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

Том XI, вып. 1 1962

П. Скенде, И. Г. Шапошников

ОБ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ СПИНОВОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ОДНОАТОМНОМ ПАРАМАГНИТНОМ ГАЗЕ

Рассмотрена релаксация намагниченности одноатомного идеального газа с атомами в s— состояниях в постоянном внешнем магнитном поле в предположении одинаковости и неизменности температур механических и магнитных степеней свободы. Газокинетическим путем получено выражение для быстроты изменения намагниченности. С учетом только не лобовых ударов, найдено время релаксации и выяснена его зависимость от напряженности поля (оказалось, что время релаксации убывает с ростом поля), температуры и плотности газа. Обсуждена форма линии изотермического спинового поглощения в параллельных полях.

1. В феноменологической теории парамагнитной релаксации в изотропных твердых непроводящих парамагнетиках с чисто спиновым магнетизмом есть величина, которая характеризовала бы приближение намагниченности парамагнетика к ее равновесному значению в постоянном внешнем магнитном поле, если бы это приближение происходило изотермически, т. е. так, что температура спинсистемы парамагнетика оставалась бы постоянной и равной температуре решетки (по поводу терминологии см. [1]); эта величина была названа временем изотермической релаксации намагниченности [2]. Повидимому, у ряда веществ изменение намагниченности в силу спин-решеточного взаимодействия мало по сравнению с изменением, называемым внутренним взаимодействием в спинсистеме (см. [2]); в таких случаях изотермическим временем релаксации намагниченности оказывается величина τ_s, введенная в [3] и названная там временем спин-спиновой релаксиции (ср. также [4]). Эта величина может, вообще говоря, зависеть от численного значення H_0 напряженности постоянного магнитного поля, хотя вида этой зависимости феноменологическая теория не дает. Характер зависимости τ_s от H_0 определяет форму линии спинового парамагнитного поглощения в параллельных полях; так, для нормальных парамагнетиков, в случаях, когда спинсистему можно считать изолированной от решетки, эта линия имеет дебаевский вид с временем релаксации $\tau_s{}^* = \tau_s(1 - F)$, где F известная функция H_0 (см. [4]). Поэтому вопрос о том, как τ_s зависит от H_0, представляет интерес для теории парамагнитной релаксации. Ниже приводится результаты попытки предварительного выяснения аналогичного вопроса для случая ,когда парамагнетиком является одноатомный идеальный газ, атомы которого находятся в s—состояниях. Кинетика намагничения такого газа была рассмотрена Гуревичем [5], но при молчаливом допущении о практическом отсутствии зависимости соответствующего времени релаксации от напряженности магнитного поля; нас же будет интересовать именно эта зависимость. Конечно,

в силу различия в характере теплового движения в твердом теле и в газе, не может быть полной аналогии между парамагнитной релаксацией в твердых и в газообразных парамагнетиках: в твердом теле внутреннее взаимодействие в спинсистеме может влиять на магнитное движение в этой системе и независимо от механического движения в решетке, в идеальн м же газе любое взаимодействие между частицами может оказывать влияние на любой вид движения только через механизм соударений. Однако, и в случае газа сохраняет смысл постановка вопроса об изотермической релаксации намагниченности. Возможно, что результаты рассмотрения этого вопроса, помимо самостоятельного интереса, окажутся полезными и для изучения парамагнитной релаксации в твердых телах.

2. Имея в виду не очень низкие температуры, будем рассматривать поступательное механическое движение атомов газа классически, причем будем считать, что по механическим степеням свободы газ все время находится в равновесии. Схематизируем атомы газа как материальные точки с массой m_0 и спином s, которые могут подходить друг к другу не ближе чем на расстояние a («диаметр атома»). Газ находится в сосуде неизменного объема V во внешнем постоянном магнитном поле с численным значением напряженности H_0, направленном по оси z, при постоянной температуре T (одинаковой у механических и у магнитных степеней свободы). Пусть в некоторый момент времени макроскопический магнитный момент газа направлен вдоль поля и имеет численное значение M. В равновесии при H_0 и T численное значение момента равно

$$M_0 = \frac{cH_0}{T}, \tag{1}$$

где c постоянная Кюри (предполагается, что T не очень мало, а H_0 не очень велико, так что

$$\frac{\mu_0 H_0}{kT} \ll 1, \tag{2}$$

где μ_0 магнетон Бора; это имеет место при большинстве экспериментов по парамагнитной релаксации). Если $M \neq M_0$, то M будет изменяться. Каков закон этого изменения?

3. В отношении магнитного движения будем характеризовать состояние газа макроскопически средними по времени числами заполнения n_j, соответствующими значениями $m_j = j\mu$ составляющей магнитного момента частицы на ось z, где j и μ спиновое магнитное квантовое число и удвоенный магнетон Бора, так что $j = -s, -s, +1, \ldots, s$ и $\mu = \frac{eh}{mc}$, усреднение же по времени должно быть таким, чтобы сгладились все изменения чисел заполнения, кроме регулярных (не флюктуационных) макроскопических. Тогда

$$M = \mu \sum_j j n_j\,. \tag{3}$$

Для $n_j\,(t)$ имеем кинетическое уравнение:

$$\dot{n}_j = \sum_{p,g,l} [\overline{P}(p,\, g;\, j,\, l) n_p\, n_g - \overline{P}(j,\, l\colon p,\, g) n_j\, n_l]\,; \tag{4}$$

здесь $\overline{P}\,(p,\, g;\, j,\, l)$ есть вероятность перехода $(p \to j,\;\; g \to l)$ при соударении двух атомов, отнесенная к единице времени, а $P(p, g; j, l)$ вероятность такого перехода при фиксированных значениях параметров соударения, так что для получения $\overline{P}$ нужно вероятность того, что за единицу времени произойдет соударение с фиксированными значениями параметров, умножить на P и проинтегрировать произведение по всем значениям параметров соударения (т. е. усреднить P по этим параметрам). Из (3) и (4) находим выражение для $\dot{M}$, которое удобнее записать в следующем симметричном виде:

$$\dot{M}=\frac{1}{4}\mu\sum_{p,g,j,l}[\overline{P}(p,\ g;\ j,\ l)\,n_p\,n_g-\overline{P}(j,\ l;\ p,\ g)\,n_j\,n_l]\times$$
$$\times\ [(j+l)-(p+g)]\ . \qquad (5)$$

4. Мы будем вести рассмотрение в предположении малой неравновесности состояний газа по магнитным степеням свободы, так что можно считать

$$n_j=\overset{(0)}{n_j}\,(1+\nu_j)\ , \qquad (6)$$

где

$$\overset{(0)}{n_j}=C\,exp\left(j\,\frac{\mu H_0}{kT}\right) \qquad (7)$$

и $\nu_j\ll 1$. А так как в силу (^{1}) для величины $\lambda\equiv\frac{\mu H_0}{kT}$ имеем $\lambda\ll 1$, то принимаем

$$\overset{(0)}{n_j}=C(1+j\lambda) \qquad (8)$$

и в линейном приближении относительно ν_j и λ получаем:

$$n_j=C(1+j\lambda+\nu_j)\ . \qquad (9)$$

Далее, как это всегда делается при изучении парамагнитной релаксации (ср. [2] и [5]), мы будем считать, что в отношении магнитного движения для полной макроскопической характеристики неравновесных состояний газа достаточно присоединить к величинам T и H_0 еще только M («неполное равновесие» или «равновесие при данном M», ср. [6]). Это позволяет искать n_j из требования максимальности выражения $ln\,[\,(n!)\,/\,(n_1!\,n_2!\dots)\,]$, где n полное число атомов газа, при дополнительных условиях $\sum_j n_j=n$ и $\sum_j n_j\,m_j=M$ (ср. [6] и [5]; получается

$$n_j=\alpha e^{\beta mj} \qquad (10)$$

с

$$\alpha=\frac{n}{2s+1}\,,\qquad \beta=\frac{3M}{\mu^2 ns\,(s+1)}\ . \qquad (11)$$

Так как в равновесии (10) должно переходить в (7), а неравновесность мала, то считаем $\beta m_j\ll 1$ и получаем приближение:

$$n_j=\alpha\,(1+j\beta\mu). \qquad (12)$$

Сравнение (12) и (9) дает:

$$C=\alpha \qquad (13)$$

и, с учетом известной формулы для постоянной Кюри (см., напр., [7]):

$$c=\frac{\mu^2 ns\,(s+1)}{3k}\ , \qquad (14)$$

выражение для ν_j:

$$\nu_j = j\frac{\mu}{ck}\left(M - \frac{cH_0}{T}\right) \qquad 15$$

5. Теперь подстановка (6) в (5) дает окончательно, после использования (8), (13), (11), (14), (15), (1) и пренебрежения членами второго пордка относительно ν_j и λ, искомый закон изменения M со временем:

$$\dot{M} = -\frac{1}{\tau}(M - M_0)\ , \qquad (16)$$

где

$$\tau = \frac{4s(s+1)(2s+1)^2}{3n}\left\{\sum_{p,g,j,l}[\overline{P}(j,\ l;\ p,\ g)(j+l) - \overline{P}(p,\ g,\ j,\ l)(p+g)]\times\right.$$
$$\left.\times[(j+l)-(p+g)]\right\}^{-1}. \qquad (17)$$

Таким образом, получается экспоненциальная релаксация M к M_0 с временем релаксации τ. Обратимся к вопросу о зависимости τ от H_0.

6. Рассмотрим спинсистему двух атомов 1 и 2 с дипольным взаимодействием, оператор которого есть

$$U_{12} = \mu^2\left[\frac{\vec{s}_1\cdot\vec{s}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{s}_1\cdot\vec{r})(\vec{s}_2\cdot\vec{r})}{r^5}\right], \qquad (18)$$

где $\vec{r}$ радиус-вектор из атома 1 к атому 2 и $\vec{s}_1$ и $\vec{s}_2$ операторы спиновых механических моментов. Гамильтониан этой системы есть

$$H = H^{(0)} + U_{12}, \qquad (19)$$

где $H^{(0)} = H_1^{(0)} + H_2^{(0)}$ оператор зеемановского взаимодействия атомов с внешним магнитным полем, так что точки спектра $H^{(0)}$ имеют вид

$$-\mu(f+g)H_0, \qquad (20)$$

где $f,\ g = -s;\ -s+1,\ \ldots,\ s$. Переход $(p\to j,\ g\to l)$ происходит под влиянием той части взаимодействия (18), которая не коммутирует с $\vec{s}_1 + \vec{s}_2$; соответствующий оператор есть

$$V_{12} = -\frac{3\mu^2}{r^5}(\vec{s}_1\cdot\vec{r})(\vec{s}_2\cdot\vec{r})\ . \qquad (21)$$

Согласно общей теории переходов (см„ напр., [8]),

$$P(p,\ g;\ j,\ l) = \frac{1}{h^2}\left|\int_{-\infty}^{\infty}(j,l\,|\,V_{12}(t)\,|\,p,g)\,exp\,(i\omega_{j,l,p,g}t)\,dt\right|^2, \qquad (22)$$

где, в силу (20),

$$\omega_{j,l,p,g} = \frac{1}{h}\mu H_0[(p+g)-(j+l)]\ , \qquad (23)$$

а матричные элементы $(j,l\,|\,V_{12}(t)\,|\,p,g)$ берутся в амплитудных частях собственных функций оператора $H^{(0)}$ и легко могут быть выражены через известные матричные элементы операторов s_{1x}, s_{1y}, s_{1z} и s_{2x}, s_{2y}, s_{2z} в представлениях, соответственно, s_{1z} и s_{2z}. После простых преобразований выражение (22) можно привести к более удобному для дальнейших вычислений виду:

$$P(p, g; j, l) = \frac{9\mu^4}{h^2} \sum_{\gamma \leqslant \delta, \eta \leqslant \zeta} (j, l | \alpha_{\gamma\delta} | p, g)^* (j, l | \alpha_{\eta\zeta} | p, g) \times \\ \times (A_{\gamma\delta}^{p,g;j,l})^* (A_{\eta\zeta}^{p,g;j,l}); \qquad (24)$$

здесь каждый из значков γ, δ, η, ξ, пробегает в одном и том же порядке значения x, y, z и

$$\alpha_{xx} \equiv s_{1x} s_{2x}, \ldots, \quad \alpha_{xy} = s_{1x} s_{2y} + s_{1y} s_{2x}, \ldots, \qquad (25)$$

$$A_{xx}^{p,g;j,l} \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^2(t)}{r^5(t)} exp(i\omega_{j,l;p,g} t)\, dt, \ldots, A_{xy}^{p,g;j,l} \equiv \\ \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x(t)\, y(t)}{r^5(t)} exp\, (i\omega_{j,l;p,g} t) dt, \ldots, \qquad (26)$$

где x, y, z составляющие вектора $\vec{r}$.

7. Чтобы вичислить интегралы в (26), нужно знать, как зависит $\vec{r}$ от t. Ограничимся очень грубым рассмотрением механического движения атомов: не будем учитывать лобовых ударов и будем считать, что скорости атомов все время остаются неизменными; конечно, это может заметно повлиять на значение τ, но едва ли изменит характер зависимости τ от H_0, которая нас сейчас главным образом интересует. Тогда

$$\vec{r}(t) = \vec{r}_0 + \vec{v} t, \qquad (27)$$

где $\vec{r}_0 \equiv \vec{r}(0)$ и $\vec{v} \equiv \vec{v}_2 - \vec{v}_1$. Выберем за $t = 0$ такой момент, когда r принимает наименьшее значение, равное r_0 (прицельное расстояние); в таком случае $\vec{r}_0 \perp \vec{v}$ и

$$r(t) = \sqrt{r_0^2 + v^2 t^2}. \qquad (28)$$

Воспользовавшись (27) и (28), интегралы в (26) можно взять точно. Однако последующих интегрирований, нужных для проведения усреднения, о котором было сказано в п. 3 после (4), выполнить не удается. Поэтому мы найдем интегралы из (26) приближенно, воспользовавшись тем, что взаимодействие между атомами существенно в течение очень небольшого промежутка времени, расположенного по обе стороны от выбранного нами за нулевой момента. Действительно, пусть практически взаимодействие перестает быть существенным, начиная с расстояний порядка νa, где $\nu > 1$. Естественно принять за «время пролетания» промежуток времени η, за который одна частица проходит в системе отсчета, связанной с другой, расстояние порядка νa; в подавляющем большинстве случаев это прохождение совершается с наивероятнейшей скоростью v_0, так что $\eta \sim \frac{\nu a}{v_0}$. Основная часть интегралов из (26) соответствует промежутку времени порядка η около нуля. Для моментов t из этого промежутка наибольшее значение показателя экспоненциальной функции, стоящей под интегралами, порядка параметра $\nu a\mu H_0 / v_0 h$, т. е. порядка η / η_L, где η_L время ларморовой процессии в поле H_0. Пусть, например, $\nu \sim 10$; тогда для $H_0 \sim 10^3$ *эрст*, что близко к верхней границе используемых в ряде экспериментов с твердыми парамагнетиками полей, этот параметр при комнатных температурах $\sim 10^{-1}$. На этом основании мы заменим функции *exp* на $1 + i\omega_{j,l;\,p,g} t$, после чего интегралы становятся элементарными.

8. Переходим к нахождению $\overline{P}(p, g; j, l)$. В качестве параметров соударения возьмем r_0, v и углы, определяющие направления векторов $\vec{r}_0$ и $\vec{v}$. При усреднении по углам нужно учесть, что так как атомы электрически нейтральны и схематизированы как материальные точки, то все направления векторов $\vec{r}_0$ и $\vec{v}$ равновероятны, хотя при заданном направлении одного из этих векторов направление второго может лежать только в плоскости, перпендикулярной к направлению первого. Усреднения по v мы делать не будем и заменим просто v на его наивероятнейшее значение v_0. При усреднении по r_0 интегрировать будем от a до νa. После вычислений получается:

$$\overline{P}(p, g; j l) = 72 A \left[4 (p, g \,|\, \alpha_{xx} \,|\, j, l)^2 + (p, g \,|\, \alpha_{xz} \,|\, j, l)^2 \right] + \frac{1}{6} B H_0^2 \left[(p + g) - (j + l) \right]^2 \left[26 (p, g \,|\, \alpha_{xx} \,|\, j, l)^2 + 5 (p, g \,|\, \alpha_{xz} \,|\, j, l)^2 \right], \quad (29)$$

где

$$A \equiv \frac{\pi \mu^4}{V a^2 v_0 h^2}, \qquad B \equiv \frac{\pi^2 \mu^6 \ln \nu}{V v_0^3 h^4}. \quad (30)$$

Легко убедиться непосредственно, что

$$\overline{P}(p, g, j; l) = \overline{P}(j, l; p, g). \quad (31)$$

9. Наконец, найдем время релаксации τ. Из (17) с учетом (31), (29), (30) и формулы для наивероятнейшей скорости $v_0 = 2 \sqrt{\frac{kT}{m_0}}$ (см., напр., [6]) получаем:

$$\tau = \tau_0 \left[1 - \left(\frac{H_0}{H_1} \right)^2 \right]; \quad (32)$$

здесь

$$\tau_0 \equiv \frac{h^2 a^2 \sqrt{m_0 k T}}{48 \pi \mu^4 s(s+1) \rho}, \quad (33)$$

где ρ плотность газа, и

$$H_1 \equiv \sqrt{\frac{864}{23 \pi \ln \nu}} \frac{h}{a \mu} \sqrt{\frac{kT}{m_0}} \quad (34)$$

величина размерности магнитной напряженности, причем $\frac{H_0}{H_1} \sim \frac{\eta}{\eta_L} \ll 1$.

Таким образом, τ убывает с ростом H_0. При комнатных температурах грубая оценка дает $\tau_0 \sim 10^{-7}$ сек (что отличается на два порядка в сторону уменьшения от соответствующей оценки в [5]) и $H_1 \sim 10^3$ *эрст* однако оценка эта очень не надежна в силу грубости пренебрежений, сделанных при расчете.

Нужно заметить, что полученный нами закон зависимости τ от H_0 годится только до таких значений H_0. при которых параметр $\eta/\eta_L = \nu a \mu H_0 / v_0 h$ перестает быть достаточно малым для того, чтобы была допустимой упомянутая в конце п. 7 замена экспоненциальных функций на линейные.

10. В заключение посмотрим, какую форму имела бы линия изотермического поглощения в параллельных полях в газе, если бы поглощение действительно могло проходить изотермически (в какой мере и в каких условиях это возможно — можно надеяться решить только в каждом конкретном случае). Пусть теперь внешнее поле, направленное по оси z, имеет численное значение

$$H = H_0 + \eta_0 e^{i\omega t}. \tag{35}$$

Так как «время пролетания» одного атома мимо другого (см. сказанное в п. 7) значительно меньше периода переменной части поля (35), то весь проделанный выше расчет может быть повторен с заменой H_0 на $H(t)$. Подстановка (1) в (16) с последующей заменой H_0 на H из (35) (кроме τ, где нужно, конечно, оставить H_0,) дает

$$\dot{\xi} = -\frac{1}{\tau}\left(\xi - \chi_0 \eta_0 e^{i\omega t}\right), \tag{36}$$

где $\xi \equiv M - M_0$ и $\chi_0 = \frac{c}{T}$ есть изотермическая равновесная восприимчивость. В установившемся режиме $\xi = \xi_0 e^{i\omega t}$ и (36) дает для комплексной восприимчивости $\chi \equiv \xi_0/\eta_0$:

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 + i\omega\tau}. \tag{37}$$

Поглощение определяется мнимой частью χ'' комплексной восприимчивости $\chi = \chi' - i\chi''$, для которой из (37) получается:

$$\chi'' = \frac{\chi_0 \tau\omega}{1 + \tau^2\omega^2}. \tag{38}$$

При заданном H_0 это дебаевская функция от ω с максимумом. смещающимся при росте H_0 в сторону больших ω. При заданном ω получается функция от H_0, которая при малых ω, в смысле $\tau_0\omega < 1$, монотонно падает, а при больших ω, когда $\tau_0\omega > 1$, в малых полях, пока $\tau\omega > 1$, монотонно растет, а в больших, когда уже становится $\tau\omega < 1$ (если только при таких полях годятся сделанные при расчете приближения — см. сказанное в конце п. 9) — монотонно падает, проходя, таким образом, через максимум, положение которого с ростом ω смещается в сторону больших H_0.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Гортер. Парамагнитная релаксация. ИИЛ, М., 1949.
2. Н. К. Белоусова, И. Г. Шапошников. ЖЭТФ, 33, 238, 1957.
3. И. Г. Шапошников. ЖЭТФ, 18, 533, 1948.
4. И. Г. Шапошников. ИАН СССР, сер. физ., 20, 1255, 1956.
5. Л. Э. Гуревич. ЖЭТФ, 6, 544, 1936.

6 Л. Ландау, Е. Лифшиц. Статистическая физика. ГИТТЛ, М.—Л., 1951.
7. С. В. Вонсовский. Современное учение о магнетизме. ГИТТЛ, М.—Л., 1952.
8 Л. Ландау, Е. Лифшиц. Квантовая механика, ч. 1, ГИТТЛ, М.—Л., 1948.