ТРУДЫ ЕСТЕСТВЕННО-НАУЧНОГО ИНСТИТУТА
ПРИ ПЕРМСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ им. А. М. ГОРЬКОГО

Том XI 1966 Вып. 4

И. Г. Шапошников

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПАРАМАГНИТНОЙ СПИН-СПИНОВОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Дается обзор основных принципов феноменологической теории парамагнитных релаксационных явлений в твердых телах; особое внимание обращено на теорию спин-спиновой релаксации.

§ 1. Введение

1. Хорошо известно, что в парамагнитном теле, подверженном воздействию приложенного магнитного поля, имеющего постоянную и радиочастотную части:

$$\vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{\eta}_0 e^{i\omega t} \tag{1.1}$$

происходят релаксационные явления, а именно, возникает составляющая намагниченности с фазой, отличной от фазы поля, поглощается телом энергия поля и изменяется характер поляризации поля. Мы пользуемся здесь термином «релаксационные явления» в несколько более широком смысле, чем обычно: мы называем так не только само приближение к равновесию, но и различные явления, происходящие в теле, находящемся под воздействием переменного поля (1. 1), которые существенно связаны с законами приближения к равновесию. В приближении линейного ответа эти явления характеризуются комплексным тензором $\overline{\overline{\chi}}$ динамической дифференциальной восприимчивости:

$$\overline{\overline{\chi}} = \overline{\overline{\chi}}' - i\overline{\overline{\chi}}'' \tag{1.2}$$

2. Более 25 лет тому назад Гортер в Голландии и Завойский в СССР со своими группами начали систематическое изучение парамагнитных релаксационных явлений. Постепенно такие исследования сделались важными как с теоретической точки зрения (общие вопросы релаксации), так и с практической (радиоспектроскопия, квантовая радиофизика).

3. Пока не существует общей квантовой теории парамагнитных релаксационных явлений по причине математических трудностей, возни-

кающих на пути построения такой теории. Поэтому разумным является феноменологический подход к изучению этих явлений. Первая феноменологическая теория парамагнитной релаксации была дана Казимиром и Дю-Пре в 1938 г. в Голландии [1]. Затем последовал ряд работ [2—21], в которых теория была существенно развита.

4. Прежде всего, сформулируем несколько точнее проблему. Мы будем рассматривать парамагнитные тела, которые являются диэлектрическими кристаллами (монокристаллами или порошками) и парамагнетизм которых обязан только электронным спинам (например, соли элементов группы железа). Пусть образец, сделанный из такого парамагнетика, помещен в термостат температуры T_0 и подвержен воздействию приложенного поля (1.1), которое однородно внутри образца (обычно рассматриваются две относительные ориентации постоянного и переменного полей: $\vec{H}_0 \parallel \vec{\eta}_0$ и $\vec{H}_0 \perp \vec{\eta}_0$, и соответствующие случаи называются случаем параллельных полей и случаем перпендикулярных полей). В установившемся режиме макроскопический магнитный момент $\vec{M}$ тела дается выражением

$$\vec{M} = \vec{M}_0 + \vec{\xi}_0 e^{i\omega t}; \tag{1.3}$$

здесь $\vec{M}_0$ — равновесное значение $\vec{M}$, соответствующее T_0 и $\vec{H}_0$, т. е. $\vec{M}_0 = \overline{\overline{\chi}}_0(T_0)\ \vec{H}_0$, где $\overline{\overline{\chi}}_0(T_0)$ — тензор статической восприимчивости $\overline{\overline{\chi}}_0(T)$ при температуре $T = T_0$. Тензор $\overline{\overline{\chi}}$ комплексной динамической дифференциальной восприимчивости определяется выражением

$$\vec{\xi}_0 = \overline{\overline{\chi}} \cdot \vec{\eta}_0. \tag{1.4}$$

Он является функцией величин T_0, $\vec{H}_0$, ω:

$$\overline{\overline{\chi}} = \overline{\overline{\chi}}(T_0, \vec{H}_0, \omega). \tag{1.5}$$

Задача теории состоит в нахождении вида функции (1.5).

5. Для парамагнитных веществ, которые мы будем изучать, удобно рассматривать парамагнитное тело состоящим из двух систем: спинсистемы и решетки, как это было впервые сделано в [1]. Спинсистема микроскопически характеризуется спиновыми магнитными моментами, решетка — механическими и электрическими микроскопическими величинами тела. Спинсистема взаимодействует как с решеткой, так и с приложенным полем (1.1). Может оказаться нужным разделить спинсистему на подсистемы (различные спины или различные группы магнитных уровней гамильтониана). Имея в виду только общий обзор основных идей теории, которая будет обсуждаться далее, ограничимся рассмотрением наиболее простой ситуации, когда такое разделение не нужно.

6. Рассматривая парамагнитные релаксационные явления теоретически, необходимо учесть то обстоятельство, что парамагнитное тело проходит через неравновесные состояния будучи помещено в поле (1.1). Возможны разные типы неравновесных состояний: равновесие может отсутствовать в спинсистеме, в решетке, между спинсистемой и решеткой, между решеткой и термостатом. В теории Казимира и Дю-Пре [1] был рассмотрен простейший случай: $\vec{H}_0 \parallel \vec{\eta}_0$, решетка в равновесии внутри себя и с термостатом, спинсистема в равновесии внутри себя, но не в равновесии с решеткой (спин-решеточная релаксация в параллельных полях). В ходе дальнейшего развития феномено-

логической теории парамагнитной релаксации были рассмотрены более сложные случаи. Основная идея заключалась в учете отсутствия равновесия внутри спинсистемы (спин-спиновая релаксация) [5, 6, 11]. Были рассмотрены также некоторые случаи отсутствия равновесия внутри решетки [8, 18]. Далее будет дан обзор основных принципов теории, причем главное внимание будет обращено на теорию спин-спиновой релаксации.

7. Теория, которая будет обсуждаться, линейна в двух отношениях: кроме приближения линейного ответа, примем также приближение линейности уравнений теории относительно величин, характеризующих отклонение парамагнитного тела от равновесного состояния, соответствующего T_0 и $\vec{H}_0$ (приближение малой неравновесности).

§ 2. Термодинамика спинсистемы

1. В феноменологической теории парамагнитной релаксации используются методы термодинамики. Конечно, здесь нужна термодинамика неравновесных состояний. Это значит, что все термодинамические величины, которые будут использоваться, должны быть определены так, чтобы они были характеристиками как равновесных, так и неравновесных состояний (разумеется, это относится и к температуре, которая должна быть определена как частная производная макроскопической энергии по энтропии). Ниже будут даны некоторые термодинамические формулы для спинсистемы.

2. Рассмотрим систему, состоящую из парамагнитного тела и приложенного поля в границах тела. Частями этой системы являются спинсистема s тела, решетка l тела и приложенное поле f. Эта система взаимодействует с приложенным полем вне границ тела и с термостатом. Будем считать взаимодействие с термостатом только тепловым (и поэтому реализуемым через посредство решетки), объем V тела — постоянным и приложенное поле однородным внутри тела и исчезающим на некотором расстоянии вне его. Хорошо известно, что первый закон термодинамики для рассматриваемой нами сейчас системы в сделанных предположениях имеет вид:

$$dE = \delta Q_t + \frac{V}{4\pi}\vec{\mathbf{H}}\cdot d\vec{\mathbf{B}}, \tag{2.1}$$

здесь E — макроскопическая энергия рассматриваемой системы, δQ_t — тепло, получаемое системой от термостата, $\vec{\mathbf{H}}$ и $\vec{\mathbf{B}}$ — макроскопические магнитная напряженность и магнитная индукция внутри тела. Далее имеем:

$$E = E_s + E_l + E_f + E_{sl} + E_{sf}, \tag{2.2}$$

где E_s, E_l, $E_f = \frac{V}{8\pi}H^2$ — макроскопические энергии систем s, l, f и E_{sl}, E_{sf} характеризуют соответствующие взаимодействия; члена E_{lf} нет по причине отсутствия непосредственного взаимодействия между l и f. Внутри парамагнитного тела $\vec{\mathbf{H}} \approx \vec{H}$. Принимая это во внимание, получаем из (2.1) и 2.2) в разумном приближении:

$$dV = \delta Q + \vec{H}\cdot d\vec{M}, \tag{2.3}$$

где

$$U \equiv E_s + E_{sl} + E_{sf}, \tag{2.4}$$

$$\delta Q \equiv -(dE_l - \delta Q_t). \tag{2.5}$$

Величина V есть полезная термодинамическая характеристика спинсистемы (не являющаяся, однако, макроскопической энергией спинсистемы, которой она обычно называется). Что касается δQ, то смысл этой величины можно выяснить следующим образом. Величина $(dE_l - \delta Q_t)$ есть часть изменения макроскопической энергии решетки обязанная только взаимодействию решетки со спинсистемой. Так как это взаимодействие тепловое (т. е. реализуется через посредство теплового движения в решетке), то δQ — тепло, получаемое спинсистемой от решетки.

Формула (2.3) является одной из основных формул феноменологической теории парамагнитной релаксации (хотя это и не есть первый закон термодинамики для спинсистемы, так как V не есть макроскопическая энергия спинсистемы).

3. Теперь нужно обсудить вопрос о том, какие величины могут быть выбраны в качестве термодинамических координат спинсистемы, т. е. независимых между собой макроскопических величин, вполне характеризующих состояния этой системы с макроскопической точки зрения. Если система, состоящая из частей s, l, f, находится в равновесии, то величины E, $\vec{\mathbf{B}}$ могут быть взяты в качестве ее термодинамических координат (это следует из вида первого закона термодинамики (2.1)). Очевидно температура и напряженность приложенного поля также могут быть взяты за термодинамические координаты этой системы в равновесии. А это значит, что температура T спинсистемы и напряженность $\vec{H}$ приложенного поля могут быть равновесными термодинамическими координатами для спинсистемы, т. е., что можно написать для любой макроскопической величины А характеризующей спинсистему

$$A = A(T, \vec{H}), \tag{2.6}$$

если состояние спинсистемы равновесное. А если спинсистема проходит через неравновесные состояния? Делаем следующее предположение: величины T, $\vec{H}$, $\vec{M}$ могут быть выбраны в качестве термодинамических координат для неравновесных состояний спинсистемы. Это значит, что для неравновесных состояний спинсистемы будет

$$A = A(T, \vec{H}, \vec{M}) \tag{2,7}$$

вместо (2. 6). Именно эти термодинамические координаты T, $\vec{H}$, $\vec{M}$ мы будем использовать далее.

4. Выбрав термодинамические координаты для неравновесных состояний спинсистемы, мы можем теперь ввести величины, характеризующие отклонение парамагнитного тела от равновесного состояния, соответствующего T_0 и $\vec{H}_0$:

$$T - T_0 \equiv \vartheta, \quad \vec{H} - \vec{H}_0 = \vec{\eta}, \quad \vec{M} - \vec{M}_0 \equiv \vec{\xi}. \tag{2.8}$$

Это и есть величины, о которых говорилось в 7, § 1.

5. Другой основной формулой теории является формула второго закона термодинамики для спинсистемы. Есть два разных рода причин изменения энтропии спинсистемы: тепловое взаимодействие спинсистемы

с решеткой и неравновесность процессов, идущих внутри спинсистемы. Часть изменения энтропии спинсистемы, обязанная тепловому взаимодействию с решеткой, равна $\delta Q/T$. Относительно части этого изменения, обязанной неравновесности идущих в спинсистеме процессов, мы делаем следующее предположение: в нашем случае она равна $\vec{y}\cdot d\vec{M}$, где $\vec{y}$ — некоторая термодинамическая характеристика спинсистемы, обращающаяся в нуль тогда и только тогда, когда спинсистема проходит через равновесные состояния. Это предположение довольно естественно. В самом деле, неравновесный процесс в спинсистеме, рассматриваемый нами, именно и заключается в изменении $\vec{M}$. Таким образом, мы получаем второй закон термодинамики для спинсистемы:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \vec{y}\cdot d\vec{M}. \tag{2.9}$$

6. Далее будет нужен некоторый неравновесный термодинамический потенциал $\Phi=\Phi(T, \vec{H}, \vec{M})$ спинсистемы, определенный так:

$$\Phi \equiv U - \vec{H}\cdot\vec{M} - TS; \tag{2.10}$$

здесь $\vec{H}=\vec{H}(t)$ (например, из (1. 1)). Из (2. 10), (2. 3), 2. 9) легко получаем:

$$d\Phi = -SdT - \vec{M}\cdot d\vec{H} + \vec{x}\cdot d\vec{M}, \tag{2.11}$$

где $\vec{x} \equiv -T\vec{y}$. Очевидно $\vec{x}=0$ есть условие равновесности процесса (см. 5, § 2). Обозначив величину Φ для случая спинсистемы, проходящей через равновесные состояния, через Φ_0 и положив $\vec{x}=0$ в (2. 11), получим:

$$d\Phi_0 = -SdT - \vec{M}\cdot d\vec{H}. \tag{2.12}$$

Это означает, что $\Phi_0=\Phi_0(T, \vec{H})$ есть равновесный термодинамический потенциал спинсистемы. Очевидно

$$\Phi_0(T, \vec{H}) = \Phi\,[T, \vec{H}, \vec{M}(T, \vec{H})], \tag{2.13}$$

где $\vec{M}(T, \vec{H})$ есть равновесное значение $\vec{M}$, соответствующее T и $\vec{H}$, которое можно найти из условия равновесности процесса $\vec{x}=0$. Воспользовавшись (2. 11), это условие можно написать в виде:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\vec{M}} = 0. \tag{2.14}$$

Для парамагнетика какого-либо конкретного рода вид функции $\Phi(T, \vec{H}, \vec{M})$ может быть найден приближенно, если известен вид функции $\Phi_0(T, \vec{H})$. Разлагая Φ в ряд по степеням $\vec{M}$ до членов второго порядка включительно и учитывая (2. 11), получаем

$$\Phi = A(T) - H_jM_j + B_{jk}(T, \vec{H})\,M_jM_k, \tag{2.15}$$

где использовано обычное правило суммирования. Величина A не зависит от $\vec{H}$ по той причине, что магнитное поле не может влиять на свойства ненамигниченного парамагнитного тела. Функции $A(T)$ и $B_{jk}\,(T, \vec{H})$ можно легко найти при помощи (2. 14) и (2. 13).

§ 3. Макроскопическая кинетика спинсистемы

1. Кроме методов термодинамики в феноменологической теории парамагнитной релаксации используются также методы макроскопической кинетики. Наряду с двумя термодинамическими формулами (2, 3) и (2.9), в этой теории основную роль играют две кинетические формулы, а именно, выражение для δQ и уравнение движения для $\vec{M}$.

2. Величина δQ есть часть изменения макроскопической энергии спинсистемы, обязанная только тепловому взаимодействию этой системы с решеткой (см. 2, § 2). Будем рассматривать макроскопическую энергию спинсистемы как функцию величин T, $\vec{H}$. $\vec{M}$. Вообще говоря, спин-решеточное взаимодействие может изменять непосредственно как T — если $T \neq T_l$ (где T_l температура решетки), так и $\vec{M}$ — если $\vec{M} \neq \overline{\overline{\chi}}_0(T_0) \cdot \vec{H}$. Очевидно, T_l есть функция пространственных координат и времени, определяемая уравнением теплопроводности решетки с функцией источников, обязанной спин-решеточному взаимодействию, и тепловыми условиями на поверхности образца. Соответствующие эффекты были рассмотрены [8, 18]. Но так как эти эффекты играют вторичную роль в рассматриваемых нами явлениях, мы примем здесь просто $T_l = T_0$. Таким образом, δQ есть функция величин $(T - T_0)$ и $[\vec{M} - \overline{\overline{\chi}}_0(T_0) \cdot \vec{H}]$, и для малого промежутка времени dt в приближении малой неравновесности будем иметь

$$\delta Q = -\alpha\vartheta dt + \vec{\beta} \cdot (\vec{\xi} - \overline{\overline{\chi}}_0 \cdot \vec{\eta})\, dt \tag{3.1}$$

с $\overline{\overline{\chi}}_0 \equiv \overline{\overline{\chi}}_0(T_0)$, где $\alpha > 0$ и $\vec{\beta}$ могут быть функциями T_0 и $\vec{H}_0$. Если спин-решеточное взаимодействие не затрагивает $\vec{M}$ непосредственно или если макроскопическая энергия спинсистемы не зависит от $\vec{M}$, второго члена в правой части (3.1) не будет, и выражение для δQ упрощается:

$$\delta Q = -\alpha\vartheta\, dt \tag{3.2}$$

(ср. [12, 16]).

3. Если спинсистему можно считать проходящей через равновесные состояния, то уравнение движения для $\vec{M}$ следует из равновесного соотношения $\vec{M} = \overline{\overline{\chi}}_0(T) \cdot \vec{H}$. Мы получаем:

$$\dot{\vec{\xi}} = \overline{\overline{\chi}}_0 \cdot \dot{\vec{\eta}} + \overline{\overline{\chi}}_0' \cdot \vec{H}_0 \dot{\vartheta} \tag{3.3}$$

с $\overline{\overline{\chi}}_0' \equiv [d\overline{\overline{\chi}}_0(T)/dT]_{\tau=\tau_0}$ после линеаризации относительно величин (2.8).

4. Пусть теперь спинсистема проходит через неравновесные состояния. Делались различные попытки написать в этом случае уравнение движения для $\vec{M}$ феноменологически или полуфеноменологически. Следующий подход является довольно общим в рамках нашей линейной теории.

Изменение $\vec{M}$ может быть обязано причинам трех родов: внутренним взаимодействиям в спинсистеме, воздействиям на спинсистему со стороны решетки и воздействию на нее со стороны приложенного поля. Считая соответствующие изменения $\vec{M}$ аддитивными и учитывая приближение малой неравновесности, мы примем для частей $\dot{\vec{M}}$, обязанных внутренним взаимодействиям в спинсистеме и спин-решеточным взаимодействиям, выражения, линейные в членах первого порядка разложений величин $[\vec{M} - \overline{\overline{\chi}}_0(T)\cdot\vec{H}]$ и $[\vec{M} - \overline{\overline{\chi}}_0(T_0)\cdot\vec{H}]$ по степеням величин (2. 8) (ср. аргументацию в 2, этот §). Что касается выражения для части $\vec{M}$, обязанной воздействию на спинсистему со стороны решетки, то оно должно быть линейным в магнитной напряженности и в намагниченности (в силу приближения линейного ответа и слабой поляризуемости парамагнитного тела) и должно исчезать для равновесных состояний спинсистемы. Учитывая приближение слабой неравновесности, мы примем выражение, линейное в членах первого порядка величины $[\vec{M} - \overline{\overline{\chi}}_0(T)\cdot\vec{H}]\times\vec{H}$. Таким образом, мы получаем:

$$\dot{\vec{\xi}} = -\overline{\overline{\varkappa}}\cdot(\vec{\xi} - \overline{\overline{\chi}}_0\cdot\vec{\eta} - \overline{\overline{\chi}}_0'\cdot\vec{H}_0\vartheta) - \overline{\overline{\lambda}}\cdot(\vec{\xi} - \overline{\overline{\chi}}_0\cdot\vec{\eta}) - \overline{\overline{g}}\cdot[\vec{H}_0\cdot(\vec{\xi} - \overline{\overline{\chi}}_0\cdot\vec{\eta} - \overline{\overline{\chi}}_0'\cdot\vec{H}_0\vartheta)]; \tag{3.4}$$

здесь тензор $\overline{\overline{g}}$ не зависит от макроскопических величин, характеризующих состояния спинсистемы, а тензоры $\overline{\overline{\chi}}$ и $\overline{\overline{\lambda}}$ могут зависеть от T_0 и $\vec{H}_0$. В случае, когда спин-решеточные взаимодействия не затрагивают непосредственно $\vec{M}$, нужно положить $\overline{\overline{\lambda}}=0$ (ср. [21], где гироскопический член был написан, однако, не совсем правильно).

5. Наиболее простыми в отношении магнитных свойств являются парамагнитные тела, не обладающие макроскопической анизотропией в отсутствии приложенного магнитного поля и намагниченности. Представляет интерес вопрос о том, в какой мере является в этом смысле изотропным поликристаллический порошок. Во всяком случае, он будет таким, если достаточно мала анизотропия соответствующих монокристаллов.

Рассмотрим парамагнитный образец, не обладающий анизотропией в отсутствие приложенного поля. Статическая восприимчивость $\overline{\overline{\chi}}_0(T)$ и тензор $\overline{\overline{g}}$ имеют тогда вид $\chi_0(T)\delta_{jk}$ и $g\delta_{jk}$ со скалярами $\chi_0(T)$ и g. В присутствии приложенного поля образец становится анизотропным. Поэтому в рассматриваемом случае тензоры $\overline{\overline{\varkappa}}$ и $\overline{\overline{\lambda}}$ могут и не иметь аналогичного вида.

В случае отсутствия естественной анизотропии $\vec{H}_0$ может входить в $\overline{\overline{\varkappa}}$ и $\overline{\overline{\lambda}}$ (а также и в α), очевидно, только как H_0, так что, вообще говоря, $\alpha=\alpha(T_0, H_0)$, $\overline{\overline{\varkappa}}=\overline{\overline{\varkappa}}(T_0, H_0)$, $\overline{\overline{\lambda}}=\overline{\overline{\lambda}}(T_0, H_0)$.

6. Если представляет интерес ситуация, когда спин-решеточные взаимодействия не затрагивают непосредственно $\vec{M}$, мы получаем из (3.4) для парамагнетика, не обладающего иной анизотропией, кроме связанной с присутствием приложенного поля, в простом случае, когда $\overline{\overline{\varkappa}}$ имеет вид $\varkappa\delta_{jk}$ со скаляром $\varkappa$:

$$\dot{\vec{\xi}} = -\varkappa(\vec{\xi} - \chi_0\vec{\eta} - \chi_0'\vec{H}_0\vartheta) - g[\vec{H}_0\times(\vec{\xi} - \chi_0\vec{\eta})]. \tag{3.5}$$

В параллельных полях (3.5) дает просто:

$$\dot{\xi} = -\varkappa(\xi - \chi_0\eta - \chi_0'H_0\vartheta). \tag{3.6}$$

§ 4. Общая схема теории

1. Чтобы получить комплексную восприимчивость $\overline{\overline{\chi}}$, определенную (1.4), мы должны воспользоваться уравнением (3.4) и линеаризованным уравнением (2.3) с выражением (3.1) для δQ, подставив в эти уравнения ϑ, $\vec{\eta}$, $\vec{\xi}$ в виде $\vartheta_0 e^{i\omega t}$, $\vec{\eta}_0 e^{i\omega t}$, $\vec{\xi}_0 e^{i\omega t}$. Можно было бы написать формулы для χ_{jk} в самом общем случае, когда имеется естественная анизотропия, взаимная ориентация $\vec{\mathbf{H}}_0$ и $\vec{\eta}_0$ произвольна и присутствуют все кинетические коэффициенты. Но этого не следует делать, так как получающиеся формулы чрезвычайно сложны. Для некоторых специальных случаев выражения для χ_{jk} будут даны позже (см. § 7).

Имея $\overline{\overline{\chi}}$, можно найти законы различных парамагнитных релаксационных явлений (см. § 1). Ниже дается соответствующая схема.

2. Начнем с энергии приложенного магнитного поля, поглощаемой парамагнитным телом. Согласно (2.1), величина $\frac{V}{4\pi}\vec{\mathbf{H}}\cdot d\vec{\mathbf{B}}$ — часть изменения макроскопической энергии системы, состоящей из парамагнитного тела и приложенного поля внутри него, обязанная только взаимодействию этой системы с приложенным полем вне тела. Макроскопическую энергию упомянутой системы можно приближенно считать аддитивно складывающейся из макроскопических энергий тела и приложенного поля внутри него (по причине слабой поляризуемости парамагнетика). Значит, вычитая из величины $\frac{V}{4\pi}\vec{\mathbf{H}}\cdot d\vec{\mathbf{B}}$ изменение энергии $\frac{V}{8\pi}H^2$ приложенного поля внутри тела, мы получим энергию, поглощаемую телом. В приближении $\vec{\mathbf{H}}\approx\vec{H}$ это дает $\vec{H}\cdot\dot{\vec{M}}$ для быстроты поглощения энергии. Для получения разумной характеристики поглощения нужно усреднить эту величину по времени за период радиочастотного поля:

$$W\equiv\overline{\vec{H}\dot{\vec{M}}}. \tag{4.1}$$

Так как правая часть (4.1) не линейна относительно $\vec{\eta}$ и $\vec{\xi}$, то мы должны воспользоваться действительными выражениями для этих величин вместо комплексных. Пусть, например, $e^{i\omega t}$ в (1.1) означает, что в соответствующем действительном выражении должен быть $\sin\omega t$, тогда вместо (1.1) мы имеем:

$$\vec{H}=\vec{H}_0+\vec{\eta}_0\sin\omega t. \tag{4.2}$$

В приближении линейного ответа имеем:

$$\vec{M}=\vec{M}_0+\overline{\overline{\overline{\chi}}}\cdot\vec{\eta}_0\sin(\omega t-\varphi) \tag{4.3}$$

с $\overline{\overline{\overline{\chi}}}$ и φ, характеризующими ответ в установившемся режиме, причем

$$\overline{\overline{\chi}}'=\overline{\overline{\overline{\chi}}}\cos\varphi,\quad \overline{\overline{\chi}}''=\overline{\overline{\overline{\chi}}}\sin\varphi \tag{4.4}$$

для $\overline{\overline{\chi}}=\overline{\overline{\chi}}'-i\overline{\overline{\chi}}''$ из (1.4). Пользуясь (4.2) — (4.4), находим из (4.1):

$$W=\frac{1}{2}\omega\chi''_{jk}\eta_{oj}\eta_{ok} \tag{4.5}$$

с обычным правилом суммирования.

3. Далее рассмотрим появление составляющей намагниченности, не

совпадающей по фазе с радиочастотным полем. Из (4.3), (4.4) находим действительное выражение для $\vec{\xi}$:

$$\vec{\xi} = \overline{\overline{\chi}}' \cdot \vec{\eta} - \frac{\overline{\overline{\chi}}''}{\omega} \cdot \dot{\vec{\eta}} \tag{4.6}$$

с $\vec{\eta} = \vec{\eta}_0 \sin \omega t$.

4. Наконец, обратимся к эффектам изменения поляризации радиочастотного поля. Известны два вида таких радиочастотных магнитооптических эффектов: радиочастотный эффект Фарадея, когда направление распространения волны параллельно направлению $\vec{H}_0$, и радиочастотный эффект Фохта, когда эти два направления перпендикулярны друг другу. Оба эти эффекта характеризуются соответствующим образом определенными углами вращения. Для нахождения этих углов нужно, очевидно, написать макроскопические уравнения Максвелла для внутренних точек парамагнитного тела и найти волновые решения этих уравнений с граничными условиями, соответствующими волне вне тела. Так как диэлектрическая релаксация нами сейчас не рассматривается, то электрическую восприимчивость нужно считать действительной. Удобно решать уравнения Максвелла относительно переменной части $\vec{h}$ магнитной напряженности $\vec{H}$. Для величины $\vec{\xi}$, которая войдет в уравнения Максвелла, мы имеем $\vec{\xi} = \overline{\overline{\chi}} \cdot \vec{\eta}$ с $\overline{\overline{\chi}}$, определенным посредством (1.4), где $\vec{\eta}$ есть переменная часть магнитной напряженности $\vec{H}$. Но для парамагнетика мы можем положить приближенно $\vec{\xi} = \overline{\overline{\chi}} \cdot \vec{h}$. Таким образом, $\overline{\overline{\chi}}$ входит в подлежащие решению уравнения, в силу чего углы вращения, характеризующие эффекты Фарадея и Фохта, выражаются через χ_{jk}. Соответствующие выражения в общем случае очень сложны. Мы приведем их в § 7 только для случая, когда отсутствует естественная анизотропия.

§ 5. Случай нормального парамагнетизма

1. Намеченная в § 4 общая программа может быть реализована для конкретного парамагнетика только, если для него известен вид функций $\overline{\overline{\chi}}_0(T)$ и $U(T, \vec{H}, \vec{M})$. В довольно широких интервалах температур и напряженностей поля многие парамагнитные вещества, упомянутые в § 1, с хорошей степенью точности подчиняются закону Кюри

$$\overline{\overline{\chi}}_0(T) = \frac{\overline{\overline{C}}}{T} \tag{5.1}$$

и для равновесной теплоемкости спинсистемы

$$C_{\vec{M}} = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_{\vec{M}=\mathrm{const}} = \frac{\partial U(T, \vec{M})}{\partial T} \tag{5.2}$$

закону

$$C_{\vec{M}} = \frac{b}{T^2}; \tag{5.3}$$

здесь $\overline{\overline{C}}$ — симметричный тензор (в случае отсутствия естественной анизотропии, $C_{jk} = c\delta_{jk}$ с константой Кюри c) и b называется константой магнитной теплоемкости. Мы будем называть такие парамагнетики нормальными.

2. Что касается $U(T, \vec{H}, \vec{M})$, вид этой функции для нормального парамагнетика может быть найден следующим образом. Имея (5.1) и (5.3), находим обычными термодинамическими методами равновесный потенциал Φ_0, затем при помощи (2.14) и (2.13) находим A и B_{jk} из (2.15) и получаем функцию $\Phi(T, \vec{H}, \vec{M})$:

$$\Phi = -\frac{b}{2T} - H_j M_j + T a_{jk} M_j M_k, \tag{5.4}$$

где величины a_{jk} представляют собой некоторые комбинации компонент C_{jk} тензора $\overline{\overline{C}}$. Для случая парамагнетика без естественной анизотропии результат выглядит проще:

$$\Phi = -\frac{b}{2T} - \vec{H}\cdot\vec{M} + \frac{TM^2}{2C}. \tag{5.5}$$

Теперь при помощи (2.10), (2.11) и (5.4) легко получаем:

$$U = -\frac{b}{T} \tag{5.6}$$

§ 6. Спин-решеточная релаксация

1. Сначала приведем результаты первой феноменологической теории парамагнитных релаксационных явлений, данной Казимиром и Дю-Пре ([1], см. § 1). Это теория спин-решеточной релаксации в параллельных полях для нормального парамагнетика без естественной анизотропии, причем температура решетки считается постоянной и равной T_0 (см. 2, § 3).

2. Так как спинсистема проходит через равновесные состояния, то нет необходимости реализовать общую программу § 4 (хотя это и можно было бы, конечно, сделать). Проще воспользоваться (как это и было сделано Казимиром и Дю-Пре) (3.3), (5.1) с $C_{jk} = c\delta_{jk}$ (2.3) (после линеаризации относительно величин (2.8), (3.2), (5.6) и учесть $H_0 \,||\, \eta_0$. Это дает: $\chi = \chi' - i\chi''$,

$$\frac{\chi'}{\chi_0} = 1 - \frac{F\tau_l^2\omega^2}{1+\tau_l^2\omega^2}, \tag{6.1}$$

$$\frac{\chi''}{\chi_0} = \frac{F\tau_l\omega}{1+\tau_l^2\omega^2}. \tag{6.2}$$

Здесь

$$\chi_0 = \frac{C}{T_0}; \tag{6.3}$$

$$F \equiv \frac{1}{1+(H_i/H_0)^2} \tag{6.4}$$

с

$$H_i \equiv \sqrt{\frac{b}{C}}; \tag{6.5}$$

$$\tau_l \equiv \frac{b}{T_0^l(1-F)}\,\frac{1}{\alpha} \tag{6.6}$$

с $\alpha(T_0, H_0)$ из (3.2).

3. Величина H_i есть некоторая удобная макроскопическая характеристика различных взаимодействий внутри парамагнитного тела. Эта величина имеет размерность магнитной напряженности. Ее называют обычно константой внутреннего поля.

4. Смысл величины τ_l следующий. Пусть $\vec{H}=\vec{H}_0$ и $(\vec{\xi})_{t=0} \neq 0$, $(\vartheta)_{t=0} \neq 0$; каков закон приближения $\vec{\xi}$ и ϑ к нулю для $t>0$, если в течение этого процесса спинсистема проходит через равновесные состояния? Чтобы был возможен равновесный процесс, мы должны взять $(\xi_x)_{t=0}=(\xi_y)_{t=0}=0$. Тогда уравнение (3.3) с $\vec{\eta}=0$ и линеаризованное уравнение (2.3) с δQ из (3.2) дают для нашего случая (нормальный парамагнетизм, нет естественной анизотропии): $\xi_x=0$, $\xi_y=0$, $\xi_z \sim e^{-t/\tau_l}$, $\vartheta \sim e^{-t/\tau_l}$. Величина τ_l может быть названа временем равновесной продольной релаксации. Но так как кинетический коэффициент α характеризует спин-решеточное взаимодействие, то эта величина была названа спин-решеточным временем релаксации (см. [22]).

§ 7. Спин-спиновая релаксация: теория

1. Теперь обратимся к теории комплексной парамагнитной восприимчивости с учетом как спин-решеточной, так и спин-спиновой релаксации. Не будем пытаться полностью осуществить общую программу, намеченную в § 4. Наша цель будет заключаться в том, чтобы обсудить типичные результаты общей теории, позволяющие увидеть, каким образом реализуется ее основная идея — учет того факта, что спинсистема проходит через неравновесные состояния. Мы ограничимся рассмотрением нормальных парамагнетиков в случаях, когда нет естественной анизотропии, спин-решеточные взаимодействия не затрагивают непосредственно $\vec{M}$ и тензор $\vec{\varkappa}$ имеет вид $\varkappa\delta_{jk}$. Таким образом, мы будем пользоваться (3.5) вместо (3.4) и (3.2) вместо (3.1).

2. Рассмотрим случай произвольной взаимной ориентации $\vec{H}_0$ и $\vec{\eta}_0$, при $\vec{H}_0$ направленном по оси z. Пользуясь (3.5), (5.1) с $C_{jk}=c\delta_{jk}$, (2.3) с (5.6) и (3.2) в схеме § 4, получаем [20, 14, 5, 6]:

$$\bar{\bar{\chi}} = \begin{pmatrix} \chi_\perp & -i\delta & 0 \\ i\delta & \chi_\perp & 0 \\ 0 & 0 & \chi_\parallel \end{pmatrix}; \tag{7.1}$$

здесь $\chi_\parallel = \chi'_\parallel - i\chi''_\parallel$, $\chi_\perp = \chi'_\perp - i\chi''_\perp$, $\delta = \delta' - i\delta''$

$$\frac{\chi'_\parallel}{\chi_0} = \frac{1+(1-F)\,\tau_l^2\omega^2}{[1-(1-F)\,\tau_l\tau_s\omega^2]^2+(\tau_l+\tau_s)^2\omega^2}, \tag{7.2}$$

$$\frac{\chi''_\parallel}{\chi_0} = \frac{(F\tau_l+\tau_s)\,\omega+(1-F)^2\tau_l^2\tau_s\omega^3}{[1-(1-F)\,\tau_l\tau_s\omega^2]^2+(\tau_l+\tau_s)^2\omega^2}, \tag{7.3}$$

$$\frac{\chi'_\perp}{\chi_0} = \frac{\left(1+\tau_s^2\omega_0^2\right)^2+\left(1-\tau_s^2\omega_0^2\right)\tau_s^2\omega^2}{\left[1+\tau_s^2\left(\omega_0^2-\omega^2\right)\right]^2+4\tau_s^2\omega^2}, \tag{7.4}$$

$$\frac{\chi''_\perp}{\chi_0} = \frac{\left[1+\tau_s^2\left(\omega_0^2+\omega^2\right)\right]\tau_s\omega}{\left[1+\tau_s^2\left(\omega_0^2-\omega^2\right)\right]^2+4\tau_s^2\omega^2}, \tag{7.5}$$

$$\frac{\delta'}{\chi_0} = \frac{\left[1+\tau_s^2\left(\omega_0^2-\omega^2\right)\right]\tau_s^2\omega_0\omega}{\left[1+\tau_s^2\left(\omega_0^2-\omega^2\right)\right]^2+4\tau_s^2\omega^2}, \tag{7.6}$$

$$\frac{\delta''}{\chi_0} = \frac{2\tau_s^3\omega_0\omega^2}{\left[1+\tau_s^2\left(\omega_0^2-\omega^2\right)\right]^2+4\tau_s^2\omega^2}, \tag{7.7}$$

$$\omega_0 \equiv gH_0 \tag{7.8}$$

и

$$\tau_s \equiv \frac{1}{\varkappa} \tag{7.9}$$

с g и $\varkappa(T_0, H_0)$ из (3.5).

3. Чтобы выяснить смысл величин ω_0 и τ_s, положим $H=H_0$ и напишем упомянутые выше уравнения (см. 2, § 7). При начальных значениях $\xi_x(0)\equiv\zeta_1$, $\xi_y(0)\equiv\zeta_2$, эти релаксационные уравнения дают для $t>0$: $\xi_x=\sqrt{\zeta_1^2+\zeta_2^2}e^{-t/\tau_s}\cos(\theta-\omega_0 t)$, $\xi_y=\sqrt{\zeta_1^2+\zeta_2^2}e^{-t/\tau_s}\sin(\theta-\omega_0 t)$ с $\theta\equiv arctg(\zeta_2/\zeta_1)$, т. е. затухающую прецессию $\vec{M}$ около направления $\vec{H}_0$ с частотой ω_0 и «временем затухания» τ_s. Величину τ_s следовало бы назвать временем поперечной релаксации. Но эта величина характеризует релаксационный процесс, который обязан только внутренним взаимодействиям в спинсистеме. С другой стороны, легко видеть из релаксационных уравнений, что в постоянном приложенном поле изменение $\vec{\xi}$ будет изотермическим, если (и только если) $\vec{\xi}\perp\vec{\mathbf{H}}_0$ (чисто поперечная релаксация намагниченности, которую можно осуществить, взяв $\xi_z=(0)$, $\vartheta(0)=0$. По этой причине τ_s было названо [15] временем изотермической спин-спиновой релаксации.

4. Что касается релаксационных законов для ξ_z и ϑ, то для этих величин релаксационные уравнения дают суммы двух экспоненциальных выражений с «временами затухания», довольно сложно зависящими как от τ_l, так и от τ_s. Таким образом, в общем случае не существует одного времени продольной релаксации. Но в случае адиабатической релаксации (т. е. в случае, когда нет теплового обмена между спинсистемой и решеткой) результат оказывается значительно более простым. Положив $\alpha=0$ в релаксационных уравнениях, мы получаем:

$$\xi_z=\xi_z(\infty)+[\xi_z(0)-\xi_z(\infty)]\,e^{-t/\tau_s^*},\quad \vartheta=\vartheta(\infty)+[\vartheta(0)-\vartheta(\infty)]\,e^{-t/\tau_s^*}$$
$$\tau_s^*\equiv\tau_s(1-F). \tag{7.10}$$

Величина τ_s может быть названа временем неравновесной адиабатической продольной релаксации. В [15] она была названа временем адиабатической спин-спиновой релаксации.

5. В параллельных полях (когда $\vec{\eta}=[0, 0, \eta]$) и в перпендикулярных полях (когда, например, $\vec{\eta}=[\eta, 0, 0]$) (7. 1) дает соответственно $\xi=\chi_{\parallel}\eta$ и $\xi_x=\chi_{\perp}\eta$. Поэтому $\chi_{\parallel}$ и $\chi_{\perp}$ часто называют продольной и поперечной восприимчивостями.

Если в случае параллельных полей положить $\tau_s=0$ в (7.2) и (7.3), получим (6.1), (6.2). Это означает, что τ_s характеризует роль, которую играет спин-спиновая релаксация в парамагнитных релаксационных явлениях. В случае перпендикулярных полей, как видно из (7.4), (7.5), существенна только спин-спиновая релаксация.

Для $H_0=0$ получаем из (7.2) — (7.5) : $(\chi'_{\parallel})_{H_0=0} = (\chi'_{\perp})_{H_0=0} \equiv \chi'(0)$, $(\chi''_{\parallel})_{H_0=0} = (\chi''_{\perp})_{H_0=0} \equiv \chi''(0)$

$$\frac{\chi'(0)}{\chi_0} = \frac{1}{1+\tau_s^2(0)\,\omega^2}, \tag{7.11}$$

$$\frac{\chi''(0)}{\chi_0} = \frac{\tau_s(0)\,\omega}{1+\tau_s^2(0)\,\omega^2}. \tag{7.12}$$

Из (7.12) видно, что только спин-спиновая релаксация играет роль в поглощении при $\vec{H}_0=0$ («поглощение в нулевом поле»).

6. Важным оказывается случай (см. [23—31]), когда спинсистему можно считать изолированной от решетки в том смысле, что только спин-спиновая релаксация вносит вклад в парамагнитные релаксационные явления (разумеется, это не значит, что спин-решеточное взаимодействие полностью игнорируется — именно этим взаимодействием обусловлен переход в решетку энергии, поглощаемой спинсистемой из радиочастотного поля). В этом случае выражения (7.4) — (7.7) остаются без изменения, а в (7.2), (7.3) нужно положить $\tau_l\omega \to \infty$ при $\tau_s\omega$ конечном, что дает:

$$\frac{\chi'_{\parallel}}{\overset{*}{\chi}_0} = \frac{1}{1+\overset{*}{\tau}{}_s^2\,\omega^2}, \tag{7.13}$$

$$\frac{\chi''_{\parallel}}{\overset{*}{\chi}_0} = \frac{\overset{*}{\tau}_s\omega}{1+\overset{*}{\tau}{}_s^2\,\omega^2} \tag{7.14}$$

с

$$\chi_0^* \equiv \chi_0(1-F). \tag{7.15}$$

Величина $\chi_0{}^*$ имеет следующий смысл. Пусть спинсистема проходит через равновесные состояния. Направления $\vec{M}$ и $\vec{H}$ все время совпадают и неизменны. Величины $\chi_T \equiv \partial M(T, H)/\partial H$ и $\chi_s \equiv \partial M(S, H)/\partial H$ характеризуют быстроту возрастания намагниченности с возрастанием напряженности приложенного поля соответственно в изотермических и адиабатических условиях. Эти величины можно назвать изотермической и адиабатической равновесными динамическими дифференциальными восприимчивостями. Из (5.1) с $C_{jk}=C\delta_{jk}$ следует, что $\chi_T=\chi_0(T)$. Имея Φ_0 (см. 2, § 5), легко получить χ_s. Оказывается, что $\chi_s=\chi_0(T)[1+(H/H_i)^2]^{-1}$. Таким образом, $\chi_0{}^*=\chi_s(T_0, H_0)$ (см. (6.4)).

7. Теперь рассмотрим радиочастотные магнитооптические эффекты. Пусть парамагнитный образец представляет собой пластинку, в которую падающая волна входит перпендикулярно. Если решить электродинамическую часть проблемы (см. 4, § 4) приближенно, считая парамагнитное тело электрически изотропным (так что тензор электрической проницаемости имеет вид $\varepsilon\delta_{jk}$ со скаляром ε) и используя малость χ_0, то получается [14, 20]:

$$\psi_F = -\left(2\pi\sqrt{\varepsilon}\,\omega/c\right)\delta', \tag{7.16}$$

$$\psi_V = -\left(\pi\sqrt{\varepsilon}\,\omega/c\right)\sin 2\zeta\left(\chi''_{\perp}-\chi''_{\parallel}\right). \tag{7.17}$$

Здесь ψ_F и ψ_V — углы вращения в эффектах Фарадея и Фохта, каждый из которых определен как угол между направлением $\vec{\eta}_0$ в падающей линейно поляризованной волне и направлением большой полуоси эллипса выходящей, эллиптически поляризованной волны; c — скорость света; ς — угол между направлениями $\vec{\eta}_0$ и $\vec{H}_0$ в падающей волне. Величины δ', $\chi''_{\perp}$, $\chi''_{\parallel}$ должны быть взяты из (7.6), (7.5), (7.3).

§ 8. Спин-спиновая релаксация: краткое обсуждение экспериментальных данных

1. Во многих случаях теория Казимира и Дю-Пре (см. § 6) находится в хорошем согласии с экспериментальными данными для порошков в параллельных полях в следующем смысле. Во-первых, экспериментальные кривые $\chi'(\omega)$ и $\chi''(\omega)$ при фиксированном H_0 даются (6.1), (6.2) с одними и теми же константами b/c, τ_l для χ' и χ''; во-вторых, совпадают значения константы b, полученные из экспериментальных данных для χ', χ'' при помощи (6.1), 6.2) и из экспериментов по адиабатическому размагничиванию (см. [22]). Но в ряде случаев были обнаружены существенные расхождения между теоретическими формулами (6.1), (6.2) и экспериментальными данными. А именно, экспериментальные кривые $\chi'(\omega)$ продолжают находиться в согласии с теорией, но экспериментальные значения для χ'' превышают значения, получаемые из (6.2) с b/c, τ_l, вычисленными на основании экспериментальных данных для χ' (см. [22]). Было решено, что это дополнительное поглощение обязано спин-спиновой релаксации, и для его учета Гортером было предложено добавить к правой части (6.2) слагаемое

$$(1-F)\,\tau'\omega, \tag{8.1}$$

где τ' — эмпирическая функция H_0, не зависящая от τ_0 и характеризующая в некотором смысле быстроту установления равновесия внутри спинсистемы под влиянием внутренних взаимодействий в ней. Величина τ' была названа спин-спиновым временем релаксации (см. [22]).

2. При помощи (8.1) оказалось возможным описать экспериментальные данные по поглощению в параллельных полях во многих случаях, когда становится существенной роль спин-спиновой релаксации. Но теоретическая интерпретация эмпирического члена (8.1) отсутствовала. В частности, оставалось совершенно не ясным, какой именно релаксационный процесс характеризуется величиной τ' и почему спин-спиновая релаксация не влияет на χ'.

3. Результаты теории спин-спиновой релаксации, приведенные в § 7, позволяют прояснить ситуацию [5, 15]. Как показывает опыт, спин-спиновая релаксация вносит существенный вклад в поглощение тогда, когда $\tau_l\omega > 1$ и часто даже $\tau_l\omega \gg 1$. С другой стороны, так как речь идет о случаях, когда упомянутый вклад является только сравнительно небольшой поправкой к правой части (6.2), то естественно считать, что в этих случаях $\tau_s\omega \ll 1$ (откуда следует $\tau_s \ll \tau_l$). Разложение правых частей (7.2), (7,3) по степеням малых величин $(\tau_l\omega)^{-1}$ и $\tau_s\omega$ дает:

$$\frac{\chi'}{\chi_0} = 1 - F\left[1 - (\tau_l\omega)^{-2} - 2(1-F)(\tau_l\omega)^{-1}\tau_s\omega - F^{-1}(1-F)^3(\tau_s\omega)^2\right] + \ldots, \tag{8.2}$$

$$\frac{\chi''}{\chi_0} = F(\tau_l\omega)^{-1} + (1-F)^2\tau_s\omega + \ldots, \tag{8.3}$$

где написано просто χ', χ'' вместо $\chi'_{\parallel}$, $\chi''_{\parallel}$. Из (8.2), (8.3) видно, что в первом порядке относительно $(\tau_l\omega)^{-1}$, $\tau_s\omega$ величина χ' остается не затронутой спин-спиновой релаксацией, тогда как в выражении для χ'' появляется член первого порядка

$$(1-F)^2\tau_s\omega, \tag{8.4}$$

обязанный спин-спиновой релаксации. Таким образом, оказывается теоретически обоснованным дополнительный член (8.1) и выясняется смысл величины τ' (см. (7.15)).

$$\tau'=\overset{*}{\tau_s}, \tag{8.5}$$

так что релаксационный процесс, характеризуемый величиной τ', это процесс, рассмотренный в 4, § 7.

4. Для экспериментальной проверки теории спин-спиновой релаксации в параллельных полях наиболее благоприятным является, очевидно, случай, когда спинсистему можно считать отрезанной от решетки ($\tau_l\omega\to\infty$, см. 6, § 7). Такой случай может реализоваться при низких температурах (так как опыт показывает, что τ_l растет с уменьшением температуры, см. [22]) или при высоких частотах. В последнее время было сделано довольно много экспериментов такого рода с порошками в Голландии [29—32] и в СССР [23—28, 33—35]. Эти эксперименты можно разделить на две группы: кривые $\chi''(H_0)$ при фиксированной частоте оказываются или монотонно падающими [23—31], или имеющими максимумы [30—35]. Довольно много экспериментов первой группы было проанализировано при помощи теоретических формул (7.13), (7.14), либо используя значения b/c и τ_s, взятые из других источников, либо находя значения этих констант из рассматриваемых экспериментальных кривых. В большинстве случаев формулы (7.13), (7.14) оказались в хорошем согласии с экспериментальными кривыми $\chi'(H_0)$, $\chi''(H_0)$ (в основном анализировались кривые $\chi''(H_0)$), если принять, что τ_s не зависит ни от T_0, ни от H_0 [23—28, 36]:

$$\tau_s=\mathrm{const}. \tag{8.6}$$

Это дает метод нахождения значений констант b/c и τ_s. При помощи этого метода были получены указанные константы для некоторых веществ впервые. Была также экспериментально подтверждена в некоторых случаях, предсказываемая теорией, частотная зависимость поглощения при $\vec{H}_0=0$ (поглощение в нулевом поле, см. (7. 12)). Что же касается экспериментов второй группы, то они, конечно, не могут быть описаны при помощи теоретических формул (7. 13), (7. 14) с предположением (8.6).

5. Непосредственное сравнение теоретических формул (7.4), (7.5) с экспериментальными данными для перпендикулярных полей было сделано только в немногих случаях. Оказалось, что только самые простые экспериментальные кривые для порошков (кривые поглощения с одним максимумом) могут быть описаны формулами (7.4), (7.5) с предположением (8.6) для $(\tau_s\omega)^2\gg 1$, если принять, что ω_0 равно ларморовой частоте (см., например, [37]). Однако недавно была сделана косвенная экспериментальная проверка (7.5) (а также (7.3), (7.6)): некоторые эксперименты по эффектам Фарадея и Фохта (см. литературу в [14, 20]) были обсуждены теоретически при помощи (7.16), (7.17), (7.6), (7.5), (7.3) с (8.6). Было обнаружено довольно хорошее согласие теории с опытом, что дает новую возможность для нахождения τ_s.

6. Были сделаны также некоторые эксперименты по поглощению в параллельных полях в монокристаллах [38, 39]). Эти эксперименты показывают, что для кристаллов с тетрагональной симметрией кривые поглощения при различных ориентациях $\vec{H}_0$ относительно магнитных

осей могут быть описаны теоретическими формулами, полученными для случая отсутствия естественной анизотропии, если брать разные значения для некоторых эмпирических констант, заменяющих τ_l, b/c и τ_s. Этот результат объясняется с точки зрения общей теоретической схемы, намеченной в § 4 [21]. Некоторые экспериментальные данные по радиочастотному эффекту Фарадея в монокристаллах также объясняются при помощи этой теории [21].

§ 9. Заключительные замечания

1. Обсужденная здесь теория спин-спиновой релаксации является естественным следующим шагом в феноменологическом описании парамагнитных релаксационных явлений после теории спин-решеточной релаксации, данной Казимиром и Дю-Пре. Сделав этот шаг, оказалось возможным теоретически разобраться в ряде важных черт экспериментального материала, относящегося к изучаемым явлениям. Однако, разумеется, не во всех его существенных чертах. Вероятно, наиболее неясным с точки зрения обсуждаемой теории и наиболее интересным является тот факт, что существуют в параллельных полях кривые $\chi''(H_0)$ с максимумами.

2. Относительно природы этих максимумов возможны разные точки зрения. Например, максимумы могут быть обязаны зависимости τ_s от H_0, кросс-релаксации или ларморовому резонансу (как в перпендикулярных полях). Для прояснения ситуации, прежде всего, необходимо более детальное экспериментальное исследование.

3. С теоретической же точки зрения основной вопрос, который возникает в рамках феноменологической теории, таков: если максимумы резонансной природы (по-видимому, это наиболее вероятно), то каким образом может войти в теорию в случае параллельных полей какая-либо собственная частота, аналогичная ω_0 (7.8), естественно входящей в теорию в случае перпендикулярных полей? Очевидно, нужна какая-то новая идея, относящаяся к основным уравнениям теории. Вероятно, одним из самых важных вопросов, заново подлежащих обсуждению, является вопрос о термодинамических координатах для неравновесных состояний спинсистемы. Может быть, возможен следующий подход. В обсуждаемой теории парамагнитное тело предполагается намагниченным однородно, так что единственной характеристикой намагниченности является магнитный момент всего тела как целого. Но может быть бывают ситуации, когда это существенным образом не так. Тогда тело нужно характеризовать пространственной плотностью магнитного момента, рассматривая эту плотность (а также температуру спинсистемы) как функцию пространственных координат. Такой подход был бы аналогичен тому, который осуществляется в теории спиновых волн в ферромагнетиках.

4. Другой важный вопрос, требующий обсуждения, заключается в следующем. Из общей теории, схема которой намечена в § 4, видно, что в отдельном монокристалле резонансные максимумы возможны также и в параллельных полях (см. [21]). В какой мере сохраняется эта возможность в поликристаллическом порошке? Может быть, именно здесь лежит объяснение максимумов в случае параллельных полей? Чтобы ответить на этот вопрос, необходима теория комплексной парамагнитной восприимчивости поликристаллического порошка, основанная на теории для монокристалла. Такая теория была бы полезна и с более общей точки зрения, так как большое количество экспериментов было выполнено с порошками. Работа по построению такой теории ведется.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Casimur H. B., Du Pre F. K. Physica. 5, 507, 1938.
[2] Debye P. Phys. Z. S. 39, 616, 1938.
[3] Casimir H. B. Physica. 6, 156, 1939.
[4] Шапошников И. Г. ЖЭТФ, 17, 824, 1947.
[5] Шапошников И. Г. ЖЭТФ, 18, 533, 1948.
[6] Шапошников И. Г., ЖЭТФ, 19, 225, 1948.
[7] Шапошников И. Г. ЖЭТФ, 19, 577, 1949.
[8] Eisenstein O. Phys. Rev. 84, 548, 1951.
[9] Хлебопрос Ш. З. ДАН УзССР, 7, 10, 1953.
[10] Хлебопрос Ш. З. ДАН УзССР, 11, 8, 1953.
[11] Yokota M. J. Phys. Soc. Japan. 10, 762, 1955.
[12] Хуцишвили Г. Р. ЖЭТФ, 29, 329, 1955.
[13] Хуцишвили Г. Р. ДАН Груз. ССР, 16, 351, 1955.
[14] Цирульникова Л. М., Шапошников И. Г., ИАН СССР. Сер. физ., 20, 1251, 1956.
[15] Шапошников И. Г. ИАН СССР, Сер. физ., 20, 1255, 1956.
[16] Белоусова Н. К., Шапошников И. Г. ЖЭТФ, 33, 238, 1957.
[17] Скроцкий Г. В., Курбатов Л. В. ИАН СССР, Сер. физ., 21, 833, 1957.
[18] Белоусова Н. К. ЖЭТФ, 34, 371, 1958.
[19] Скроцкий Г. В. ЖЭТФ, 35, 793, 1958.
[20] Цирульникова Л. М., ЖЭТФ, 36, 1428, 1959.
[21] Цирульникова Л. М., Шапошников И. Г. ФТТ, 6, 2322, 1964.
[22] Gorter C. J. Paramagneht Relaxation. Elsevier, Amsterdam, 1947 (Русский перевод: К. Гортер. Парамагнитная релаксация. ИИЛ, М., 1949).
[23] Гарифьянов Н. С., ЖЭТФ, 25, 359, 1953.
[24] Курушин А. И. ИАН СССР, Сер. физ., 20, 1232, 1956.
[25] Курушин А. И. ЖЭТФ, 32, 727, 1957.
[26] Ситников К. П. ЖЭТФ, 34, 1093, 1958.
[27] Гарифьянов Н. С. ЖЭТФ, 35, 612, 1958.
[28] Гарифьянов Н. С. ЖЭТФ. 37, 1551, 1959.
[29] Hadders H., Locher P. R., Gorter C. J. Physica. 14, 839, 1958.
[30] Locher P. R., Gorter C. J. Physica. 27, 997, 1961.
[31] Locher P. R., Gorter C. J. Physica. 28, 997, 1962.
[32] Гортер К. ИАН, СССР, Сер. физ., 21, 1083, 1957.
[33] Курушин А. И. ЖЭТФ, 32, 938, 1957.
[34] Тишков П. Г. ЖЭТФ, 32, 620, 1957.
[35] Кутузов В. А. ЖЭТФ, 35, 1304, 1958.
[36] Няшин Ю. И. ФТТ, 3, 1954, 1961.
[37] Завойский Е. К. ЖЭТФ, 17, 155, 1947.
[38] Волохова Т. И. ЖЭТФ, 31, 889, 1956.
[39] Волохова Т. И. ЖЭТФ, 33, 856, 1957.