

И. Г. Шапошников

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ДИНАМИЧЕСКОГО НАМАГНИЧЕНИЯ ПАРАМАГНЕТИКА

1. При изучении и использовании парамагнитных релаксационных явлений (релаксация магнитного момента в постоянном поле, парамагнитное поглощение, радиочастотные магнитооптические эффекты) важно знать, как изменяется со временем намагниченность парамагнитного образца, находящегося под воздействием заданного приложенного магнитного поля. Было сделано довольно много попыток получения уравнений движения для намагниченности парамагнетика, причем рассмотрение велось как квантовым, так и феноменологическим путем; первая квантовая теория была дана Валлером [1] еще до экспериментального наблюдения парамагнитных релаксационных явлений, первая феноменологическая — Казимиром и Дю Пре [2] вскоре после того, как эти явления были впервые обнаружены на опыте. Разумеется, квантовое рассмотрение в принципе предпочтительнее, но до последнего времени не было достаточно общей и полной квантовой теории обсуждаемых явлений, что делало целесообразным использование также и феноменологического подхода. Этот подход действительно позволил удовлетворительно разобраться в значительном количестве экспериментальных фактов. Недавно Робертсоном была предложена очень общая квантовостатистическая схема получения уравнений движения для термодинамических координат [3]*. По-видимому, эта схема дает возможность найти уравнения движения для намагниченности в любом случае, могущем предсказать интерес; для некоторых простых случаев это уже сделано самим Робертсоном [4], для более сложных делается автором с сотрудниками (результаты будут опубликованы позднее). Как оказывается, для случаев, рассмотренных ранее феноменологически, упомянутое общее квантовое рассмотрение приводит к тем же результатам. Но оно открывает также возможность изучения других, более сложных случаев. Таким образом, следует, вероятно, признать, что феноменологический подход к явлениям магнитной релаксации и магнитного резонанса уже сыграл свою роль.

* Основные идеи этой схемы близки к идеям, развиваемым в работах Д. Н. Зубарева, начиная с 1961 г. ДАН СССР, 140, 92.

Однако гипотезы, лежащие в основе квантового подхода [3], еще нуждаются в дальнейшем физическом обсуждении. Кроме того, существующая феноменологическая теория дает некоторые указания к выбору термодинамических координат, который должен предшествовать реализации общей квантовой схемы [3]. Наконец, в тех случаях, когда феноменологический подход был использован, он приводит к результатам более простым и прозрачным путем, чем подход квантовый. В силу всех этих обстоятельств представляет известный интерес обзор основных положений феноменологической теории парамагнитных релаксационных явлений. Ниже дается такой обзор.

2. Существующая феноменологическая теория парамагнитной релаксации построена в следующих предположениях: неравновесность состояний парамагнетика достаточно мала для того, чтобы можно было в уравнениях теории сохранять только выражения, линейные относительно характеризующих эту неравновесность величин (приближение слабой неравновесности); эффекты памяти не существенны; все величины, характеризующие парамагнетик, однородны в пространстве. Далее парамагнетик считается лишенным естественной анизотропии (газ, жидкость, поликристаллический порошок—в той мере, в которой не играет роли анизотропия образующих его монокристаллических зерен); правда, делались попытки распространения теории на случай монокристаллов (см. обзор [5]), но эти попытки оказались не совсем удачными. Что же касается типа парамагнетика, то, вообще говоря, он может быть любым, но мы ограничимся здесь простым случаем нормального парамагнетика, т. е. такого парамагнетика с чисто спиновым магнетизмом, для которого в равновесии справедливы закон Кюри

$$M = C \Theta H \quad (1)$$

и закон Ван-Флека

$$C_m = b \Theta^2 \quad (2)$$

здесь H и M напряженность приложенного поля и макроскопический магнитный момент, Θ обратная температура, C_m магнитная теплоемкость при постоянном намагничении, C и b константа Кюри и константа магнитной теплоемкости.

3. Парамагнетик такого типа оказывается удобным рассматривать как совокупность двух взаимодействующих между собой систем: спин-системы и решетки; спин-система находится под воздействием приложенного магнитного поля, решетка—под воздействием окружающей парамагнитный образец среды, которую мы будем считать термостатом. Такое выделение спин-системы и решетки как двух подсистем парамагнетика, соответствующее выделению двух групп свойств парамагнетика и характеризующих эти свойства величин: магнитных и немагнитных, впервые было явно использовано в [2], хотя по существу имелось в виду уже в [1]. Иногда может оказаться нужным считать спин-систему в свою очередь состоящей из нескольких частей с разными свойствами (например, при наличии в парамагнетике спинов разных сортов), однако мы будем иметь здесь в виду только случай, когда в этом нет необходимости.

4. Парамагнетик, в котором происходят те или иные релаксационные явления, проходит через неравновесные состояния. Возможны разные типы этой неравновесности: равновесие может отсутствовать внутри спин-системы, внутри решетки, между спин-системой и решеткой, между решеткой и термостатом. Сначала было учтено только отсутствие равновесия между спин-системой и решеткой (спин-решеточная релаксация) [2]. Основной идеей дальнейшего развития теории (см. [5]) был учет также и отсутствия равновесия внутри спин-системы (спин-спиновая релаксация); некоторые случаи отсутствия равновесия внутри решетки тоже были рассмотрены, но мы будем здесь считать решетку находящейся в равновесии внутри себя и с термостатом.

5. Таким образом, рассматриваемая система у нас это спин-система, а ее внешние объекты — приложенное поле и решетка, которая является для спин-системы термостатом. Рассматривая состояния, вообще говоря, неравновесные, проходимые спин-системой, мы будем использовать понятия и методы термодинамики. Это можно считать справедливым в принятом нами приближении слабой неравновесности (см. п. 2). Нужно, однако, подчеркнуть, что термодинамические величины, которыми мы будем пользоваться, должны быть определены так, чтобы они имели смысл не только для равновесных состояний; в частности, это относится к температуре. Такое введение термодинамических величин возможно; вопрос этот обсужден в литературе, посвященной неравновесным процессам, но мы его здесь не затрагиваем.

6. Теперь сформулируем нашу задачу: нужно найти уравнения, позволяющие при заданной зависимости от времени напряженности $H(t)$ приложенного магнитного поля найти закон изменения со временем макроскопического магнитного момента M .

7. Начнем с краткого изложения первой феноменологической работы в этой области — работы Казимира и Дю Пре [2]. Учитывается только спин-решеточная релаксация: спин-система проходит через равновесные состояния, но между ней и решеткой равновесия нет. На основании (1) имеем:

$$\dot{M} - C(\Theta \dot{H} + \dot{\Theta} H) = 0, \quad (3)$$

где $\Theta(t)$ обратная температура спин-системы. Требуется еще одно уравнение, так как в (3) входит $\Theta(t)$. Для получения этого уравнения пишется соотношение

$$dv = \delta Q + H \cdot dM, \quad (4)$$

где v некоторая термодинамическая характеристика спин-системы и δQ тепло, получаемое спин-системой от решетки. Соотношение (4) может быть получено так (ср. также [5], где, впрочем, была использована неудачная терминология). В соответствии со смыслом выделения спин-системы и решетки определим их макроскопические энергии E и E_0 как магнитную и немагнитную части макроскопической энергии парамагнетика. Рассмотрим систему, образуемую веществом и полем (включая приложенное поле) внутри границ парамагнитного образца. Пусть E есть макроскопическая энергия этой системы, имеем:

$$E = E + E_0 + E_f, \quad (5)$$

где $E_f = (8\pi)^{-1} V H^2$ энергия приложенного поля (V объем парамагнетика). Как известно, первый закон термодинамики для рассматриваемой системы имеет вид:

$$dE = \delta Q_{\text{терм}} + (4\pi)^{-1} V \vec{H} \cdot d\vec{B}, \quad (6)$$

где $\delta Q_{\text{терм}}$ — тепло, получаемое системой от термостата, \vec{H} и \vec{B} макроскопическая магнитная напряженность и магнитная индукция внутри парамагнетика (предполагается, что достаточно далеко от парамагнетика поле практически отсутствует). Величина $dE_0 - \delta Q_{\text{терм}}$ есть та часть изменения макроскопической энергии решетки, которая обязана не только взаимодействию решетки со спин-системой; так как это взаимодействие тепловое (т. е. реализуемое через посредство теплового движения в решетке), то для тепла, получаемого спин-системой от решетки, имеем:

$$\delta Q = -(dE_0 - \delta Q_{\text{терм}}). \quad (7)$$

из (5) — (7) получается

$$d\varepsilon = \delta Q - \vec{M} \cdot d\vec{B} \quad (8)$$

$$\varepsilon \equiv E + E_f - (8\pi)^{-1} V \vec{B}^2 \quad (9)$$

Внутри парамагнетика допустима замена \vec{B} на \vec{H} , после которой (9) и (8) дают первый закон термодинамики для спин-системы:

$$dE = \delta Q - \vec{M} d\vec{H}, \quad (10)$$

из которого и получается (4) для величины

$$v \equiv E + \vec{H} \cdot \vec{M}. \quad (11)$$

Для δQ принимается выражение, пропорциональное разности обратных температур Θ и Θ_0 спин-системы и решетки:

$$\delta Q = \alpha (\Theta - \Theta_0) dt. \quad (12)$$

Обычные термодинамические вычисления легко приводят к выражению для v :

$$v = -b\Theta, \quad (13)$$

после чего из (4) — (6) получается уравнение

$$\Theta + b^{-1} \vec{H} \cdot \vec{M} = -\alpha_1 (\Theta - \Theta_0) \quad (14)$$

с $\alpha_1 = ab^{-1}$

8. Уравнения (3) и (14) являются основными в излагаемой теории. Рассмотрим два примера их использования для обсуждения конкретных вопросов спин-решеточной релаксации. Для $H = \{O, O, H\}$, $H = \text{const}$ должно быть $M = \{O, O, M(t)\}$ (так как спин-система проходит через равновесные состояния), и если $\Theta(0) \neq \Theta_0$, $M(0) \neq C\Theta_0 H$, то уравнения (3) и (14) дают экспоненциальную релаксацию M и Θ с временем релаксации

$$\tau = (1 + q) \alpha_1^{-1}, \quad (15)$$

где $q = (H/H_i)^2$, $H_i = (b/c)^{1/2}$ (величина H_i называется обычно константой внутреннего поля). Для

$$H = H_0 + H_1 e^{i\omega t} \quad (16)$$

$H_1 \parallel H_0$ в стационарном режиме получается дифференциальная комплексная восприимчивость дебаевского вида с тем же временем релаксации (15).

9. Перейдем теперь к совместному рассмотрению спин-спиновой и спин-решеточной релаксаций. Первая попытка такого рода была сделана Блохом в 1946 г. [6]. Для $H = H_0 + \vec{\gamma}(t)$ с $H_0 = \{O, O, H_0\}$ (например, для H из (16) с $H_0 = \{O, O, H_0\}$) при произвольной взаимной ориентации H_1 и H_0 уравнение Блоха имеет вид:

$$\dot{M} = \gamma(M \times H) - T_2^{-1}(M_x \vec{i} + M_y \vec{j}) - T_1^{-1}(M_z - C\Theta H_0) \vec{k}. \quad (17)$$

обозначения обычные. Хорошо известно, что в большом количестве случаев уравнение Блоха оказалось полезным для теоретического обсуждения экспериментальных данных в области электронного и ядерного парамагнитного резонанса. С другой стороны, известно также, что есть много случаев, когда для такого обсуждения уравнение Блоха не годится. Были предложены модификации уравнения Блоха: уравнение

$$\dot{M} = \gamma(M \times H) - T'^{-1}(M - C\Theta_0 H) \quad (18)$$

с одним временем релаксации и уравнение

$$\dot{M} = \gamma(M \times H) - T_2^{-1}H^{-2}[H \times (M \times H)] - T_1^{-1}H^{-2}[H \cdot (M - C\Theta_0 H)]H \quad (19)$$

с двумя временами релаксации; для $T_1 = T_2 = T'$ (19) принимает вид (18). Существенное отличие (19) и (18) от (17) состоит в замене H_0 на H в релаксационных членах. Уравнение (18) хорошо известно; что касается уравнения (19), то его можно найти в книге Пейка [7] в несколько отличном виде без указания на способ его получения. Оказалось, что уравнения (18) и (19) применимы в ряде таких случаев, в которых уравнение (17) не пригодно. Однако у всех уравнений (17) — (19) имеется общий

недостаток: в них не учитывается возможность одного из типов отсутствия равновесия в парамагнетике, а именно, неравновесности, характеризуемой неравенством температур спин-системы и решетки. Теория, свободная от этого недостатка, была предложена в 1948 г. автором (см. литературу в [5]). Мы изложим сейчас основные положения последнего варианта этой теории.

10. Нашей целью является совместный учет отсутствия равновесия внутри спин-системы (спин-спиновая релаксация) и между спин-системой и решеткой (спин-решеточная релаксация). Есть две величины, характеризующие эти два типа неравновесности: $M - C\Theta H$ и $\Theta - \Theta_0$. Имея в виду построение теории в приближении слабой неравновесности (см. п. 2), мы пишем релаксационную часть выражения для \dot{M} в следующем виде:

$$-\vec{z}(M - C\Theta H) - \vec{z}(\Theta - \Theta_0). \quad (20)$$

Так как единственным выделенным направлением является направленный H , то из соображений симметрии следует, что

$$\vec{z} = \lambda \vec{H} \quad (21)$$

и в системе координат с осью z , направленной по H ,

$$\vec{z} = \begin{pmatrix} z_2 & 0 & 0 \\ 0 & z_2 & 0 \\ 0 & 0 & z_1 \end{pmatrix} \quad (22)$$

Что касается динамической части выражения для \dot{M} , то хорошо известные соображения приводят к $\gamma(M \times H)$. Таким образом, воспользовавшись тем фактом, что в упомянутой выше системе координат

$$(M - C\Theta H)_{||} = H^{-2} [H \cdot (M - C\Theta H)] H, \quad (M - C\Theta H)_{\perp} = H^{-2} [H \times (M \times H)] \quad (23)$$

где значки $||$ и \perp обозначают составляющие вектора $M - C\Theta H$ на ось z и плоскость xy , мы получаем первое основное уравнение:

$$\dot{M} = \gamma(M \times H) - [\tau_1^{-1} H^{-2} [H \cdot (M - C\Theta H)] + \alpha_2 C (\Theta - \Theta_0)] M - \tau_2^{-1} H^{-2} [H \times (M \times H)] \quad (24)$$

С $\tau_1 \equiv z_1^{-1}$, $\tau_2 \equiv z_2^{-1}$, $\alpha_2 = c^{-1}\lambda$. При $\Theta = \Theta_0$ это уравнение переходит в (19).

11. Другое уравнение, нужное потому, что в (24) входит $\Theta(t)$, может быть получено следующим образом. Из (6) следует, что для систем, для которых (6) написано, в качестве равновесных термодинамических координат могут быть взяты B и энтропия \tilde{S} этой системы. Приме-

что неравновесные термодинамические координаты рассматриваемой системы можно получить, присоединив к \mathbf{B} и \tilde{S} энтропию S спин-системы и M . При таком выборе координат имеем для $E = E(B, \tilde{S}, S, M)$:

$$\partial E / \partial B = (4\pi)^{-1} V \vec{H} = (4\pi)^{-1} V B - M, \quad (25)$$

откуда $E = (8\pi)^{-1} V B^2 - BM + W(\tilde{S}, S, M^2)$. Раскладывая W по степеням M^2 , ограничиваясь линейным приближением (для парамагнетика это естественно) и переходя от переменных \tilde{S} и S к S_0 и S , где S_0 энтропия решетки (так что $\tilde{S} = S + S_0$), получаем:

$$E = U(S_0, S) + (8\pi)^{-1} V B^2 - B \cdot M + (2z)^{-1} M^2, \quad (26)$$

здесь z есть характеристика спин-системы — равновесная магнитная восприимчивость по отношению к B (так как условие равновесия $\partial E / \partial M = 0$ дает $M = z B$), поэтому S_0 не должно входить в z и $z = z(S)$. Заменяя внутри парамагнетика B на H и z на восприимчивость χ по отношению к H и сравнивая получающееся при этом из (26) выражение с (5), находим $E = u(S) - H \cdot M + [2\chi(S)]^{-1} M^2$, (27) где $u \equiv U - E_0$. Согласно [10], величины H и S могут быть равновесными термодинамическими координатами спин-системы. Мы примем, что в качестве ее неравновесных термодинамических координат можно взять H, S, M , так что для $E = E(H, S, M)$ имеем $\partial E / \partial S = T$, где T температура спин-системы. Дифференцируя (27), получаем

$$dE = T dS - M dH + (\chi^{-1} M - H) dM. \quad (28)$$

Переходя от переменных H, S, M к H, T, M (согласно (1), при этом переходе должно оказаться $\chi = CT^{-1}$), находим выражение для дифференциала свободной энергии $F \equiv E - T \cdot S$:

$$dF = -SdT - M dH + (C^{-1} T M - H) dM. \quad (29)$$

Из (29) для $S = S(H, T, M)$ получается:

$$\partial S / \partial H = 0, \quad \partial S / \partial M = -C^{-1} M. \quad (30)$$

Введем обозначение:

$$T \frac{\partial S}{\partial T} \equiv C^*, \quad (31)$$

для равновесия имеем: $(\partial / \partial T) S(T, M) = (\partial / \partial T) S[T, H(T, M), M]$, что дает с учетом (30) и (2):

$$C_{\text{равн}}^* = b\theta^2. \quad (32)$$

Теперь при помощи (30) и (31) находим

$$\dot{S} = - (C^* \Theta^{-1} \dot{\Theta} + C^{-1} M \cdot \dot{M}).$$

В приближении слабой неравновесности, учитя (32) и (1), получаем

$$\dot{S} = - b \Theta_0 (\dot{\Theta} + b^{-1} H \cdot \dot{M}). \quad (33)$$

С другой стороны, в том же приближении

$$\dot{S} = \Theta_0 (\delta Q / dt) \quad (34)$$

действительно, для интересующих нас явлений естественно принять $dS = \Theta \delta Q + \gamma \cdot \delta M$, где γ некоторая макроскопическая величина, характеризующая спин-систему, исчезающая при равновесном процессе откуда и получается (34) в приближении слабой неравновесности. Что касается δQ , то мы получим выражение для него, добавив к правой части (12) „перекрестный“ член

$$\vec{\xi} \cdot (M - C\Theta H) dt, \quad (35)$$

аналогичный «перекрестному» члену $-\alpha(\Theta - \Theta_0)$ в (20). Из соображений симметрии должно быть

$$\vec{\xi} = \mu \vec{H} \quad (36)$$

(ср. (21)); таким образом,

$$\delta Q = \alpha(\Theta - \Theta_0) dt + \mu H (M - C\Theta H) dt. \quad (37)$$

Теперь (33), (34), (37) дают второе основное уравнение. На основании теоремы Онзагера, воспользовавшись результатами, полученными в [8], можно показать, что

$$\mu = \alpha_2 \quad (38)$$

после чего второе основное уравнение принимает вид:

$$\dot{\Theta} + b^{-1} H \dot{M} = - \alpha_1 (\Theta - \Theta_0) - \alpha_2 b^{-1} H (M - C\Theta H) \quad (39)$$

с α_1 из (14).

12. При помощи основных уравнений (24) и (39) можно решать различные задачи парамагнитной релаксации. Рассмотрим сначала «частную релаксацию» намагниченности, т. е. движение M в постоянном поле H . Для $H = \{0, 0, H\}$, $H = \text{const}$ и произвольных начальных условий для M и Θ получаются следующие результаты. Изменения M_x , M_y (поперечная релаксация), с одной стороны, и M_z (продольная релаксация)

и Θ , с другой, взаимно независимы. Поперечная релаксация экспоненциальная с временем релаксации τ_2 . Продольная релаксация в общем случае не является экспоненциальной: для M_z и Θ получаются суммы двух экспоненциальных функций времени с временами релаксации, сложным образом зависящими от τ_1 , α_1 , α_2 . Представляют интерес некоторые частные случаи: изотермический ($\Theta = \Theta_0$), когда релаксация M_z экспоненциальная с временем релаксации τ_1 ; адиабатический ($\alpha_1 = 0$, $\alpha_2 = 0$) — релаксация M_z тоже экспоненциальная, но с временем релаксации

$$\tau_1^* = \tau_1(1 + q)^{-1} = \tau_1(1 - F), \quad (40)$$

где q было введено после (15) и $F = (1 + q^{-1})^{-1}$; случай «равновесной» релаксации, рассмотренный в п. 8. С другой стороны, для $q \ll 1$ (слабые поля) релаксация всегда экспоненциальная с τ_1 ; для $q \gg 1$ (сильные поля) ситуация не простая, но при α_2 достаточно малом релаксация становится практически экспоненциальной с временем релаксации, близким к τ из (15). Таким образом, имеются следующие времена релаксации: поперечное τ_2 ; продольные: изотермическое τ_1 , адиабатическое τ_1^* , равновесное τ . В рамках феноменологического рассмотрения нет оснований называть некоторые из этих времен релаксации спин-решеточными, а другие спин-спиновыми. Заметим, что для поперечной релаксации уравнения Блоха (17)–(19) дают те же результаты, что и наши уравнения (24) и (39), но для продольной релаксации такого совпадения, вообще говоря, нет (оно имеет место только в изотермическом случае или в случае слабых полей).

Что касается стационарного режима в поле вида (16), то для $H_0 = (0, 0, H_0)$ при произвольной относительной ориентации H_1 и H_0 из уравнений (24) и (39) можно получить тензор дифференциальной комплексной восприимчивости. Для случая, когда в (24) и (39) можно пренебречь «перекрестными» членами, этот тензор приведен в [5]. Его «поперечные» и «гирационные» компоненты, т. е. компоненты, определяющие поглощение в перпендикулярных полях ($H_1 + H_0$) и магнитооптические эффекты, таковы же, как соответствующие компоненты тензора, который может быть получен из уравнений Блоха (первоначального уравнения или одного из модифицированных в зависимости от обстоятельств, см. [9]), «продольная» же компонента, определяющая поглощение в параллельных полях ($H_1 \parallel H_0$), совсем другая (согласно первоначальному уравнению Блоха, эта компонента равна нулю, а из модифицированных уравнений Блоха для нее получается дебаевское выражение).

13. Вопрос об использовании излагаемой теории для интерпретации экспериментальных данных по магнитному резонансу и магнитной релаксации обсужден в обзоре [5]. К сказанному там можно добавить, что наблюдаемое иногда на опыте резонансное поглощение в параллельных полях может быть, по-видимому, объяснено параметрическим резонансом, который появляется в теории, если в основных уравнениях учесть члены, содержащие произведение переменных частей намагниченности и напряженности приложенного поля.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Waller. Z. F. Phys., 79, 370, 1932.
2. H. B. Casimir, F. K. Du Pré. Physica, 5, 507, 1938.
3. B. Robertson. Phys. Rev., 144, 151, 1966.
4. B. Robertson. Phys. Rev., 153, 391, 1967.
5. И. Г. Шапошников, Радиоспектроскопия, З. (Труды ЕНИ ПГУ, т. 11, в. 4), 129, 1966.
6. F. Bloch. Phys. Rev., 70, 460, 1946.
7. Дж. Пейк. Парамагнитный резонанс. «Мир», 1965.
8. Г. Р. Хуцишвили. ЖЭТФ, 29, 329, 1955.
9. G. Shaposhnikov, Proc. XIV th Colloque Ampere (North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1967), p. 850.