этого тождества достаточно отметить, что для спина  $3/2$ , по определению,  $P^M = 3P_M$ .

### § 34. Исследование фонон-фононных взаимодействий в твердых телах

До сих пор обсуждались результаты возбуждения спин-систем акустическими колебаниями резонансной частоты. Малер, Махон, Миллер и Тантилла [2] наблюдали спиновые переходы, индуцированные совместным действием двух акустических мод, разность частот которых соответствовала удвоенной частоте Лармора.

Эксперимент ставился на ядрах  $\text{As}^{75}$  ( $I = 3/2$ ) в монокристалле арсенида галлия, который имел приблизительно кубическую форму ( $L \sim 1,2$  см). Два кварцевых преобразователя  $X$ -среза, работавших на основных частотах 10 и 25 МГц, были присоединены к противоположным (110) граням кристалла. Образец вместе с вибраторами был помещен в катушку импульсного ядерного спектрометра, работающего на частоте 7,5 МГц. Вся эта система находилась в постоянном магнитном поле  $H_0 = 10,287$  кГс, ориентированном вдоль направления [100], перпендикулярного направлению распространения звука. Опыт ставился при температуре жидкого азота, при которой ядра  $\text{As}^{75}$  имеют длительное время спин-решеточной релаксации — 5 сек.

Измерения проводились методом импульсного акустического насыщения. Степень акустического насыщения определялась по величине сигнала ядерной индукции, следующей за 90-градусным электромагнитным импульсом на частоте 7,5 МГц.

Обнаруженное в работе [2] уменьшение сигнала свободной прецессии ядер  $\text{As}^{75}$  при действии на образец одновременно двух акустических частот (25 и 10 МГц) описывается выражением

$$\frac{\langle \hat{I}_z \rangle}{I_0} = [1 + \text{const } V_{25}^2 V_{10}^2]^{-1},$$

где  $V_{25}$  и  $V_{10}$  — амплитуды напряжений частот 25 и 10 МГц, приложенных к кварцевым вибраторам.

Измерения показали, что ширина линии в этом случае совпадает с шириной линии прямого возбуждения акустических переходов  $\Delta m = \pm 2$  на частоте 15 МГц (и равна около 3 Гс).

Можно указать по крайней мере четыре причины, вызывающие насыщение спиновых уровней в этом случае. Первой является насыщение переменным электромагнитным полем на частоте 7,5 МГц. Эта возможность отпадает сразу по нескольким причинам: питающее акустические вибраторы радиочастотное напряжение подается на других частотах, 90-градусные электромагнитные импульсы возбуждаются от импульсного генератора (проводились и другие специальные проверки).

Для пояснения следующих двух возможных причин акустического насыщения выпишем феноменологическое выражение для оператора спин-фононной связи с точностью до второго порядка

по деформациям:

$$\hat{\mathcal{H}}_Q^t = \mathcal{A} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} S_{\alpha\beta\gamma\delta} \hat{I}_\alpha \hat{I}_\beta [E_{\gamma\delta}^{10} + E_{\gamma\delta}^{25}] + \mathcal{A} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta\lambda\mu} G_{\alpha\beta\gamma\delta\lambda\mu} \hat{I}_\alpha \hat{I}_\beta [E_{\gamma\delta}^{10} E_{\lambda\mu}^{10} + E_{\gamma\delta}^{10} E_{\lambda\mu}^{25} + E_{\gamma\delta}^{25} E_{\lambda\mu}^{10} + E_{\gamma\delta}^{25} E_{\lambda\mu}^{25}], \quad (34.1)$$

где по аналогии с (5.1) введен тензор  $G_{\alpha\beta\gamma\delta\lambda\mu}$ , а  $E^{(10)}$  и  $E^{(25)}$  — тензоры деформаций, производимых акустическими колебаниями на частотах 10 и 25  $M\text{гц}$ .

В качестве второго канала передачи акустической энергии спин-системе могут служить процессы второго порядка по оператору  $\hat{\mathcal{H}}_1^t = \mathcal{A} \sum S_{\alpha\beta\gamma\delta} \hat{I}_\alpha \hat{I}_\beta E_{\gamma\delta}$ . Вероятность перехода между уровнями  $E_m$  и  $E_{m+2}$  под влиянием такого процесса пропорциональна квадрату матричного элемента

$$\langle E_m | \hat{\mathcal{H}}_{\text{эфф}} | E_{m-2} \rangle = \sum_k \frac{\langle E_m | \hat{\mathcal{H}}_1^t | E_k \rangle \langle E_k | \hat{\mathcal{H}}_1^t | E_{m-2} \rangle}{E_k - E_m} \quad (34.2)$$

и, следовательно, составляет  $(S_{\alpha\beta\gamma\delta E_0} / \hbar \omega_0)^2 \ll 10^{-7}$  от вероятности прямого акустического насыщения на частоте 15  $M\text{гц}$  при одинаковых амплитудах деформации ( $E_0 \sim 10^{-6}$ ). Индуцированные переходы с такими вероятностями не могут вызвать насыщения.

Третий канал насыщения может осуществляться через взаимодействие с 10- и 25-мегагерцевыми фононами посредством рамановских процессов, при которых поглощается фотон частоты 25  $M\text{гц}$ , ядро переходит с уровня  $E_m$  на  $E_{m-2}$  и одновременно излучает фотон частоты 10  $M\text{гц}$ . Эти процессы описываются следующими членами гамильтониана (34.1)

$$\mathcal{A} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\mu} G_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\mu} \hat{I}_\alpha \hat{I}_\beta [E_{\gamma\delta}^{10} E_{\epsilon\mu}^{25} + E_{\gamma\delta}^{25} E_{\epsilon\mu}^{10}].$$

И наконец, четвертой причиной насыщения могут быть акустические колебания частоты 15  $M\text{гц}$ , которые возникают в кристалле под влиянием колебаний на частотах 10 и 25  $M\text{гц}$  за счет ангармоничности колебаний кристаллической решетки [3]. Грубо говоря, под влиянием ангармоничности фононы частоты 25  $M\text{гц}$  в присутствии фононов частоты 10  $M\text{гц}$  «распадаются» на фононы с частотой 10 и 15  $M\text{гц}$ . Возникшие таким образом фононы частоты 15  $M\text{гц}$  посредством прямых процессов (через взаимодействие

$\mathcal{A} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} S_{\alpha\beta\gamma\delta} \hat{I}_\alpha \hat{I}_\beta E_{\gamma\delta}^{15}$ ) вызывают акустическое насыщение.

Сравнить при помощи численных оценок два последних механизма весьма затруднительно. Поэтому в работе [2] было предпринято дополнительное исследование, позволившее сделать выбор. Оно состояло в следующем. В образец на этот раз вводили две акус-

тические частоты: 15 и 25 *Мгц*. Звук 15 *Мгц* вызывал частичное насыщение, после чего возбуждались колебания 25 *Мгц*, которые увеличивали насыщение. При этом дополнительное насыщение не зависело от частоты напряжения, приложенного к 25-мегагерцевому вибратору. Эти факты не могут быть объяснены рамановским механизмом и легко объясняются ангармоничностью. Действительно, под влиянием звука 15 *Мгц* фононы другой частоты  $\nu' > 15 \text{ Мгц}$  ( $\nu' = 25 \text{ Мгц}$  и т. д.) частично «распадаются» на фононы  $\nu'' = \nu' - 15 \text{ Мгц}$  и 15 *Мгц*. Последние и вызывают дополнительное насыщение. Увеличение насыщения в этом случае, следовательно, может быть только при  $\nu' > 15 \text{ Мгц}$ . Этот факт также был эмпирически подтвержден отсутствием дополнительного насыщения при возбуждении в кристалле колебаний на частоте 14 *Мгц* вместо 25 *Мгц*. Наконец, в пользу механизма ангармоничности говорит тот факт, что ширина линии ЯАР при двухчастотном насыщении совпадает с шириной линии обычного ЯАР поглощения на частоте 15 *Мгц* за счет прямых процессов. При одновременном участии в поглощении двух фононов (процесс Рамана) ширина линии, вероятнее всего, должна измениться.

Таким образом, в работе [2] доказано, что за счет ангармоничности в кристаллах создается значительное количество фононов с частотой, равной разности частот двух возбуждающих кристалл акустических колебаний.

### § 35. Поиски ядерных гексадекапольных переходов между спиновыми уровнями

Важнейшими приложениями ядерного магнитного и квадрупольного резонансов являются измерение таких характеристик ядра, как гиромагнитное отношение, спиновый и квадрупольный моменты. Ядра со спином  $I > 1$  могут иметь высшие мультипольные моменты, измерение которых также представляет большой интерес для ядерной физики.

В работе [4] была предпринята попытка обнаружить индуцированные ультразвуком спиновые переходы, обусловленные ядерным гексадекапольным моментом. Изложению этой работы уместно предпослать обсуждение свойств ядерного гексадекапольного взаимодействия.

Электрическим гексадекапольным моментом  $K_4$ , который является мультипольным моментом четвертого порядка, могут обладать ядра со спином  $I > 3/2$ . Энергия его взаимодействия с окружающими зарядами должна быть значительно меньше энергии магнитного дипольного и электрического квадрупольного взаимодействий с окружением. Выражение для энергии взаимодействия гексадекапольного момента с электрическим полем  $E$  ок-



ружающих ядро зарядов получено в работе [5]:

$$\hat{\mathcal{H}}_k = \sum_{n=-4}^4 \hat{K}_4^n E_4^{-n} = \sum_{n=-4}^4 \mathcal{H}_{K_4}^n. \quad (35.1)$$

Компоненты оператора гексадекапольного момента имеют вид

$$\begin{aligned} \hat{K}_4^0 &= B [35 \hat{I}_z^4 - 30 \hat{I}^2 \hat{I}_z^2 + 25 \hat{I}_z^2 - 6 \hat{I}^2 + 3 \hat{I}^4], \\ \hat{K}_4^{\pm 1} &= B \sqrt{5} [(7 \hat{I}_z^3 - 3 \hat{I}^2 \hat{I}_z - \hat{I}_z) \hat{I}_{\pm} + \hat{I}_{\pm} (7 \hat{I}_z^3 - 3 \hat{I}^2 \hat{I}_z - \hat{I}_z)], \\ \hat{K}_4^{\pm 2} &= B \sqrt{\frac{5}{2}} [(7 \hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 - 5) \hat{I}_{\pm}^2 + \hat{I}_{\pm}^2 (7 \hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 - 5)], \\ \hat{K}_4^{\pm 3} &= B \sqrt{35} [\hat{I}_z \hat{I}_{\pm}^3 + \hat{I}_{\pm}^3 \hat{I}_z], \\ \hat{K}_4^{\pm 4} &= B \frac{\sqrt{70}}{2} \hat{I}_{\pm}^4, \end{aligned} \quad (35.2)$$

где  $B = eK_4 [16I(I-1)(2I-1)(2I-3)]^{-1}$ ,  $\hat{I}^2 = I(I+1)$

Величина гексадекапольного моменты  $K_4$  определяется соотношением

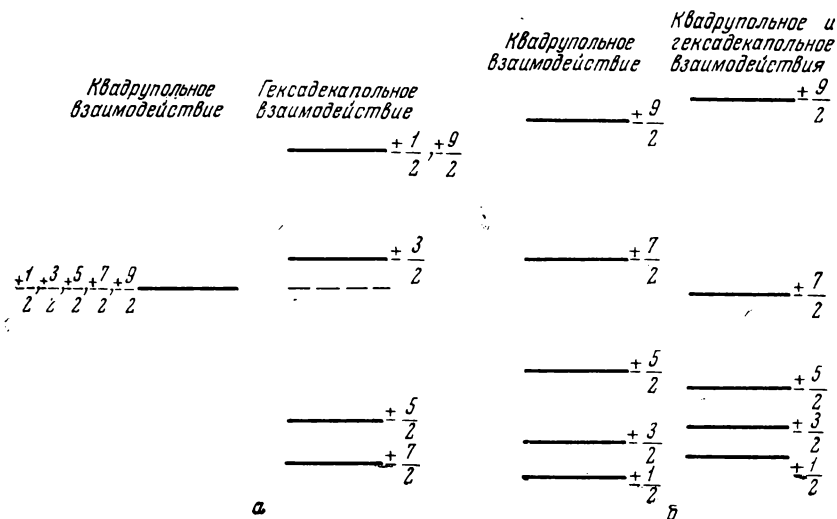
$$K_4 = \langle \Psi_{I,1}(r_{\text{я}}) | 35z_{\text{я}}^2 - 30r_{\text{я}}^2 z_{\text{я}}^2 + 3r_{\text{я}}^4 | \Psi_{I,1}(r_{\text{я}}) \rangle$$

где  $\Psi_{I,1}(r_{\text{я}})$  — собственная функция ядра в состоянии со спином, равным  $I$ , и его проекцией на ось  $z$   $I_z = 1$ .

Параметры  $E_4^m$  выражаются следующим образом через четвертые производные  $\left( V_{xyzx} = \frac{\partial^4 V}{\partial^2 x \partial y \partial z} \right.$  и т. д.) потенциала  $V$ :

$$\begin{aligned} E_4^0 &= 1/2 [V_{zzzz}]_0, \\ E_4^{\pm 1} &= \frac{\sqrt{5}}{15} [V_{zzzx} \pm iV_{zzzy}]_0, \\ E_4^{\pm 2} &= \frac{\sqrt{10}}{60} [V_{zzxx} - V_{yyyy} \pm i2V_{zzxy}]_0, \\ E_4^{\pm 3} &= \frac{\sqrt{35}}{105} [V_{zxxx} \pm iV_{zyyy} - 3(V_{zxyy} \pm iV_{zxxy})]_0, \\ E_4^{\pm 4} &= \frac{\sqrt{70}}{35 \cdot 48} [V_{xxxx} + V_{yyyy} - 6V_{xxyy} \pm 4i(V_{xxxy} - V_{xyyy})]_0 \end{aligned} \quad (35.3)$$

[...]₀ означает, что производные потенциала берутся на ядре). Взаимодействие гексадекапольного момента со статическим полем кристаллической решетки в принципе может привести к смещению спиновых уровней. На рис. 29, а изображены четыре уровня энергии, обусловленные гексадекапольным взаимодействием ядер с кубической решеткой. Таким образом, в отличие от квадрупольного



Р и с. 29. Влияние электрического гексадекапольного взаимодействия на положение уровней энергии спина  $^{1/2}$ :

а — в электрическом поле кубической решетки; б — в электрическом поле осевой симметрии

момента ядер, не взаимодействующего с кубической решеткой и поэтому не меняющего энергию спиновых уровней, гексадекапольное взаимодействие частично снимает спиновое вырождение.

Из-за слабости гексадекапольного взаимодействия обнаружить создаваемый им спектр в кубическом кристалле не представляется возможным. Однако производимые взаимодействием (35.1) смещения уровней энергии чисто квадрупольного спектра (рис. 29, б) были найдены на ядрах  $\text{Sb}^{121}$  и  $\text{Sb}^{123}$  в некубической решетке [5].

Энергия (35.1) производит также смещение уровней энергии магнитного резонанса  $E_m = +\hbar\omega_0 m$ . В кубической решетке отличны от нуля только три одинаковых члена  $V_{iii} = a$  и 18 одинаковых членов  $V_{jji} = \epsilon$ , причем для потенциала, удовлетворяющего уравнению Лапласа, энергия (35.1) определяется лишь одним параметром:  $a = -2\epsilon$ . При рассмотрении энергии (35.1) в качестве возмущения в первом приближении (только диагональный член  $K_4^0 E_4^0$ ) для этого сдвига можно получить следующее выражение [5]:

$$E_m - m\hbar\omega_0 = \frac{eK_4 a [35m^4 - 30I^2 m^2 + 25m^2 - 6I^2 + 3I^4]}{38I(I-1)(2I-1)(2I-3)} \left[ 1 + \frac{5}{2} \sin^2 \theta \right], \quad (35.4)$$

где  $\theta$  — угол между осью [001] и внешним магнитным полем. Сдвиги (35.4) в кубических кристаллах до настоящего времени не обнаружены.

Недиагональные члены  $\hat{\mathcal{H}}_k^n$  ( $n \neq 0$ ) энергии (35.1) имеют отличные от нуля матричные элементы между спиновыми состояниями  $\chi_{m-n}$  и  $\chi_m$ . Они определяют оператор  $\hat{\mathcal{H}}_k^b$  спин-фононной связи ядер через гексадекапольный момент. Оператор  $\hat{\mathcal{H}}_k^t$  находится стандартным образом (см. (4.7)) из выражения (35.1) путем разложения функций  $E_4^m$  в ряде по смещениям  $U_{0j}$  окружающих зарядов ( $j$ ) по отношению к гексадекапольному ядру. Вследствие малости энергии  $\hat{\mathcal{H}}_k$  и  $\hat{\mathcal{H}}_k^t$  имеет смысл рассматривать только ту часть оператора  $\hat{\mathcal{H}}_k^t$ , которая соответствует переходам с изменением магнитного квантового числа  $\Delta m$  на  $\pm 3$  и  $\pm 4$ . Гексадекапольные переходы  $\Delta m = \pm 1$  и  $\Delta m = \pm 2$  невозможно выделить на фоне более интенсивных квадрупольных переходов  $\Delta m = \pm 1$  и  $\Delta m = \pm 2$  и магнитных дипольных переходов  $\Delta m = \pm 1$ . При произвольном направлении магнитного поля и произвольной акустической деформации вид оператора  $\hat{\mathcal{H}}_k^t$  весьма сложен. В работе [5] найдено выражение для оператора  $\hat{\mathcal{H}}_k^t$  для имевшей место в опыте [4] конфигурации направлений  $\mathbf{H}_0$  и  $\mathbf{k}$ : продольные акустические колебания распространяются в направлении  $[111]$  кубического кристалла  $\bar{4}3m$ -симметрии, а постоянное магнитное поле ориентировано под углом  $\theta$  к этому направлению:

$$\hat{\mathcal{H}}_k^t = BDE(t) [(\hat{C}^3 + \hat{C}^{-3})f_3(\theta) + (\hat{C}^4 + \hat{C}^{-4})f_4(\theta)], \quad (35.5)$$

$$D = \frac{7a}{(12)^3} \sum_{\alpha} \left[ \frac{\partial}{\partial U_{0\alpha}} (V_{xxxx} - 3V_{xxyy}) \right]_{l_0},$$

$$f_3(\theta) = 4 \sin^3 \theta \cos \theta, \quad f_4(\theta) = -\sin^4 \theta,$$

где  $\hat{C}^{\pm 3} = \hat{K}_4^{\pm 3}/B\sqrt{35}$  и  $\hat{C}^{\pm 4} = \hat{K}_4^{\pm 4}/\sqrt{70}B$ ,  $E(t)$  — акустическая деформация,  $a$  — постоянная решетки.

Вероятность перехода между спиновыми уровнями  $m$  и  $m' = m \mp n$  под влиянием оператора (35.5) при периодической реформации  $E(t) = E_0 \cos n\omega_0 t$  равна:

$$W_{m, m \mp n} = \left( \frac{BDE_0}{2\hbar} \right)^2 f_n^2(\theta) |\langle m | C^{\pm n} | m \mp n \rangle|^2 \frac{1}{\Delta\nu_n} \equiv W_n |\hat{C}_{(m)}^{\pm n}|^2, \quad (35.6)$$

где  $\Delta\nu_n$  — полуширина линии поглощения для переходов  $E_m \leftrightarrow E_{m \mp n}$

$$\text{и} \quad W_n = \left( \frac{BDE_0}{2\hbar} \right)^2 \frac{f_n^2(\theta)}{\Delta\nu_n}.$$

Можно ожидать, что ядерные гексадекапольные переходы будут вызывать насыщение уровней магнитного резонанса. Используя вероятности (35.6) для расчета этого насыщения по схеме, изложенной в § 9, можно получить [5]

$$\frac{M_z}{M_0} = \left[ 1 + 7,26 \cdot 10^{-4} \left( \frac{eK_4 DE_0}{\hbar} \right)^2 \frac{T_1}{\Delta\nu_3} \sin^6 \theta \cos^2 \theta \right]^{-1} \quad (35.7)$$

для переходов  $\Delta m = \pm 3$  и

$$\frac{M_z}{M_0} = \left[ 1 + 8,62 \cdot 10^{-5} \left( \frac{eK_4 DE_0}{\hbar} \right)^2 \frac{T_1}{\Delta \nu_4} \sin^2 \theta \right]^{-1} \quad (35.8)$$

для переходов  $\Delta m = \pm 4$ .

В работе [4] при помощи стандартной методики импульсного акустического насыщения наблюдались индуцированные звуком  $\Delta m = \pm 3$  переходы между уровнями магнитного резонанса  $\text{In}^{115}$  в монокристалле  $\text{InAs}$ . От кварцевого вибратора X-среза, резонирующего на частоте  $\nu_A = 14,9 \text{ Мгц}$ , акустические колебания поступали в образец и распространялись в нем параллельно направлению [111]. Зависимость ядерной намагниченности от степени акустического насыщения снималась при помощи импульсного спектрометра, работающего на частоте  $4,97 \text{ Мгц}$ . Измерения проводились при температуре жидкого азота.

Максимальное насыщение, которого удалось достичь, составляло 2,6%. Была определена ширина ЯАР поглощения ( $\Delta \nu_3 \approx \approx 19 \text{ кГц}$ ) для переходов  $\Delta m = \pm 3$  посредством измерения отношения  $M_z/M_0$  как функции частоты акустического насыщения при неизменном значении внешнего постоянного магнитного поля и напряжения радиочастоты (около 350 в) на кварце (см. § 25, рис. 14 и 15).

В качестве возможной причины  $\Delta m = \pm 3$  переходов в работе рассматриваются следующие механизмы: 1) механический или электрический резонанс в системе образец + контур катушки ЯМР; 2) паразитная радиочастотная мощность, просачивающаяся в образец; 3) индуцированные звуком магнитные октупольные переходы  $\Delta m = \pm 3$ ; 4) одновременные квадрупольные  $\Delta m = \pm 2$  и  $\Delta m = \pm 1$  переходы двух соседних ядер  $\text{In}^{115}$ ; 5) электрические гексадекапольные переходы  $\Delta m = \pm 3$ .

Доказательство непричастности первой причины к  $\Delta m = \pm 3$  насыщению было надежно установлено экспериментальной проверкой. В частности, при возбуждении катушки ЯМР спектрометра непосредственно от генератора, питающего акустический преобразователь радиочастотой, соответствующей утроенной частоте Лармора, никакого насыщения не удалось заметить, что снимает подозрения относительно влияния паразитной мощности на насыщение.

Энергия магнитного октупольного взаимодействия ядра должна быть примерно в  $(R_\pi/a)^2 \sim 10^{-10}$  раз меньше его магнитного дипольного взаимодействия ( $R_\pi$  — радиус ядра,  $a$  — постоянная решетки). Поскольку индуцированные звуком магнитные дипольные переходы удастся заметить лишь на пределе чувствительности экспериментальных методов ЯАР, магнитные октупольные переходы вряд ли могут играть какую-нибудь заметную роль в акустическом насыщении.

Следующая возможность насыщения связана с модуляцией звуком квадрупольного взаимодействия ядра  $\text{In}^{115}$  с электрическим полем, создаваемым квадрупольным моментом соседнего ядра  $\text{In}^{115}$ , в результате которой одно ядро совершает переход  $\Delta m = \pm 2$ , а второе  $\Delta m = \pm 1$ . По порядку величины энергия такого взаимодействия равна

$$\mathcal{H}_{QQ}^t \sim \frac{E(t)}{r_{jk}^5} [\gamma_Q^j \hat{Q}_{\pm 2}^j \gamma_Q^k \hat{Q}_{\pm 1}^k + \gamma_Q^j \hat{Q}_{\pm 1}^j \gamma_Q^k \hat{Q}_{\pm 1}^k], \quad (35.9)$$

где  $r_{jk}$  — расстояние между ядром  $j$  и ядром  $k$ ,  $\gamma_Q^j$  и  $\gamma_Q^k$  — их факторы антиэкранировки. Роль этих процессов в насыщении была выяснена путем следующих двух экспериментальных проверок. Во-первых, была сделана попытка насытить спектр  $\text{In}$  посредством возбуждения одновременных переходов  $\Delta m = \pm 2$  ядер  $\text{In}$  и  $\Delta m = \pm 1$  ядер  $\text{As}$  звуком частоты  $\nu_A = 2\nu_0^{\text{In}} + \nu_0^{\text{As}}$  ( $\nu_0^{\text{In}}$  и  $\nu_0^{\text{As}}$  — частоты Лармора ядер  $\text{In}$  и  $\text{As}$ ). Такие переходы возникают при модуляции звуком квадруполь-квадрупольной энергии соседних ядер  $\text{In}^{115}$  и  $\text{As}^{75}$ . Согласно грубым оценкам, этот канал дает взаимодействие приблизительно в 10 раз более сильное, чем (35.9), для двух ядер  $\text{In}$ . Во-вторых, проводились поиски индуцированных звуком  $\Delta m = \pm 3$  переходов в спектре  $\text{As}^{75}$ . Ядро  $\text{As}^{75}$  ( $I = 3/2$ ) не имеет гексадекапольного момента, и поэтому переходы  $\Delta m = \pm 3$  могут быть только совместными переходами  $\Delta m = \pm 2$  и  $\Delta m = \pm 1$  двух соседних ядер  $\text{As}^{75}$ .

Отрицательный результат обоих проверочных экспериментов свидетельствует против участия квадруполь-квадрупольных взаимодействий соседних ядер в процессе акустического насыщения.

Объяснение наблюдаемого насыщения авторы работы [4] видят в существовании электрических гексадекапольных переходов, индуцированных звуком. Для объяснения экспериментальных результатов необходимо предположить, что гексадекапольный момент  $\text{In}^{115}$  равен  $K_4 = 10^{-47} \text{ см}^4$ , что фактор антиэкранировки гексадекапольного момента в 100 раз больше фактора антиэкранировки квадрупольного момента (для  $\text{In}^{115}$ , равного  $10^3$ ) и что для насыщения  $\Delta m = \pm 3$  переходами требуется в 400 раз большая акустическая энергия, чем при возбуждении квадрупольных переходов.

Гексадекапольные  $\Delta m = \pm 4$  переходы не были обнаружены. В работе [4] этот факт объясняется угловой зависимостью вероятности гексадекапольных переходов (36.5). Конфигурация направлений распространения звука и магнитного поля в опыте была выбрана так, чтобы обеспечить максимальную вероятность  $\Delta m = \pm 3$  переходов (причем эта вероятность падала при отклонении от оптимальной конфигурации). Вероятность  $\Delta m = \pm 4$  переходов в этих условиях равна  $1/3$  своего максимального значения и соответ-

ствуется насыщению, меньшему 1%, которое вряд ли могло быть замечено.

К сожалению, в работе [4] не обсуждается возможность возбуждения  $\Delta m = \pm 3$  переходов, связанная с тем, что, вообще говоря, уровни магнитного резонанса не характеризуются строго одним квантовым числом  $m$ . За счет спин-спиновых взаимодействий и взаимодействий ядер с дефектами решетки волновая функция  $\Psi_m$  каждого уровня  $m$  содержит примесь спиновых состояний с другим  $m'$ .

$$\Psi_m = \chi_m + \sum_{m'} C_{mm'} \chi_{m'}$$

Коэффициенты  $C_{mm'}$  по порядку величины равны отношению ширины линии к резонансной частоте. Примесь других спиновых состояний делает возможными «запрещенные» переходы, вероятность которых в  $C_{mm'}$  раз меньше разрешенных. Если рассматривать наблюдаемые в работе  $\Delta m = \pm 3$  переходы как индуцированные звуком «запрещенные» переходы, то их вероятность должна быть примерно в  $10^{+5}$  раз меньше разрешенных квадрупольных переходов ( $\Delta \nu \approx 19$  кГц,  $\nu \approx 4,9$  МГц).

Параметр  $C_{mm'}$  мог бы быть независимо оценен на опыте путем сравнения индуцированных внешним переменным магнитным полем вероятностей разрешенных ( $\Delta m = \pm 1$ ) и запрещенных ( $\Delta m = \pm 2$ ) переходов.

Нужно отметить, что кубические кристаллы не являются удобными объектами для наблюдения гексадекапольных переходов. Более благоприятные условия имеются в кристаллах низкой симметрии, в которых ядра имеют спектр квадрупольного резонанса. При помещении их в постоянное поле все спиновые уровни энергии окажутся разделенными неодинаковыми интервалами, что позволяет возбуждать переходы между каждой подходящей парой уровней в отдельности.

Анализ операторов (35.2) показывает, что гексадекапольные переходы  $\Delta m = \pm 3$  между уровнями энергии  $\pm 3/2$  запрещены, подобно тому как запрещены квадрупольные переходы  $\Delta m = \pm 1$  между уровнями  $\pm 1/2$ . Это обстоятельство дает хорошее средство для идентификации гексадекапольных переходов, существование которых в настоящее время нельзя еще считать окончательно установленным.

## § 36. Двойной резонанс с участием ядерных акустических переходов

В последние годы в магнитной радиоспектроскопии усиленно развиваются двухчастотные методы исследования, так называемые двойные резонансы электронно-ядерный, ядерно-ядерный и т. д.

Оказалось, что во многих случаях можно добиться существенного улучшения чувствительности и разрешающей способности измерений на одной из резонансных частот, если одновременно возбуждать резонансные переходы на другой паре уровней дискретного спектра частиц твердого тела. Существует множество вариантов этой методики, различающихся сортом частиц, участвующих в двойном резонансе (электроны, ядра), видом дискретного спектра, способом передачи возбуждения от одной пары уровней к другой, типом релаксационных процессов, способом регистрации резонанса (импульсный или стационарный) и т. д.

Естественно ожидать, что методы двойного резонанса с участием акустических колебаний могут дать определенные преимущества по сравнению с прямыми методами ЯАР. Фактически все обсуждавшиеся методы косвенного наблюдения ЯАР по производимому ультразвуком насыщению линий ЯМР следует отнести к двойному резонансу.

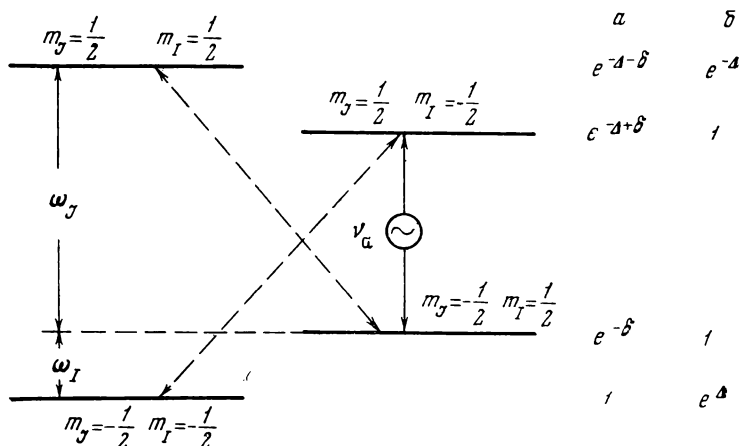
Повышенный интерес вызывают перспективы применения двойного резонанса для детектирования АР на ядрах со спином  $1/2$ , взаимодействие которых со звуком значительно слабее, чем у ядер с квадрупольным моментом. Абрагам и Проктор отметили [7], что при возбуждении акустических переходов на разности частот Лармора ядер двух сортов через модуляцию их магнитных диполь-дипольных взаимодействий может возникнуть ситуация, напоминающая процесс динамической поляризации ядер посредством так называемого солид-эффекта [8]. Увеличение поляризации (т. е. намагниченности  $M_z$ ) ядер приводит к возрастанию сигнала ЯМР поляризованных ядер и дает таким образом возможность детектировать акустические переходы.

Для пояснения этого процесса рассмотрим зеемановские уровни энергии системы двух неэквивалентных ядер со спинами  $I = 1/2$  и  $J = 1/2$ . На рис. 30 изображены четыре уровня энергии  $E_{m_J m_I}$ ; ради простоты считается, что магнитные дипольные взаимодействия ядер не вносят заметного вклада в положение этих уровней.

Для характеристики поляризации ядер удобно использовать параметр

$$\mathcal{P}_I = \langle \hat{f}_I \rangle = \sum_m N_m \langle m | \hat{f}_I | m \rangle / \sum_m \langle N_m \rangle, \quad (36.1)$$

где сумма простирается по всем уровням, зависящим от ориентации спина  $I$ , а  $N_m$  — заселенности этих уровней. В столбце  $a$  на рис. 30 указаны относительные значения заселенностей  $N_{m_J m_I}$  уровней ( $m_J, m_I$ ) в условиях термодинамического равновесия с решеткой ( $\Delta = \hbar \omega_s^0 / kT$ ,  $\delta = \hbar \omega_I^0 / kT$ ,  $T$  — температура решетки,  $\omega_J^0$  и  $\omega_I^0$  — ларморовы частоты ядер). Пользуясь этими данными, для состояния термодинамического равновесия (при  $\tau$ ,  $\Delta \ll 1$ )



Р и с. 30. Совместная зееманова энергия двух спинов  $J$  и  $I$ , равных  $1/2$ , в постоянном магнитном поле

$\omega_J$  и  $\omega_I$  — частоты Лармора этих спинов,  $m_J$  и  $m_I$  — их квантовые числа

Находим

$$\mathcal{P}_I^0 = -\frac{\delta}{4}, \quad \mathcal{P}_J^0 = -\frac{\Delta}{4}. \quad (36.2)$$

Пусть ультразвук возбуждает резонансные переходы между уровнями  $E_{1/2, -1/2} \rightarrow E_{-1/2, 1/2}$  на разности частот Лармора рассматриваемых ядер. Такие переходы возможны благодаря модуляции звуком той части магнитных диполь-дипольных взаимодействий ядер (4.11), которая пропорциональна операторам

$$\hat{J}_+ \hat{I}_- + \hat{J}_- \hat{I}_+. \quad (36.3)$$

Пусть интенсивность ультразвука столь велика, что происходит насыщение, тогда  $N_{1/2, -1/2}^1 = N_{-1/2, 1/2}$ . Заселенность других уровней зависит от типа доминирующих релаксационных процессов. Если предположить, что процессы спин-решеточной релаксации одного только спина  $J$  (на рис. 30 указаны штриховой линией) протекают значительно быстрее, чем все остальные, то в силу соотношения (9.2) в условиях стационарного насыщения имеем

$$N_{1/2, -1/2} / N_{-1/2, -1/2} = N_{1/2, 1/2} / N_{-1/2, +1/2} = e^{-\Delta}. \quad (36.4)$$

Это выражение дает относительные значения заселенностей спиновых уровней в условиях динамического равновесия при стационарном акустическом насыщении на частоте  $\omega_J - \omega_I$  (см. столбец б на рис. 30). Легко видеть, что в этих условиях

$$\mathcal{P}_J = \mathcal{P}_I = \mathcal{P}_J^0 = -\frac{\Delta}{4} \quad \text{при } \Delta \ll 1, \quad (36.5)$$



т. е. поляризация ядер сорта  $I$  оказывается равной равновесной поляризации ядер со спином  $J$ . Изменение поляризации ядер  $I$  при насыщении перехода на частоте  $\omega_J - \omega_I$  может сказаться на различных свойствах спин-системы в первую очередь на магнитном резонансе ядер  $I$ .

Чтобы описанная ситуация имела место, необходимо, чтобы вероятность акустического перехода  $P^A$  и вероятности спин-решеточной релаксации ядер  $I - W_I$  и  $J - W_J$  удовлетворяли равенству

$$W_J \gg P^A \gg W_I. \quad (36.6)$$

Наиболее подходящими для этих требований образцами, вероятно, являются монокристаллы  $\text{LiF}$ , так как между временами спин-решеточной релаксации ядер  $\text{F}^{19}$  и  $\text{Li}^6$  существует большая разница: при комнатной температуре  $T_1$  ядер  $\text{F}^{19}$  равно около  $10^2 \text{ сек}$ , а  $T_1$  ядер  $\text{Li}^6$  порядка одной недели. Для удовлетворения неравенства (36.6) в этом случае нужно, чтобы  $P^A$  было порядка  $10^{-4} \text{ сек}^{-1}$ . Оценим, какая для этого требуется интенсивность звука.

Порядок величины интересующей нас вероятности акустического перехода можно оценить, пользуясь выражением (6.10). Подставляя туда  $\gamma_{\text{F}}/2\pi = 4007 \text{ гц/гс}$ ,  $\gamma_{\text{Li}}/2\pi = 626 \text{ гц/гс}$ ,  $a = 4 \cdot 10^{-8} \text{ см}$  и  $\Delta\nu = 12 \text{ кгц}$  [9], имеем  $P^A \sim 300 \cdot E_0^2$ . Следовательно, условие (36.6) будет удовлетворено, если амплитуда акустической деформации  $E_0$  равна  $\sim 10^{-3} - 10^{-4}$ , что, например, для частоты  $10^7 \text{ гц}$  соответствует интенсивности звука порядка  $50 \text{ вт/см}^2$ .

Обсуждавшаяся схема без изменений может быть использована, если спин  $J$  является электронным спином. В этом случае практически всегда время спин-решеточной релаксации  $T_{1J}$  значительно короче  $T_{1I}$ , что способствует удовлетворению неравенства (36.6). Предельное увеличение ядерной поляризации, которое может быть достигнуто в данном случае, равно отношению магнитного момента электрона к ядерному, т. е. по порядку величины равно  $10^3$ . Существенным отличием динамической поляризации с участием электронного спина является то обстоятельство, что частота акустического насыщения  $\omega_a = \omega_J - \omega_I$  должна быть близка к частоте электронного, а не ядерного резонанса. Поэтому при осуществлении динамической поляризации по этой схеме для создания заметного насыщения требуется вводить в образцы достаточно интенсивные потоки звука на частоте около  $10^{10} \text{ гц}$ , что является сложной технической задачей.

Другой подход к этой проблеме состоит в наблюдении АР на ядрах, динамически поляризованных обычным способом, т. е. посредством переменного магнитного поля. Для переменного магнитного поля переходы  $E_{1/2, -1/2} \leftrightarrow E_{-1/2, 1/2}$  запрещены правилом отбора. Однако при достаточной интенсивности переменного поля эти уровни могут быть насыщены за счет «запрещенных» переходов, которые имеют следующее происхождение.

Волновые функции спиновых уровней только в нулевом приближении можно охарактеризовать одной парой квантовых чисел  $m_J$ ,  $m_I$ . Вследствие диполь-дипольных взаимодействий ядра и электрона собственные функции каждого из уровней  $E_{m_J m_I}$  могут быть представлены в виде

$$\Delta_{m_J, m_I} = \chi_{m_J} \chi_{m_I} + \alpha \chi_{m_I'} \chi_{m_I} + \beta \chi_{m_J} \chi_{m_I'} + \gamma \chi_{m_J'} \chi_{m_I'} + \dots, \quad (36.7)$$

где  $\chi_{m_J}$  и  $\chi_{m_I}$  — спиновые функции электрона и ядра;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  — малые параметры, равные по порядку величины отношению энергии диполь-дипольного взаимодействия ядра и электрона к их зеемановой энергии. Вероятность запрещенного перехода в  $\alpha^2, \beta^2, \dots$  раз меньше разрешенного, однако, как показал опыт, во многих случаях запрещенными переходами можно создать полное насыщение. Дальнейший подсчет величины поляризации ядер не отличается от уже проведенного.

Регистрация этой поляризации может быть осуществлена как методами ЯМР, так и методами ЯАР. В последнем случае ядерный спин должен быть больше  $1/2$ . Брейтбарт и Баркер [10] провели теоретическое исследование возможностей детектирования динамической поляризации ядер в твердых телах методами ЯАР. Они рассмотрели насыщение электромагнитными запрещенными переходами восьми уровней совместной зеемановой энергии ядерного спина  $I = 3/2$  и электронного спина  $S = 1/2$  в кубическом кристалле. В качестве взаимодействия, перемешивающего волновые функции с разными парами квантовых чисел  $m_S, m_I$ , учитывались магнитные диполь-дипольные взаимодействия ядер с электронами и электрические квадрупольные взаимодействия ядер с дефектами решетки. Расчеты усиления сигналов ЯМР и ЯАР с переходами  $\Delta m = \pm 1$  и  $\Delta m = \pm 2$  при динамической поляризации ядер показали, что вплоть до температур порядка  $1^\circ \text{K}$  усиление всех трех линий одинаково и равно  $-\omega_S^0/\omega_I^0$ . Различие становится заметным при более низких температурах, когда зееманова энергия ядра становится сравнимой с  $kT$ .

Отрицательное значение параметра усиления указывает на то, что верхние уровни энергии ядерных спинов при динамической поляризации заселены больше, чем нижние. В таком состоянии система будет скорее излучать фононы частоты  $\omega_I^0$  и  $2\omega_I^0$ , чем поглощать их. Иными словами, она будет функционировать как один из вариантов фононного мазера [11—13].

По аналогии с двойным электронно-ядерным резонансом [14] можно представить другую методику регистрации ЯАР переходов, в которой резонансные переходы между спиновыми уровнями энергии ядер детектируются по их влиянию на электронный парамагнитный резонанс взаимодействующих с ядрами электронных магнитных моментов.

Условия наблюдения двойного электронно-ядерного резонанса накладывают на образцы довольно жесткие условия. В частности, необходимо, чтобы образцы содержали достаточное количество электронных парамагнитных моментов, взаимодействующих с ядрами, чтобы при этом времена продольной и поперечной релаксаций ядер были не слишком короткими. Этим условиям лучше всего удовлетворяют некоторые полупроводники, содержащие парамагнитные примеси и дефекты, монокристаллы типа NaCl, содержащие  $F$ -центры, и ряд других объектов.

Одним из главных вопросов, на которые нужно ответить при выяснении возможностей постановки эксперимента по двойному электронно-ядерному магнитно-акустическому резонансу, является вопрос о величине и природе АР поглощения на ядрах, находящихся в контакте с парамагнитными спинами. Башкиров и Копвиллем [15] оценили величину поглощения звука ядрами кремния, находящимися рядом с внедренными в решетку атомами доноров, а также на собственных ядрах доноров, в предположении, что связь ядерных спинов со звуком осуществляется посредством модуляции их сверхтонкого магнитного взаимодействия с электронном донора.

Детальному расчету коэффициентов АР поглощения ядер кубического кристалла, находящихся в координационной сфере локального электронного центра, посвящена работа Дейгена и Жеру [16]. Используя в качестве оператора спин-фононной связи полученный ими ранее [17] на основании теоретико-групповых соображений феноменологический гамильтониан, они вычислили коэффициент ЯАР поглощения для различных направлений волнового вектра и поляризации звука по отношению к кристаллическим осям. Проведенные в работе [16] численные оценки для  $F$ -центров в монокристалле KCl показали, что звуком сравнительно небольшой интенсивности (около  $2 \text{ вт/см}^2$ ) можно добиться существенного насыщения ядерных спиновых уровней и что это насыщение может быть обнаружено по его влиянию на линию магнитного резонанса  $F$ -центров.

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. Abragam, W. G. Proktor. Phys. Rev., 109, 1441, 1958.
2. R. I. Mahler, H. P. Mahon, S. C. Miller, W. H. Tantilla. Phys. Rev. Lett., 10, 395, 1963.
3. Дж. Займан. Электроны и фононы. ИЛ, 1962, стр. 127.
4. R. I. Mahler, L. W. James, W. H. Tantilla. Phys. Rev. Lett., 16, 295, 1966.
5. R. I. Mahler. Phys. Rev., 152, 325, 1966.
6. T. C. Wang. Phys. Rev., 99, 566, 1956.
7. A. Abragam, W. G. Proktor. C. r. Acad. sci., 246, 1258, 1958.
8. К. Джеффрис. «Динамическая ориентация ядер». Изд-во «Мир», 1965.
9. E. Brun, H. Machon. Helv. phys. acta, 39, 203, 1966.

10. M. D. S. B r e i b a r t, W. A. B a r k e r. J. Acoust. Soc. America, 41, 557, 1967.
11. C. H. T o w n e s. Proc. Quantum Electronics Conf. N. Y., Columbia Univ. Press, 1960, p. 402.
12. У. Х. К о п в и л л е м, В. Д. К о р е п а н о в. ЖЭТФ, 41, 221, 1961; ФТТ, 3, 2014, 1961.
13. G. K i t t e l. Phys. Rev. Lett., 6, 449, 1961.
14. «Электронный спиновый резонанс в полупроводниках». Сборник статей. ИЛ, 1962.
15. Ш. Ш. Б а ш к и р о в, У. Х. К о п в и л л е м. V Всесоюзное совещание по физике полупроводников. Тезисы докладов. Баку, 1962, стр. 9.
16. М. Ф. Д е й г е н, И. И. Ж е р у. ФТТ, 9, 2611, 1967.
17. М. Ф. Д е й г е н, И. И. Ж е р у. ФТТ, 9, 1679, 1967.

# ПРИЛОЖЕНИЕ А

## НЕПРИВОДИМЫЕ СПИНОВЫЕ ТЕНЗОРЫ

Оператор спина  $\hat{I}$  является векторным оператором. Это означает, что при поворотах системы координат его компоненты  $\hat{I}_x$ ,  $\hat{I}_y$ ,  $\hat{I}_z$  преобразуются как компоненты вектора или как координаты. Вместо декартовых компонент вектора спина удобно использовать некоторую их линейную комбинацию

$$\hat{I}_z, \hat{I}_{\pm} = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y, \quad (\text{A.1})$$

обладающую следующими правилами коммутации:

$$[\hat{I}_z, \hat{I}_{\pm}] = \pm \hat{I}_{\pm}, [\hat{I}_+, \hat{I}_-] = 2\hat{I}_z. \quad (\text{A.2})$$

Удобство введения операторов (A.1) состоит в простоте нахождения их матричных элементов на собственных функциях  $\chi(I, m)$  оператора  $\hat{I}_z$ .

$$\langle \chi(I, m) | \hat{I}_z | \chi(I, m') \rangle = m\delta_{mm'}, \quad (\text{A.3})$$

$$\langle \chi(I, m) | \hat{I}_{\pm} | \chi(I, m') \rangle = V(I+m)(I-m+1)\delta_{m', m\mp 1}. \quad (\text{A.4})$$

Очевидно, что произведение двух компонент спина преобразуется как тензор второго ранга, произведение трех компонент спина — как тензор третьего ранга и т. д. Из компонент спина можно построить неприводимые спинные тензоры  $\hat{T}_{Lm}$  ранга  $L$  ( $L = 0, 1, 2, \dots$ ), представляющие собой совокупность из  $(2L+1)$  операторов  $\hat{T}_{Lm}$  с  $m = L, L-1, L-2, \dots, -L$ , преобразующихся при вращениях как сферические функции ранга  $L$ :

$$\hat{T}_{Lm} = \sum_{m'} D_{mm'}^L(\varphi, \theta, \psi) \hat{T}_{Lm'}. \quad (\text{A.5})$$

Здесь  $\hat{T}_{Lm}$  —  $m$ -компонента спинного тензора ранга  $L$  в системе координат, повернутой на эйлеровы углы  $\varphi, \theta, \psi$  относительно начальной. Выражения для элементов матрицы поворота известны из теории групп [1]

$$D_{m'm}^L(\varphi, \theta, \psi) = e^{-im'\varphi} e^{-im\psi} d_{m'm}^L(\theta), \quad (\text{A.6})$$

$$d_{m'm}^L(\theta) = \sum_{s=-\infty}^{\infty} \frac{(-1)^s [(L+m)! (L-m)! (L+m')! (L-m')!]^{1/2}}{s! (L-m'-s)! (L+m-s)! (m'-m+s)!} \times \\ \times \left( \cos \frac{\theta}{2} \right)^{2L+m-m'-2s} \left( -\sin \frac{\theta}{2} \right)^{m'-m+2s},$$

где, как обычно,  $n! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \dots n$ , и предполагается  $0! = 1$   $(n!)^{-1} = 0$  при  $n < 0$ .

Существует теорема, утверждающая, что любой спиновый оператор может быть разбит на сумму неприводимых спиновых тензоров. Введение неприводимых спиновых тензоров вызвано не только удобствами математического характера — относительной простотой преобразований в другие системы координат и вычислений матричных элементов. Более глубокая причина состоит в том, что через неприводимые тензорные операторы выражаются мультипольные моменты ядра: магнитный дипольный — через тензор первого ранга  $\hat{T}_{1m}$ , электрический квадрупольный — через  $\hat{T}_{2m}$  и т. д. Широко используемые в ядерном резонансе неприводимые тензорные операторы первого и второго ранга равны

$$\hat{T}_{10} = \hat{I}_z, \quad \hat{T}_{1, \pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{I}_{\pm}, \quad (\text{A.7})$$

$$\hat{T}_{2,0} = 3\hat{I}_z^2 - I(I+1), \quad \hat{T}_{2, \pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{2}} (\hat{I}_{\pm} \hat{I}_z + \hat{I}_z \hat{I}_{\pm}), \quad (\text{A.8})$$

$$\hat{T}_{2, \pm 2} = \sqrt{\frac{3}{2}} (\hat{I}_{\pm})^2.$$

Матрицы вращений для них имеют вид

$$d_{m'm}^1(\theta) = \begin{vmatrix} \frac{1+\cos\theta}{2} & -\frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} & \frac{1-\cos\theta}{2} \\ \frac{\sin\theta}{2} & \cos\theta & -\frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} \\ \frac{1-\cos\theta}{2} & \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} & \frac{1+\cos\theta}{2} \end{vmatrix}, \quad (\text{A.9})$$

$$d_{m'm}^2(\theta) = \begin{vmatrix} \cos^4 \frac{\theta}{2} & -\sin\theta \cos^2 \frac{\theta}{2} & \frac{\sqrt{6}}{4} \sin^2 \theta \\ \sin\theta \cos^2 \frac{\theta}{2} & \cos^2 \frac{\theta}{2} \left(1 - 4 \sin^2 \frac{\theta}{2}\right) & -\frac{\sqrt{6}}{4} \sin 2\theta \\ \frac{\sqrt{6}}{4} \sin^2 \theta & \frac{\sqrt{6}}{4} \sin 2\theta & 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta \\ \sin\theta \sin^2 \frac{\theta}{2} & -\sin \frac{\theta}{2} \left(1 - 4 \cos^2 \frac{\theta}{2}\right) & \frac{\sqrt{6}}{4} \sin 2\theta \\ \sin^4 \frac{\theta}{2} & \sin\theta \sin^2 \frac{\theta}{2} & \frac{\sqrt{6}}{4} \sin^2 \theta \\ & -\sin\theta \sin^2 \frac{\theta}{2} & \sin^4 \frac{\theta}{2} \\ & -\sin^2 \frac{\theta}{2} \left(1 - 4 \cos^2 \frac{\theta}{2}\right) & -\sin\theta \sin^2 \frac{\theta}{2} \\ & -\frac{\sqrt{6}}{4} \sin 2\theta & \frac{\sqrt{6}}{4} \sin^2 \theta \\ & \cos^2 \frac{\theta}{2} \left(1 - 4 \sin^2 \frac{\theta}{2}\right) & -\sin\theta \cos^2 \frac{\theta}{2} \\ & \sin\theta \cos^2 \frac{\theta}{2} & \cos^4 \frac{\theta}{2} \end{vmatrix}. \quad (\text{A.106})$$

Выражение (А.5) определяет операторы  $\hat{T}_{Lm}$  с точностью до постоянного для всех операторов множителя. Чтобы снять эту неопределенность, вводят нормировку тензоров  $\hat{T}_{Lm}$ . Одной из наиболее употребительных нормировок является требование.]

$$Sp \hat{T}_{Lm} \hat{T}_{Lm}^{\dagger} = 1, \quad (\text{А.11})$$

где  $\hat{T}_{Lm}^{\dagger}$  — эрмитово-сопряженный оператор.

В частности, чтобы удовлетворить требование (А.11), операторы (А.7) и (А.8) нужно умножить на постоянные

$$a_1 = 2 \sqrt{3} [(2I+2) 2I (2I+1)]^{-1/2}, \quad (\text{А.12})$$

$$a_2 = 2 \sqrt{5} [2I+3) (2I+2) (2I+1) 2I (2I-1)]^{-1/2}. \quad (\text{А.13})$$

В заключение приводим некоторые полезные соотношения, касающиеся неприводимых тензоров произвольного ранга,

$$[\hat{I}_z, \hat{T}_{Lm}] = m \hat{T}_{Lm}, \quad (\text{А.14})$$

$$[\hat{I}_{\pm}, \hat{T}_{Lm}] = \sqrt{(L \mp m)(L \pm m + 1)} \hat{T}_{L, m \pm 1}, \quad (\text{А.15})$$

$$T_{L \pm L} = \text{const } (I_{\pm})^L.$$

Остальные ( $m \neq \pm L$ ) компоненты тензорного оператора  $\hat{T}_{Lm}$  можно получить, применяя перестановочные соотношения (А.15) к  $\hat{T}_{L, \pm L}$ .

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### МАТРИЦЫ ТЕНЗОРА ДИНАМИЧЕСКОГО КВАДРУПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ [2]

Динамическое квадрупольное взаимодействие ядер с кристаллическими полями моноклинной симметрии (класса  $C_2$ ,  $C_{2h}$  и  $C_{1h}$ ) определяется 16 независимыми параметрами — элементами  $\|S\|$  — тензора. В обозначениях (5.2) она имеет вид

$$\|S\| = \begin{vmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & S_{16} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & 0 & 0 & S_{26} \\ -(S_{11} + S_{21}) & -(S_{12} + S_{22}) & -(S_{13} + S_{23}) & 0 & 0 & -(S_{16} + S_{26}) \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & S_{45} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{54} & S_{55} & 0 \\ S_{61} & S_{62} & S_{63} & 0 & 0 & S_{66} \end{vmatrix}. \quad (\text{Б.1})$$

Здесь и ниже ось вращения выбрана вдоль кристаллической оси  $OX_3$  ( $Z$ -направление).

Матрица  $\|S\|$  для орторомбической симметрии (классы  $D_2$ ,  $C_{2v}$  и  $D_{2h}$ ) может быть получена из матрицы (Б. 1), если в ней положить  $S_{16} = S_{26} = S_{45} = S_{54} = S_{61} = S_{62} = S_{63} = 0$ .

Матрицей  $\|S\|$  для классов  $C_3$  и  $C_{3i}$  тригональной симметрии является

$$\|S\| = \begin{vmatrix} S_{11} & S_{12} & -\frac{S_{33}}{2} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{12} & S_{11} & -\frac{S_{33}}{2} & -S_{14} & -S_{15} & -S_{16} \\ -(S_{11} + S_{12}) & -(S_{11} + S_{12}) & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ S_{41} & -S_{41} & 0 & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ -S_{46} & S_{46} & 0 & -S_{45} & S_{44} & S_{41} \\ -S_{16} & S_{16} & 0 & -S_{15} & S_{14} & \frac{(S_{11} - S_{12})}{2} \end{vmatrix}. \quad (\text{Б.2})$$

Она имеет 12 независимых элементов.

Для получения  $\|S\|$ -матриц других классов тригональной, а также тетрагональной и гексагональной симметрии можно воспользоваться матрицей (Б.2), внося в нее следующие упрощения:

для классов  $C_{3v}$ ,  $D_3$  и  $D_{3d}$  тригональной симметрии положить  $S_{15} = S_{16} = S_{45} = S_{46} = 0$ ;

для классов  $C_{4v}$ ,  $D_2$ ,  $D_4$  и  $D_{4h}$  тетрагональной симметрии положить  $S_{14} = S_{15} = S_{16} = S_{41} = S_{45} = S_{46} = 0$  и заменить  $(S_{11} - S_{12})/2$  на  $S_{66}$ ;

для классов  $C_4$ ,  $S_4$  и  $C_{4h}$  тетрагональной симметрии положить  $S_{14} = S_{15} = S_{41} = S_{46} = 0$  и заменить  $(S_{11} - S_{12})/2$  на  $S_{66}$  и  $-S_{16}$  на  $S_{16}$  в первом столбце

для классов  $C_6$ ,  $C_{3h}$  и  $C_{6h}$  гексагональной симметрии положить  $S_{14} = S_{15} = S_{41} = S_{46} = 0$ ;

для классов  $D_{3h}$ ,  $C_{6v}$ ,  $D_6$  и  $D_{6h}$  гексагональной симметрии положить  $S_{14} = S_{15} = S_{16} = S_{41} = S_{45} = S_{46} = 0$ .

Матрица  $\|S\|$  для классов кубической симметрии приведена в § 5.

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

### ПРИМЕР РАСЧЕТА ВТОРОГО МОМЕНТА ЛИНИИ ЯАР

Пусть спектр спин-системы эквидистантный и ширину резонансных линий на нем определяет изотропное обменное взаимодействие ядерных спинов

$$\hat{\mathcal{H}}' = \sum_{i < j} A_{ij} \hat{I}_i \hat{I}_j = \sum_{i < j} A_{ij} \left[ \hat{I}_z^i \hat{I}_z^j + \frac{1}{2} (\hat{I}_+^i \hat{I}_-^j + \hat{I}_-^i \hat{I}_+^j) \right]. \quad (\text{Б.1})$$

Выйсшим второй момент линии ЯАР, соответствующей переходам  $\Delta m = \pm 2$ . Оператор взаимодействия ядер со звуком в этом случае имеет вид (см. § 5).

$$\hat{\mathcal{H}}_2^a = \sum_{k=1}^N [\varepsilon_2(t) (\hat{I}_+^k)^2 + \varepsilon_2^*(t) (\hat{I}_-^k)^2]. \quad (\text{Б.2})$$



При вычислении моментов воспользуемся чисто математическим свойством независимости следа от представления, в котором задаются операторы. Оно позволяет выбрать представление, где оператор  $\hat{I}_z^k$  каждой частицы  $k$  диагонален. В качестве базисных функций представления в этом случае удобно взять набор из  $(2I + 1)^N$  спиновых функций  $\chi(m_1) \chi(m_2) \dots \chi(m_N)$ , где  $m_k$  — одно из квантовых чисел спина  $k$ , принимающее значение от  $-I$  до  $I$ .

В базисе указанной системы функций следы от спиновых операторов равны

$$Sp \hat{I}_\alpha^k = (2I + 1)^{N-1} \sum_{m_k=-I}^I \langle m_k | \hat{I}_\alpha^k | m_k \rangle,$$

$$Sp \hat{I}_\alpha^k \hat{I}_\beta^l = (2I + 1)^{N-2} \sum_{m_k=-I}^I \langle m_k | \hat{I}_\alpha^k | m_k \rangle \sum_{m_l=-I}^I \langle m_l | \hat{I}_\beta^l | m_l \rangle \text{ и т. д.}$$

Используя операторы (B.1) и (B.2), вычислим выражения

$$Sp \{\hat{\mathcal{H}}^a\}^2 = Sp \sum_{i,j} (\varepsilon \hat{I}_+^{i2} + \varepsilon^* \hat{I}_-^{i2}) (\varepsilon \hat{I}_+^{j2} + \varepsilon^* \hat{I}_-^{j2}) \quad (B.3)$$

$$\begin{aligned} - Sp \{[\hat{\mathcal{H}}', \hat{\mathcal{H}}^a]^2\} = & - Sp \sum_{i < j, k < l} A_{ij} A_{kl} \{2[\varepsilon (\hat{I}_z^i \hat{I}_+^{j2} + \hat{I}_z^j \hat{I}_+^{i2}) - \\ & - \varepsilon^* (\hat{I}_z^j \hat{I}_-^{i2} + \hat{I}_z^i \hat{I}_-^{j2})] - \varepsilon [\hat{I}_+^i (\hat{I}_z^j \hat{I}_+^j + \hat{I}_+^j \hat{I}_z^j) + \hat{I}_+^j (\hat{I}_z^i \hat{I}_+^i + \hat{I}_+^i \hat{I}_z^i)] + \\ & + \varepsilon^* [\hat{I}_-^j (\hat{I}_z^i \hat{I}_-^i + \hat{I}_-^i \hat{I}_z^i) + \hat{I}_-^i (\hat{I}_z^j \hat{I}_-^j + \hat{I}_-^j \hat{I}_z^j)]\} \{2[\varepsilon (\hat{I}_z^k \hat{I}_+^{l2} + \hat{I}_z^l \hat{I}_+^{k2}) - \\ & - \varepsilon^* (\hat{I}_z^l \hat{I}_-^{k2} + \hat{I}_z^k \hat{I}_-^{l2})] - \varepsilon [\hat{I}_+^k (\hat{I}_z^l \hat{I}_+^l + \hat{I}_+^l \hat{I}_z^l) + \hat{I}_+^l (\hat{I}_z^k \hat{I}_+^k + \hat{I}_+^k \hat{I}_z^k)] + \\ & + \varepsilon^* [\hat{I}_-^l (\hat{I}_z^k \hat{I}_-^k + \hat{I}_-^k \hat{I}_z^k) + \hat{I}_-^k (\hat{I}_z^l \hat{I}_-^l + \hat{I}_-^l \hat{I}_z^l)]\}. \end{aligned} \quad (B.4)$$

Суммирование по  $j$  в (B.3) и по  $k$  и  $l$  в (B.4) сразу снимается, поскольку операторы  $\hat{I}_+$  и  $\hat{I}_\pm^2$  не имеют диагональных матричных элементов. После вычисления следов получаем

$$\begin{aligned} Sp \{\hat{\mathcal{H}}^a\}^2 = & |\varepsilon|^2 Sp \sum_i \{\hat{I}_\pm^2 \hat{I}_\mp^2 + \hat{I}_\mp^2 \hat{I}_\pm^2\}^i = \frac{4}{15} I(I+1) (4I^2 + \\ & + 4I - 3) (2I+1)^N N |\varepsilon|^2; \quad - Sp \{[\hat{\mathcal{H}}', \hat{\mathcal{H}}^a]^2\} = \\ = & |\varepsilon|^2 Sp \sum_{i > j} A_{ij}^2 \{8 (\hat{I}_z^i)^j (\hat{I}_+^2 \hat{I}_-^2 + \hat{I}_-^2 \hat{I}_+^2)^i + 2 [\hat{I}_-^i \hat{I}_+^i (\hat{I}_-^j \hat{I}_z^j \hat{I}_z^j \hat{I}_+^j + \\ & + \hat{I}_z^j \hat{I}_-^j \hat{I}_z^j \hat{I}_+^j + \hat{I}_-^j \hat{I}_z^j \hat{I}_+^j \hat{I}_z^j + \hat{I}_z^j \hat{I}_-^j \hat{I}_+^j \hat{I}_z^j) + \hat{I}_+^i \hat{I}_-^i (\hat{I}_z^j \hat{I}_+^j \hat{I}_z^j \hat{I}_-^j + \\ & + \hat{I}_z^j \hat{I}_+^j \hat{I}_-^j \hat{I}_z^j + \hat{I}_+^j \hat{I}_z^j \hat{I}_-^j \hat{I}_z^j + \hat{I}_z^j \hat{I}_+^j \hat{I}_-^j \hat{I}_z^j) + \hat{I}_-^i \hat{I}_+^i \hat{I}_z^j \hat{I}_+^j \hat{I}_z^j \hat{I}_-^j + \\ & + \hat{I}_+^i \hat{I}_-^i \hat{I}_z^j \hat{I}_-^j \hat{I}_z^j \hat{I}_+^j + \hat{I}_+^i \hat{I}_z^j \hat{I}_-^j \hat{I}_z^j \hat{I}_+^j \hat{I}_-^j + \hat{I}_+^i \hat{I}_-^i \hat{I}_z^j \hat{I}_+^j \hat{I}_z^j \hat{I}_-^j + \\ & + \hat{I}_+^i \hat{I}_z^j \hat{I}_-^j \hat{I}_+^j \hat{I}_z^j \hat{I}_-^j + \hat{I}_+^i \hat{I}_-^i \hat{I}_z^j \hat{I}_+^j \hat{I}_z^j \hat{I}_-^j + \hat{I}_z^i \hat{I}_-^i \hat{I}_+^j \hat{I}_z^j \hat{I}_+^j + \\ & + \hat{I}_z^i \hat{I}_-^i \hat{I}_+^j \hat{I}_z^j \hat{I}_-^j\}] = \frac{16}{15} I^2 (I+1)^2 (2I+1)^N (4I^2 - 4I - 3) \sum_{i > j} A_{ij}^2 |\varepsilon|^2. \end{aligned}$$

Таким образом, для второго момента получено выражение:

$$M_2 = -\frac{Sp\{\{\hat{\mathcal{H}}'\hat{\mathcal{H}}^a\}^2\}}{\hbar^2 Sp\{\hat{\mathcal{H}}^a\}^2} = \frac{4I(I+1)}{\hbar^2} \sum_{i < j} \frac{A_{ij}^2}{N}.$$

Обменный интеграл  $A_{ij}$  обычно быстро убывает с ростом расстояния между ядрами  $i$  и  $j$ . Поэтому, пренебрегая ядрами, лежащими на поверхности образ-

ца, можно считать, что сумма  $\sum_i A_{ij}^2$  не зависит от индекса  $j$ . Так как

$$\sum_{i > j} A_{ji}^2 = \frac{N}{2} \sum_i A_{ji}^2, \quad \text{для } M_2 \text{ окончательно находим}$$

$$M_2 = \frac{2I(I+1)}{\hbar^2} \sum_i A_{ji}^2. \quad (\text{B.5})$$

Это выражение совпадает с результатом (8.7) для изотропного обменного взаимодействия ( $D_{ji} = 2C_{ji} = A_{ij}$ ).

Выражение (B.5), как и все моменты, приведенные в § 8, обусловлено диагональной в  $\hat{\mathcal{H}}_1$ -представлении частью оператора  $\hat{\mathcal{H}}'$ . Они называются адиабатическими, так как производимое ими уширение связано с адиабатическим смещением уровней гамильтониана  $\hat{\mathcal{H}}_1$ . В некоторых задачах возникает необходимость учитывать более сложные процессы уширения резонансных линий, связанные с перемешиванием спинных состояний и обменом энергией с диссипативной подсистемой (решеткой). Учет этих процессов в форме резонансных линий требует вычисления неадиабатических вторых моментов, обусловленных недиагональной частью оператора  $\hat{\mathcal{H}}'$ . Неадиабатические вторые моменты линий ЯАР в кубических ионных кристаллах рассчитывались в работах [3]. Для тех случаев, когда основной вклад в ширину линий вносят магнитные дипольные и обменные взаимодействия ядер (8.4)

$$\hat{\mathcal{H}}' = \sum_{k < j} \sum_{\alpha, \beta=x, y, z} \mathcal{P}_{\alpha\beta}^{kj} \hat{I}_{\alpha}^k \hat{I}_{\beta}^j,$$

в работах [3] получены

1) акустические переходы  $\Delta m = \pm 1$

$$\sigma_{10}^2 = (2\pi)^{-2} M_2 = \frac{1}{4} I(I+1) \hbar^{-2} \sum_k [5(\mathcal{P}_{xx}^{jk} + \mathcal{P}_{yy}^{jk})^2 + 4(\mathcal{P}_{zz}^{jk})^2],$$

$$\sigma_{11}^2 = I(I+1) \hbar^{-2} \sum_k [5(\mathcal{P}_{xz}^{jk})^2 + 2(\mathcal{P}_{yz}^{jk})^2], \quad (\text{B.6})$$

$$\sigma_{12}^2 = \frac{4}{5} I(I+1) \hbar^{-2} \sum_k [(\mathcal{P}_{xx}^{jk} - \mathcal{P}_{yy}^{jk})^2 + 4(\mathcal{P}_{yx}^{jk})^2];$$

2) акустические переходы  $\Delta m \pm 2$

$$\sigma_{20}^2 = \frac{1}{2} I(I+1) \hbar^{-2} \sum_k [(\mathcal{P}_{xx}^{jk} + \mathcal{P}_{yy}^{jk})^2 + 8(\mathcal{P}_{zz}^{jk})^2],$$

$$\sigma_{21}^2 = 5I(I+1) \hbar^{-2} \sum_k [(\mathcal{P}_{xz}^{jk})^2 + (\mathcal{P}_{yz}^{jk})^2],$$

$$\sigma_{22}^2 = \frac{1}{2} I(I+1) \hbar^{-2} \sum_k [(\mathcal{P}_{xx}^{jk} - \mathcal{P}_{yy}^{jk})^2 + 4(\mathcal{P}_{xy}^{jk})^2].$$

В работах [3] также вычислены вторые моменты  $\sigma_{\alpha\gamma}^2$  для акустических линий, уширенных электрическим квадрупольным взаимодействием с дефектами решетки.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. E. R o s e. Elementary Theory of the Angular Momentum. N. Y., John Wiley, 1961.
2. W. I. D o b r o v. Phys. Rev., **134**, N3A, 734, 1964.
3. Н. Г. К о л о с к о в а, У. Х. К о п в и л л е м. ФТТ, **4**, 697, 1962; Физические проблемы спектроскопии, т. II. Изд-во АН СССР, 1963, стр. 133.



# СОДЕРЖАНИЕ

<b>Предисловие</b>	<b>5</b>
<b>Введение</b>	<b>7</b>
§ 1. Ядерный акустический резонанс	7
2. Взаимодействие ядер с электрическими и магнитными полями	10
<b>Глава первая. Теоретические основы</b>	<b>15</b>
§ 3. Спектры ядерного резонанса	15
4. Оператор спин-фононной связи	17
5. Феноменологическая форма оператора спин-фононной связи	23
6. Вероятности переходов между спиновыми уровнями под действием ультразвука	28
7. Фононы. Процессы спин-решеточной релаксации	33
8. Форма резонансных линий. Метод моментов	39
<b>Глава вторая. Акустическое насыщение ядерных спин-систем</b>	<b>47</b>
§ 9. Насыщение ультразвуком эквидистантных спиновых уровней	47
10. Насыщение ультразвуком неэквидистантных спиновых уровней	53
11. Акустическое насыщение уровней квадрупольного резонанса	57
<b>Глава третья. Возбуждение переходных процессов в ядерных спин-системах акустическими импульсами</b>	<b>60</b>
§ 12. Поворот магнитного момента ядра во время акустического импульса	60
13. Уравнения движения для магнитного и квадрупольного моментов ядра, участвующего в акустическом резонансе	64
	213

§ 14. Возбуждение свободной прецессии спинов акустическими импульсами	70
15. Возбуждение спинового эха акустическими импульсами	74
<b>Глава четвертая. Квантостатистическая теория акустического резонанса</b>	87
§ 16. Реакция спин-системы на акустическое воздействие в линейном приближении	87
17. Ядерная индукция, возбуждаемая стационарными акустическими колебаниями	96
18. Ядерный акустический резонанс в металлах	101
19. Влияние внутримолекулярного движения на акустический резонанс]	109
20. Ширина линии акустического резонанса при наличии движения спинов	113
21. Акустический резонанс в жидкостях	116
22. Влияние молекулярного движения на ширину линии ЯАР в твердых телах	126
<b>Глава пятая. Элементы экспериментальной методики ЯАР</b>	133
§ 23. Образцы, используемые в ЯАР	133
24. Методы измерения амплитуд деформаций, производимых звуком в твердых телах	136
25. Акустическое насыщение магнитного резонанса	139
26. Прямой метод наблюдения ЯАР поглощения	143
<b>Глава шестая. Обзор экспериментальных результатов</b>	147
§ 27. Экспериментальное исследование акустического насыщения линий ЯМР	147
28. Результаты исследования стационарного ЯАР поглощения	158
29. ЯМР в упругодеформированных кристаллах	164
30. Интерпретация экспериментальных значений тензора динамической квадрупольной связи	168
31. Акустическое насыщение при дипольных правилах отбора	172
32. ЯАР в магнитно-упорядоченных системах	176
<b>Глава седьмая. Применение методов ЯАР для физических исследований</b>	185
§ 33. Подтверждение существования «спиновой температуры» в опытах по акустическому насыщению	185
34. Исследование фонон-фононных взаимодействий в твердых телах	190
35. Поиски ядерных гексадекапольных переходов между спиновыми уровнями	192

§ 36. Двойной резонанс с участием ядерных акустических переходов	198
--	-----

**Приложения:**

А. Неприводимые спиновые тензоры	205
Б. Матрицы тензора динамического квадрупольного взаимодействия для различных классов симметрии кристаллического поля	207
В. Пример расчета второго момента линии ЯАР	208

*Кессель Александр Рахмизелевич*  
**Ядерный акустический резонанс**

*Утверждено к печати*  
*Казанским физико-техническим институтом*  
*Академии наук СССР*

Редактор Ю. Д. Клебанов  
Художник Г. А. Астафьева  
Технический редактор Е. Н. Естянова

Сдано в набор 23/VI 1969 г. Подписано к печати  
5/XI 1969 г. Формат 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага № 2.

Усл. печ. л. 13,5 Уч.-изд. л. 11,5  
Тираж 2500 экз. Т-13696. Тип. зак. 2485  
Цена 69 коп.

Издательство «Наука»  
Москва, К-62, Подсосенский пер., д. 21  
2-я типография издательства «Наука».  
Москва, Г-99, Шубинский пер., 10



69 коп.



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»