

релаксации определяются соотношениями  $T_{\alpha, \beta} = T_{\alpha 0} = T / (g_2 + g_3)$ ;  $T_{\gamma, \delta} = T_{\gamma 0} = T / (g_1 + g_3)$ ;  $T_{\epsilon, \zeta} = T_{\epsilon 0} = T / (g_1 + g_2)$ . Асимптотическое поведение времен релаксации в слабых и сильных полях легко может быть исследовано с учетом того, что при  $\xi \ll 1$  функция  $L_1(\xi) \approx \frac{1}{3} \xi (1 - \xi^2/15)$ , а при  $\xi \gg 1$   $L_1(\xi) \approx 1 - 1/\xi$ .

В заключение обсудим кратко характер релаксации намагниченности для случая частиц, намагниченных не по собственным осям тензора диффузии  $g_{ik}$ . Поскольку как тензор намагниченности неферритических частиц, так и тензор  $g_{ik}$  целиком определяются их формой, а симметрия формы в свою очередь связана с симметрией кристаллической решетки материала частицы (по той причине, например, что при дроблении крупных частиц сложи, как правило, происходит вдоль выделенных кристаллографических направлений), вообще говоря, нет причин для сильного несоответствия направления намагниченности и осей симметрии формы частиц, а значит, и тензора  $g_{ik}$ . Поэтому ограничим рассмотрение представляющим физический интерес случаем слабого отклонения  $\vec{M}$  от одной из осей  $g_{ik}$ . Раскладывая  $g_{ik}$  в ряд по малым углам отклонения и используя теорию возмущений, можно показать, что в первом приближении релаксация ориентации частиц будет определяться теми же уравнениями (10), (11), (12), где, однако, величины  $M_i^{(0)}$  заменены некоторыми их линейными комбинациями (ср. [4], §38). Вид следует, что релаксация намагниченности будет в общем случае определяться всеми шестью (тремя продольными и тремя поперечными) временами релаксации. Экспериментально это должно проявиться в увеличении числа максимумов поглощения переменного магнитного поля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марценюк М. А., Райхер К. Л., Шлиомис М. И. - ЖЭТФ, 1973, 62, 884.
2. Марценюк М. А. - ЖЭТФ, 1974, 65, 2279.
3. Ситенко А. Г., Тарковский В. К. Лекции по теории ядра. - М.: Атомиздат, 1972.
4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. - М.: Наука, 1974.

М. А. Марценюк, И. Г. Шапшиников  
Пермский университет

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВРЕМЕНИ СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ  
КВАДРУПОЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

ВВЕДЕНИЕ

Изучение квадрупольной релаксации, обусловленной решеточным движением молекул, позволяет получать важную информацию об этом движении. По существующим теориям температурная зависимость времен релаксации определяется либо для малых случайных отклонений молекул от равновесных положений, либо для свободного стохастического движения молекул (см. литературу в работе [1]). Однако большой интерес представляет именно промежуточная область температур, когда глубина потенциальной ямы, в которой движется молекула, по порядку величины сравнима с  $kT$ . Для рассмотрения этого случая авторами работы [2] был использован способ, в котором не применяются методы теории возмущений [3]. При этом способе классические и квантовые переменные (углы ориентации молекулы и компоненты волновой функции ядра) принимают за случайные функции времени, и для функции распределения этих переменных строится уравнение Эйнштейна-Фоккера. Затем, используя известные методы кинетической теории газов, из этого уравнения получают уравнения движения для макроскопических величин. Таким путем в работе [2] была получена замкнутая система уравнений движения для населенностей уровней среднего квадрупольного гамма-излучения. В настоящей работе аналогичный подход использован при выводе релаксационного уравнения для макроскопической энергии квадрупольной системы и нахождения температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации  $T_1$ . Установлено, что для потенциала с одной ямой при низких температурах в соответствии с теорией Райера [4]  $T_1 \sim 1/T^2$ , однако при дальнейшем росте температуры эта зависимость нарушается и при высоких температурах  $T_1$  стремится к постоянному пределу.

РЕЛАКСАЦИОННОЕ УРАВНЕНИЕ

Запишем гамма-тоннен квадрупольного ядра в следующем виде :

$$\hat{H} = \hbar \nu_q (\epsilon_x \epsilon_x - \delta_{ik} / 3) \hat{T}_{ik}, \quad \hat{T}_{ik} \equiv \hat{S}_i \hat{S}_k + \hat{S}_k \hat{S}_i - \frac{2}{3} S^2 \delta_{ik}, \quad (1)$$

где  $\vec{\epsilon}$  - ось симметрии градиента электрического поля на ядре,  $\hat{T}_{ik}$  - неприводимый тензорный спинный оператор. В результате движения молекулы изменяется ориентация вектора  $\vec{\epsilon}$  и, следовательно, градиент электрического поля на ядре, что и является причиной квадратной полев релаксации. Будем считать, что молекула движется в некотором поле  $U(\vec{\epsilon})$ . Уравнение движения молекулы может быть записано в виде

$$J \dot{\vec{\omega}} = -\lambda \vec{\omega} - \vec{R} \times \vec{U} + \vec{K} \text{сл.} \quad (2)$$

где  $\vec{\omega}$  - угловая скорость молекулы,  $J$  - ее момент инерции,  $\vec{K}_{сл}(t)$  - момент случайных сил, принимаемых в дальнейшем  $\delta$  - коррелированными по времени,  $\vec{R} \equiv \vec{\epsilon} \times \partial / \partial \vec{\epsilon}$  и  $\lambda$  - коэффициент трения. В соответствии с уравнением (2) характерное время регулярной части изменения  $\vec{\omega}$  может быть оценено как  $J/\lambda$  и по порядку величины составляет  $10^{-10} - 10^{-11}$  с. Так как период квадратных колебаний имеет порядок  $\sqrt{q} \sim 10^{-11}$  с, то можно с большой степенью точности не учитывать в выражении (2) инерционный член  $J \dot{\vec{\omega}}$ . Это дает возможность найти из выражения (2) величину  $\vec{\omega}$  и получить уравнение движения вектора  $\vec{\epsilon}$ :

$$\dot{\vec{\epsilon}} = \frac{1}{\lambda} \vec{\epsilon} \times \vec{R} \times \vec{U} - \vec{\epsilon} \times \vec{K} \text{сл.} \quad (3)$$

Считая это уравнение и уравнение Шредингера уравнениями Ланжевена, в которых случайными функциями времени являются, кроме компонента вектора  $\vec{\epsilon}$ , также и компоненты волновой функции ядра  $\psi$ , и пользуясь известными методами теории случайных процессов, можно получить соответствующее рассматриваемому процессу уравнение Эйнштейна-Фокера:

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \sum_{n,m} \left( \frac{\partial}{\partial c_n} H_{nm} c_m + \frac{\partial}{\partial c_m^*} H_{nm}^* c_m^* \right) W - \frac{1}{\tau_B} \vec{R} (W \vec{R} \cdot \vec{U} + \vec{R} W) = 0, \quad (4)$$

где  $c_n$  - компоненты  $\psi$  в некотором базисе,  $W(\vec{\epsilon}, c_n, t)$  - функция распределения упомянутых случайных переменных,  $\tau_B \equiv \lambda / kT$  - характерное время ориентационной броуновской диффузии молекул. Стационарным решением уравнения (4) является больцмановская функция распре-

деления по углам, не зависящая от  $c_n$ :

$$W_0 = \text{const} \exp(-U/kT). \quad (5)$$

Так как время  $\tau_B$  по порядку величины значительно меньше периода квадратных колебаний (в области пригодности классического описания движения решетки), то в эксперименте по ЯКР наблюдаются уровни гамильтониана (1), усредненного по углам с функцией распределения (5), который мы обозначим  $\hat{H}_0$ . Будем находить скорость изменения величины  $E$ , определяющей макроскопическую энергию квадратной подсистемы:

$$E \equiv \int d\vec{\epsilon} d\{c_n\} W Sp \hat{H}_0 \hat{\rho} \equiv \langle Sp \hat{H}_0 \hat{\rho} \rangle, \quad (6)$$

где  $\hat{\rho}$  - статистический оператор ядра, матричные элементы которого равны  $\rho_{nm} = c_n c_m^*$ , а  $d\{c_n\}$  - произведение дифференциалов всех переменных  $c_n$ . Умножив уравнение (4) на  $Sp \hat{H}_0 \hat{\rho}$  и интегрируя, можно установить, что уравнение для  $E$  оказывается не замкнутой и принадлежит бесконечной цепочке уравнений для моментов рассматриваемой нами мезомерной случайной функции. Эта цепочка уравнений распадается на второй шаг, если принять, что для полного макроскопического описания квадратной подсистемы достаточно присоединить к  $E$  величину  $G \equiv \langle \frac{1}{i\hbar} Sp [\hat{H}_0, \hat{H}] \hat{\rho} \rangle$ , которая, как будет видно, определяет скорость изменения  $E$ , и искать неравновесную функцию распределения в виде

$$W = W_0 \left( 1 + \alpha Sp \hat{H}_0 \hat{\rho} + \beta \frac{1}{i\hbar} Sp [\hat{H}_0, \hat{H}] \hat{\rho} \right). \quad (7)$$

Здесь величины  $\alpha$  и  $\beta$  - неизвестные пока функции времени, связанные с  $E$  и  $G$  алгебраическими уравнениями

$$E = E_0 + \alpha Sp \hat{H}_0^2 / 2(2s+1), \quad G = -\beta \langle Sp [\hat{H}_0, \hat{H}] \hat{\rho} \rangle / 2\hbar^2 (s+1)(2s+1), \quad (8)$$

где  $S$  - спин ядра. Уравнения (8) получены умножением соотношения (7) на  $Sp \hat{H}_0 \hat{\rho}$  и на  $\frac{1}{i\hbar} Sp [\hat{H}_0, \hat{H}] \hat{\rho}$  соответственно с учетом того, что

$$\langle c_n^* c_m \rangle_0 = \delta_{nm} / (2s+1), \quad \langle c_n^* c_m^* c_p^* c_q \rangle_0 = (\delta_{nm} \delta_{pq} + \delta_{nq} \delta_{mp}) / 2(s+1)(2s+1), \quad (9)$$

Умножив уравнение (4) на величины  $Sp \hat{H}_0 \hat{\rho}$  и  $Sp [\hat{H}_0, \hat{H}] \hat{\rho}$  и пользуясь выражением (7), получаем замкнутую систему уравнений для

$E$  и  $G$  :

$$\begin{aligned} \hat{E} = G, \quad \hat{G} &= -(E-E_0) - \frac{1}{\tau_B} B G, \\ A &= \langle Sp[\hat{H}_0 \hat{H}]^2 \rangle_0 / \langle \hat{H}^2 \rangle_0 \langle Sp[\hat{H}_0 \hat{H}]^2 \rangle_0, \end{aligned} \quad (10)$$

Так как характерны временем регулярной части изменения величины  $G$  является брауновское время  $\tau_B$ , для которого с хорошей степенью точности выполняется неравенство  $\tau_B \nu_Q \ll 1$ , то на временах наблюдения ЯНР можно считать  $\hat{G} = 0$  и из уравнений (10) получить релаксационное уравнение для  $\hat{E}$  :

$$\hat{E} = -\frac{1}{T_1} (E-E_0) \quad (11)$$

с временем релаксации  $T_1$ , которое определяется выражением

$$T_1 = \langle Sp[\hat{H}_0, \hat{R} \hat{H}]^2 \rangle_0 \langle \hat{H}^2 \rangle_0 \langle Sp[\hat{H}_0 \hat{H}]^2 \rangle_0^{-1}, \quad (12)$$

так что  $T_1 \sim (\tau_B \nu_Q)^{-1}$ .

ПОТЕНЦИАЛ С ОДНОЙ ЯМОЙ

Для получения явной зависимости  $T_1$  от температуры следует сделать предположение о явном виде потенциала  $U(\epsilon)$ . Рассмотрим простой случай, когда молекула совершает вращательные движения около некоторого равновесного направления  $\vec{n}$ , так что потенциал может быть записан в виде  $U = -U_0(\vec{\epsilon} \cdot \vec{n})$ . При малых углах  $\theta$  отклонения  $\vec{\epsilon}$  от  $\vec{n}$  потенциал  $U \sim \theta^2$ , что соответствует постановке задачи в теории Байера [4]. Мы не ограничиваемся здесь приближением малых углов. Используя формулы, приведенные в работе [5], можно вычислить средние значения в (12). В дальнейшем удобно выбрать ось  $Z$  в направлении равновесной ориентации молекулы  $\vec{n}$ . Тогда

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= L_2 \hat{T}_{zz}, \quad Sp[\hat{H}_0 \hat{H}] = L_2^2 \left( 4 \frac{L_3}{\xi} Sp[\hat{T}_{zz} \hat{T}_{zi}]^2 + 2 \frac{L_2}{\xi^2} Sp[\hat{T}_{zz} \hat{T}_{ik}]^2 \right), \\ Sp[\hat{H}_0, \hat{R}_i \hat{H}]^2 &= 4 \left( L_2 - 4 \frac{L_3}{\xi} \right) Sp[\hat{T}_{zz} \hat{T}_{zi}]^2 + 4 \left( \frac{L_4}{\xi} - 2 \frac{L_2}{\xi^2} \right) \cdot Sp[\hat{T}_{zz} \hat{T}_{ik}]^2, \end{aligned} \quad (13)$$

где использованы функции  $L_n(\xi)$  аргумента  $\xi = U_0/kT$  ( $U_0$  - глубина ямы), связанные простыми рекуррентными соотношениями с функцией Ланжевена  $L_1 = ct h \xi - 1/\xi$ ,

$$L_{n-1} - L_{n+1} = (2n+1) \frac{L_n}{\xi}. \quad (14)$$

Учитывая асимптотическое поведение этих функций при  $\xi \rightarrow \infty$ , находим

$$L_n(\xi) \rightarrow 1 + O\left(\frac{1}{\xi}\right) \quad (15)$$

( $\xi \rightarrow \infty$  соответствует низким температурам), из соотношений (13) получаем  $Sp[\hat{H}_0 \hat{H}]^2 \sim 1/\xi$  и  $Sp[\hat{H}_0, \hat{R} \hat{H}]^2 \sim 1$ . Отсюда следует, что в этом пределе  $T_1 \sim \xi^2$  - такой результат содержится в теории Байера. В обратном предельном случае  $\xi \rightarrow 0$  (высокие температуры), когда теория Байера не пригодна,  $T_1$  перестает зависеть от температуры, что можно видеть, если учесть асимптотическое поведение функций  $L_n$  при  $\xi \rightarrow 0$  :

$$L_n(\xi) \rightarrow \frac{1}{(2n+1)!} \xi^{n+1} + O(\xi^{n+2}). \quad (16)$$

Отклонение от результатов теории Байера наступает в области температур  $kT \approx \frac{1}{5} U_0$ , т.е., когда температура становится сравнимой с температурой ориентационного плавления.

Авторы признательны И.А.Клицило за обсуждение ряда вопросов, относящихся к полученным результатам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ломбуллин Р.Ш. - Известия АН СССР, сер. физ., 1978, 42, 2018.
2. Martensjuk M.A., Shaposhnikov I.G. - V International Symposium on NQR Spectroscopy. Toulouse, 1979.
3. Марченко М.А. - У Межузовский семинар по органическим полупроводникам. Пермь, 1978.
4. Вувер Н. - Z.Phys., 1951, 130, 227.
5. Марченко М.А. - ЖЭТФ, 1974, 66, 2279.