

О НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПРОТОННОЙ РЕЛАКСАЦИИ И ДИНАМИЧЕСКОМ ОХЛАЖДЕНИИ ЯДЕР В ПРОПАНОДИОЛЕ С ПРИМЕСЬЮ Cr^{V}

Л.Л.Буишвили*, Ю.Ф.Киселев, Н.П.Фокина*

Экспериментальное и теоретическое исследование динамического охлаждения (ДО) протонов и их релаксации в пропандиоле с примесью Cr^{V} приводит к выводу о том, что в процессе ДО происходит тепловое смешивание протонов с резервуаром локальных полей (РЛП) ионов Cr^{V} через связь протонов с диполь-дипольным резервуаром этих ионов. Различная скорость создания положительной и отрицательной усиленной ядерной поляризации объясняется тем, что теплоемкость РЛП в данном случае зависит от знака его температуры. При относительно высоких температурах протонная релаксация к решетке может быть объяснена непосредственной релаксацией с участием фононов. При сверхнизких температурах протонная релаксация объясняется совместным действием Id -связи через электронные спин-волновые возбуждения и посторонней релаксацией с участием двухуровневых систем.

Работа выполнена в Лаборатории сверхвысоких энергий ОИЯИ и Тбилисском государственном университете им. И.Джавахишвили.

On Low-Temperature Proton Relaxation and Dynamic Cooling of Nuclei in Propanediol with a Cr^{V} Admixture

L.L.Buishvili, Yu.F.Kiselev, N.P.Fokina

The experimental and theoretical study of dynamic cooling (DC) of protons and their relaxation in propanediol with a Cr^{V} admixture leads to a conclusion that during DC protons are thermally mixed with the reservoir of local fields (RLF) of Cr^{V} ions through the coupling of protons with the dipole-dipole reservoir of these ions. The difference in the formation velocity of positive and negative intense polarization is due to the fact that the RLF heat capacity depends on its temperature sign in this case. At relatively high temperatures the proton relaxation to the lattice can be explained by the direct phonon-involving relaxation. At very low temperatures the proton relaxation is explained by the joint action of the Id -coupling through electron spin-wave excitations and by alien relaxation involving two-level systems.

The investigation has been performed at the Laboratory of Particle Physics, JINR and at the Dzhavakhishvili State University (Tbilisi).

*Тбилисский государственный университет им. И.Джавахишвили

Возможность достижения высокой степени поляризации протонов в замороженных двойных спиртах с примесью парамагнитного комплексного иона Cr^{V} позволяет использовать эти образцы как поляризованные мишени в ядерной физике. В отличие от обычных мишеней, в^{/1/} были использованы «замороженные» мишени, вещество которых после достижения высокой степени поляризации охлаждается до температуры ниже 0,1 К. Возможность «замораживания» неравновесной поляризации обусловлена значительным возрастанием времени спин-решеточной релаксации протонов при сверхнизких температурах. В силу вышесказанного исследование динамической поляризации ядер и их релаксации в пропандиоле представляет значительный интерес.

Проведенные в работах^{/2,3/} измерения времени протонной релаксации обнаружили расхождение теории с экспериментом в области сверхнизких температур ($T < 0,1$ К), а именно, стандартная теория релаксации ядер через парамагнитную примесь^{/4/} предсказывает возрастание времени релаксации при таких температурах до астрономических величин, в то время как эксперимент дает конечное время протонной релаксации*. Для выяснения этих вопросов в данной работе предпринято экспериментальное и теоретическое изучение протонной динамической поляризации и релаксации в пропандиоле с концентрацией Cr^{V} $1,6 + 1,8 \cdot 10^{20}$ сп/см³ при низких и сверхнизких температурах (0,04 + 2 К) в широком диапазоне постоянных магнитных полей (2 + 26 кГс). Измерения проводились на установке, описанной в^{/1/}. Для достижения высокой протонной поляризации использовался эффект динамического охлаждения (ДО)^{/8,9/}, т.е. путем нерезонансного насыщения ЭПР ионов Cr^{V} охлаждался электронный диполь-дипольный резервуар (ЭДДР), при этом поляризация протонов становилась гораздо больше равновесной благодаря тепловому контакту их зеэмановской подсистемы с ЭДДР. При исследовании процесса поляризации протонов обнаружено^{/1/}, что достижение отрицательной поляризации требует меньшего уровня СВЧ-мощности, обеспечивающей охлаждение ЭДДР, чем достижение одинакового по модулю значения положительной поляризации. «Время накачки» отрицательной поляризации было меньше, чем «время накачки» положительной поляризации.

Измерение времени протонной релаксации проводилось по спаду усиленного после ДО сигнала ЯМР. При сверхнизких температурах протонная релаксация изучалась следующим образом: сначала при температуре $T = 0,3$ К достигалась усиленная ядерная поляризация,

* Аналогичная ситуация наблюдалась и в^{/5,6/} для ^{19}F в CaF_2 , а также в^{/7/} для ^{169}Tm в TmES .

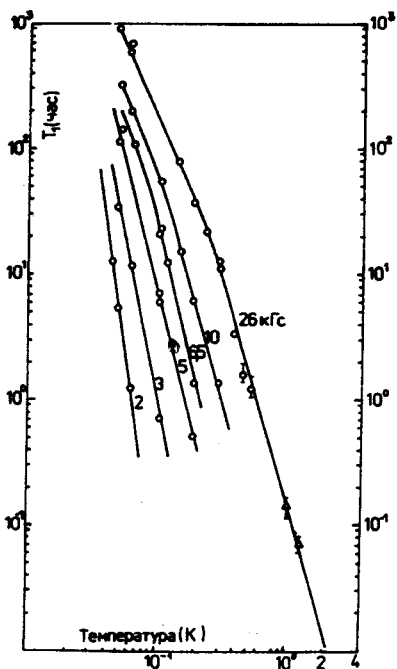
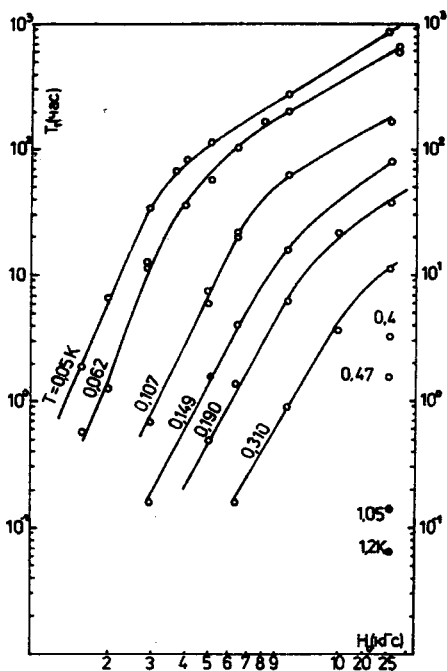


Рис. 2. Экспериментальная зависимость T_1 протонов 1-2-пропандиола с примесью Cr^{V} от H_0 . Обозначения те же, что на рис. 1

Рис.1. Экспериментальная зависимость T_1 протонов 1-2-пропандиола с примесью Cr^{V} от температуры. На графиках: \circ - данные, полученные на рефрижераторе растворения ^3He в ^4He ; Δ , \bullet - на испарительном рефрижераторе ^4He



затем СВЧ-поле отключалось, температура камеры растворения ^3He в ^4He понижалась ниже 0,1 К, после чего измерялось время релаксации ядерной намагниченности. Промежутки между измерениями достигали нескольких суток. Во время измерения резонансная частота протонов путем изменения постоянного магнитного поля H_0 уводилась от частоты Q -метра, чтобы исключить радиочастотное затухание поляризации измеряемого сигнала.

Сравнение данных по релаксации протонов, у которых начальная поляризация имеет различные знаки, показывает, что при $T < 50$ мК отрицательная протонная поляризация релаксирует с большей скоростью, чем положительная. Результаты измерений времени релаксации T_1 по двум точкам начального участка спада намагниченности от исходной поляризации, приблизительно равной +70%, представлены на рис.1,2. Из рисунков видно, что при достаточно больших значениях отношения H_0/T , превышающих

≈ 90 кГц/К, что соответствует значению равновесной электронной поляризации p_L , отвечающей неравенству $(1 - p_L^2) < 10^{-5}$, ход температурной и полевой зависимости T_1 замедляется (аналогичная закономерность наблюдалась и в работах^{2,3/}.

Теория. Основные уравнения для области «малых H_0/T », динамическое охлаждение ядер

Возможность ДО протонов и дейтронов в замороженных двойных спиртах, а также возможность теплового смешивания этих двух сортов ядер^{3/} свидетельствует об их связи с ЭДДР. С другой стороны, значения расстройек СВЧ-поля, соответствующие максимальной протонной поляризации, имеют порядок корня квадратного из второго момента неоднородно уширенной (НУ) линии ЭПР. Этот факт позволяет считать, что в процессе теплового смешивания ядер с ЭДДР внутри этой линии успевает пройти эффективная кросс-релаксация, приводящая к объединению ЭДДР с разностными подсистемами^{9/} в единый резервуар локальных полей (РЛП)^{10/}. Поскольку ДО происходит в области полей и температур, где экспериментальные результаты хорошо объясняются стандартным механизмом теплового смешивания ядер с РЛП, обусловленным частью сверхтонкого взаимодействия $J_{IS}^{\pm Z}$ вида $V_{i\alpha}^{\pm Z} I_{\alpha}^{\pm} S_i^Z$, то при рассмотрении ДО и протонной релаксации в решетку при относительно малых H_0/T будем исходить из этого механизма, но примем во внимание следующее обстоятельство. ДО осуществляется при относительно высоких температурах решетки $T = \beta_L^{-1}$ (принимая $\hbar = K_B = 1$), когда $\omega_I \beta_L \ll 1$, где $\omega_I = \gamma_I H_0$ - ядерная резонансная частота*. Однако т.к. в процессе ДО достигалось сильное охлаждение РЛП и высокая степень ядерной поляризации, соответствующие высоким обратным температурам РЛП и ядер β и β_I , и экспериментально наблюдалась асимметрия некоторых процессов относительно знака температуры, то можно предположить, что эта асимметрия вызвана низкотемпературными эффектами. Исходя из этого, нам представляется, что при теоретическом описании ДО нельзя применять высокотемпературное приближение (ВТП) по отношению к ядерной зеемановской подсистеме (ЯЗП) и РЛП. Поэтому выведем уравнения, описываю-

*Отметим, что модуль электронной равновесной поляризации при этом близок к 1 ($|p_L| \approx 1$).

щие тепловое смешивание β и β_I , обусловленное $\mathcal{H}_{IS}^{\pm Z}$, и их релаксацию в решетку без ВТП по ядрам и РЛП. Будем исходить из следующего гамильтониана:

$$\mathcal{H}_0 = \omega_S S^Z - \omega_I I^Z + \mathcal{H}_{LF}; \quad \mathcal{H}' = \mathcal{H}_{IS}^{\pm Z} + \mathcal{H}_{SL};$$

$$\mathcal{H}_{LF} = \sum_i \Delta_i S_i^Z + \mathcal{H}'_d; \quad \Delta_i = \omega_i - \omega_S;$$

где ω_S - частота центра тяжести линии ЭПР, ω_i - резонансная частота электронного спина, находящегося в i -м узле решетки, \mathcal{H}'_d представляет собой секулярную часть электронного диполь-дипольного взаимодействия. Возмущение \mathcal{H}' состоит из части СТВ

$$\mathcal{H}_{IS}^{\pm Z} = \frac{1}{2} \sum_{i\alpha} (V_{i\alpha}^{+Z} I_\alpha^+ + V_{i\alpha}^{-Z} I_\alpha^-) S_i^Z \quad (1)$$

и электронного спин-решеточного взаимодействия

$$\mathcal{H}_{SL} = \frac{1}{2} \sum_{jn} (S_j^+ L_n^- + S_j^- L_n^-).$$

С помощью этого гамильтониана методом неравновесного статистического оператора Зубарева^[11] была получена следующая система уравнений для β_I и β в случае произвольного значения ядерного спина (имея в виду ДО не только протонов, но и дейтронов, а также других сортов ядер) и электронного спина, равного 1/2 (случай иона Cr^{V}):

$$\frac{d\beta_I}{dt} = -\frac{N_I \omega_I}{2} \frac{\langle I_\alpha^+ I_\alpha^- \rangle + \langle I_\alpha^- I_\alpha^+ \rangle}{C_I} \frac{1}{T_{Id}} \left(\text{th} \frac{\omega_I \beta_I}{2} - \tilde{p}_I \right) -$$

$$- \left(\frac{dp_I}{d\beta_I} \right)^{-1} \frac{p_I - p_{IL}}{T_{IL}};$$

$$\frac{d\beta}{dt} = \frac{N_I \omega_I}{2} \frac{\langle I_\alpha^+ I_\alpha^- \rangle + \langle I_\alpha^- I_\alpha^+ \rangle}{C_{LF}} \frac{1}{T_{Id}} \left(\text{th} \frac{\omega_I \beta_I}{2} - \tilde{p}_I \right) -$$

$$- \frac{N_S}{2C_{LF}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{(\omega - \omega_S)}{\tau(\omega)} \left\{ \text{th} \frac{\omega_S \beta_S + (\omega - \omega_S) \beta}{2} - \text{th} \frac{\omega \beta_L}{2} \right\} g(\omega - \omega_S), \quad (2)$$

где N_I и N_S - число ядерных и электронных спинов соответственно, $p_I = B_I(Ix)$ - ядерная поляризация,

$$B_I(Ix) = \frac{(2I+1)}{2I} \operatorname{cth} \frac{2I+1}{2} x - \frac{1}{2I} \operatorname{cth} \frac{x}{2}$$

- функция Бриллюэна, $x = \omega_I \beta_I$;

$$\langle I_\alpha^+ I_\alpha^- \rangle + \langle I_\alpha^- I_\alpha^+ \rangle = 2I \left\{ I + 1 - IB_I^2(Ix) - \frac{d\beta_I(Ix)}{dx} \right\} ;$$

$$\tilde{p}_I = J_I^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \operatorname{th} \frac{\omega\beta}{2} f_{\alpha\alpha}^{+-}(\omega_I - \omega) \varphi_{ii}^{ZZ}(\omega) ;$$

$$J_I = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f_{\alpha\alpha}^{+-}(\omega_I - \omega) \varphi_{ii}^{ZZ}(\omega) ;$$

$$f_{\alpha\alpha}^{+-}(\Omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\langle I_\alpha^+(t) I_\alpha^- \rangle + \langle I_\alpha^- I_\alpha^+(t) \rangle}{\langle I_\alpha^+ I_\alpha^- \rangle - \langle I_\alpha^- I_\alpha^+ \rangle} e^{i\Omega t} dt ;$$

$$\varphi_{ii}^{ZZ}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\langle \delta S_i^Z(t) \delta S_i^Z \rangle + \langle \delta S_i^Z \delta S_i^Z(t) \rangle}{2 \langle (\delta S_i^Z)^2 \rangle} e^{i\omega t} dt ,$$

где $\delta S_i^Z = S_i^Z - \langle S_i^Z \rangle$, корреляция оператора S_i^Z обусловлена взаимодействием H_d' . Значения J_I и \tilde{p}_I зависят от соотношения между временами τ_C и T_2 , где τ_C - время корреляции z-компоненты электронного спина, T_2 - время ядерной спин-спиновой релаксации. Как видно из (2), Id-связь стремится уравнивать значения $\operatorname{th}(\omega_I \beta_I / 2)$ и \tilde{p}_I . С другой стороны, прослеживая эволюцию значений обратных температур протонов и дейтронов в этандиоле с примесью Cr^V в процессе ДО, авторы^{/3/} обнаружили, что эти обратные температуры увеличивались, оставаясь все время равными друг другу. Таким образом, быстро устанавливается равенство $\beta_I = \beta$, т.е. $\operatorname{th}(\omega_I \beta_I / 2) = \operatorname{th}(\omega_I \beta / 2)$. Следовательно, $\tilde{p}_I = \operatorname{th}(\omega_I \beta / 2)$. Такой результат получается из общей формулы для \tilde{p}_I , если $\tau_C \ll T_2$. Тогда $J_I \cong \varphi_{ii}^{ZZ}(\omega_I)$, $\tilde{p}_I = \operatorname{th}(\omega_I \beta / 2)$. Таким образом, указанные эксперименты свидетельствуют о том, что в условиях работы^{/3/} в этандиоле с примесью Cr^V выполняется соотношение $\tau_C \ll T_2$, однако в целях общности рассмотрения далее в уравнениях оставляем общее выражение для \tilde{p}_I .

Связь ядер с РЛП характеризуется величиной

$$\frac{1}{T_{Id}} = \frac{\pi(1-p^2)}{4} f |V^{+Z}|^2 J_I,$$

где $p = -\text{th}(\omega \beta_S / 2)$ - электронная поляризация,

$$|V^{+Z}|^2 = N_I^{-1} \sum_{i\alpha} |V_{i\alpha}^{+Z}|^2,$$

суммирование идет по всем узлам решетки, доступным для ионов Cr^V , f - их разбавление. Далее, T_{IL} - время ядерной релаксации в решетку, не связанной с РЛП (о ней будет сказано ниже);

$$\frac{1}{\tau(\omega)} = \frac{3\bar{\alpha}\omega^3}{4\pi(\bar{u})^3} \text{cth}(\omega\beta_L/2)$$

- скорость релаксации электронной зеэмановской подсистемы (ЭЗП) к фононам частоты ω , находящимся в равновесии с решеткой ($\bar{\alpha}$ - константа спин-фононного взаимодействия, \bar{u} - средняя скорость фононов); $g(\omega - \omega_S)$ - форма НУ линии ЭПР. Теплоемкость ЯЗП равна

$$C_I = N_I \omega_I^2 I \left(\frac{dB_I(Ix)}{dx} \right).$$

Учитывая наблюдаемую в^{3/} асимметрию линии ЭПР с отрицательным третьим моментом (рис. III.2), теплоемкость РЛП $C_{LF} = -\partial \mathcal{H}_{LF} / \partial \beta$ следует вычислять до третьего момента включительно, что даст

$$C_{LF} \cong \frac{N_S}{4} (1-p^2) (M_2^{\text{HY}} + \beta p M_3^{\text{HY}}). \quad (3)$$

При вычислении (3) учитывалось, что второй момент НУ уширенной линии ЭПР $M_2^{\text{HY}} \gg \omega_d^2$, где ω_d - средний квант взаимодействия \mathcal{H}'_d , поэтому вклад ЭДДР в теплоемкость РЛП пренебрежимо мал, однако ЭДДР играет важную роль в создании корреляции z-компоненты индивидуального электронного спина, что с участием СТВ обеспечивает релаксацию ядер к РЛП. Принимая во внимание,

что $p < 0$ и $M_3^{\text{HY}} < 0$, из (3) видно, что теплоемкость РЛП при отрицательном значении его, температуры меньше, чем при положительном. Рассмотрим, к каким особенностям процесса ДО ядер приведет эта асимметрия. Для теоретического изучения ДО уравнение для β следует дополнить членом, описывающим действие СВЧ-поля (накачку), а саму систему (2) - уравнением для обратной температуры ЭЗП. Полученная система уравнений содержит целый ряд нелинейных членов, однако, ограничиваясь качественным исследованием влияния на ДО асимметрии теплоемкости РЛП, линеаризуем эти уравнения, оставляя нелинейность только в члене $M_2^* = M_2^{\text{HY}} + \beta p M_3^{\text{HY}}$. Тогда при стационарной нерезонансной накачке (расстройка СВЧ-поля относительно центра линии ЭПР $\Delta \neq 0$) имеем

$$\left(\frac{\beta}{\beta_L}\right)_{CT} = \{2W\omega_S\Delta + K\}Z^{-1}, \quad (4)$$

$$\left(\frac{\beta_I}{\beta_L}\right)_{CT} = \left\{2W \frac{\omega_S\Delta}{1 + T_{Id}/T_{IL}} + K\right\}Z^{-1}, \quad (5)$$

$$K = (2WT_{SL} + 1) \left(\frac{1}{T_{Id}T_{dL}} + \frac{1}{T_{IL}T_{dL}} + \frac{1}{T_{dI}T_{IL}} \right) M_2^* T_I,$$

$$Z = 2W \left(\Delta^2 + \frac{T_{SL}}{T_{dL}} M_2^* + \frac{T_{SL}T_I}{T_{dI}T_{IL}} M_2^* \right) + \left(\frac{1}{T_d T_{IL}} + \frac{1}{T_{Id} T_{dL}} \right) T_I M_2^*,$$

$$\frac{1}{T_I} = \frac{1}{T_{Id}} + \frac{1}{T_{IL}},$$

где W - вероятность переходов под действием СВЧ-поля. Как видно из (3)-(5), при воздействии СВЧ-поля с расстройкой, обеспечивающей $\beta < 0$, РЛП и, соответственно, ЯЗП охлаждается сильнее ($|\beta/\beta_L|_{CT}$ и $|\beta_I/\beta_L|_{CT}$ больше), чем при расстройке, обеспечивающей $\beta > 0$. Иначе говоря, для достижения отрицательной неравновесной поляризации ядер требуется меньший уровень СВЧ-мощности, чем для достижения одинакового по модулю значения

положительной поляризации, что и наблюдалось в эксперименте^{/1/}. Установление стационарных значений (4), (5) происходит по трем экспонентам, причем эффективное «время накачки» должно увеличиваться с ростом выражения $\{(1 + \Delta^2/M_2^*)2W\}^{-1}$, т.е. «время накачки» отрицательной усиленной ядерной поляризации оказывается меньше, чем для положительной поляризации, что согласуется с экспериментальными данными. Таким образом, асимметрия НУ линии ЭПР, охваченной эффективной кросс-релаксацией, при низких температурах вызывает асимметрию процесса ДО по отношению к знаку достигаемой ядерной поляризации.

Протонная релаксация при низких и сверхнизких температурах

Рассмотрим сначала протонную релаксацию в области малых H_0/T . Так как в этой области полей и температур ДО хорошо описывается стандартным механизмом релаксации ядер через парамагнитную примесь, то для описания релаксации к решетке в этих условиях также используем уравнения (2). Как свидетельствуют экспериментальные данные^{/3/}, в процессе протонной релаксации ЭЗП находится в равновесии с решеткой, поэтому примем в (2) $p = p_L$, а также для упрощения уравнений разложим подынтегральное выражение во втором члене уравнения для β по $(\omega - \omega_S)\beta$ и ограничимся членом с M_3^{HY} . Поскольку время ядерной релаксации измерялось по спаду ядерной намагниченности, пропорциональной поляризации, перейдем к p_I и \tilde{p}_I (здесь и далее индекс I обозначает протоны). В результате получим:

$$\begin{aligned} \frac{dp_I}{dt} &= -\frac{p_I - \tilde{p}_I}{T_{Id0}} - \frac{p_I - p_{IL}}{T_{IL0}}, \\ \frac{d\tilde{p}_I}{dt} &= \frac{2N_I\omega_I(d\tilde{p}_I/d\beta)}{N_S(1 - p_L^2)(M_2^{\text{HY}} + \beta p_L M_3^{\text{HY}})} \frac{(p_I - \tilde{p}_I)}{T_{Id0}} - \\ &- \frac{1}{\tau_0} \frac{M_2^{\text{HY}} + (\beta_L + \beta)p_L M_3^{\text{HY}}/2}{M_2^{\text{HY}} + \beta p_L M_3^{\text{HY}}} \frac{d\tilde{p}_I}{d\beta} (\beta - \beta_L), \end{aligned} \quad (6)$$

где

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{3\alpha\omega_S^3}{4\pi(u)^3} \operatorname{cth} \frac{\omega\beta_L}{2}; \quad p_L = -\operatorname{th} \frac{\omega_S\beta_L}{2}; \quad (7)$$

$$\frac{1}{T_{Id0}} = \frac{\pi(1-p_L^2)}{4} f |V^{+Z}|^2 J_I.$$

Динамика ядерной релаксации к решетке через третью подсистему (в данном случае РЛП) зависит, как известно^{3,4/}, от того, на каком участке имеется узкое горло. При относительно малых H_0/T узкое горло находится на участке РЛП - решетка (дипольное узкое горло - ДУГ), экспериментальным доказательством чему может служить: а) возможность теплового смешивания протонов и дейтронов в этандиоле при отключенном СВЧ-поле; б) одинаковая скорость их релаксации к решетке после смешивания^{3/}. Поэтому можно считать, что после смешивания p_I и \tilde{p}_I со скоростью

$$\frac{2N_I\omega_I(d\tilde{p}_I/d\beta)}{(1-p_L^2)N_S(M_2^{\text{HY}} + \beta p_L M_3^{\text{HY}})T_{Id0}},$$

происходит более медленная их релаксация в решетку со скоростью

$$\frac{1}{T_{ILO}} + \frac{N_S(1-p_L^2)(M_2^{\text{HY}} + (\beta_L + \beta)p_L M_3^{\text{HY}}/2)}{N_I \omega_I^2 \tau_0}, \quad (8)$$

которая определяет T_I . При малых H_0/T вид T_{ILO}^{-1} совпадает с (7) с тем отличием, что время корреляции S_I^Z в J_I определяется электронным спин-решеточным взаимодействием ($\tau_C = \tau_0$).

Так как обычно $\omega_I \gg \tau_0^{-1}$, то J_I можно в данном случае оценить как

$$J_I \cong \frac{\tau_0}{\pi} \frac{1}{1 + \omega_I^2 \tau_0^2} \cong \frac{1}{\pi \omega_I^2 \tau_0}.$$

Учитывая, что для крамеровских дублетов $\tau_0^{-1} \propto H_0^5/p_L$, получаем

$$T_1^{-1} \propto f \frac{(1 - p_L^2)}{p_L} \frac{\{|V+Z|^2 + M_2^{\text{HY}} + (\beta_L + \beta)p_L M_3^{\text{HY}}/2\}}{\omega_I^2} H_0^5.$$

Температурная зависимость этого выражения согласуется с более крутой частью экспериментальной температурной зависимости в случае сильных полей (рис.1).

По мере увеличения H_0/T релаксация протонов со скоростью (8) должна практически «заморозиться». В эксперименте же наблюдается конечное время релаксации, поэтому следует ожидать, что при сверхнизких температурах вступает в силу другой механизм релаксации с более медленной температурной зависимостью. При $T < 0,05$ К, кроме того, появляется асимметрия в релаксации положительной и отрицательной неравновесной ядерной поляризации. Зависимость от начальных условий характерна для многоэкспоненциальной релаксации с мало отличающимися величинами скоростей^{/12/}, поэтому предположим, что при сверхнизких температурах нет ДУГ, и релаксация протонов через РЛП в решетку имеет двухэкспоненциальный характер с показателями экспонент одного порядка. Учтем, что при сверхнизких температурах в парамагнетике появляются низкотемпературные возбуждения, благодаря связи с которыми может происходить релаксация ядер к РЛП и их посторонняя релаксация в решетку. Связь ядер с ЭДДР может быть обусловлена двухмагنونной релаксацией, вызванной взаимодействием ядер с электронными спиновыми волнами, аналогично тому, как эта связь обуславливает релаксацию ядер в решетку в ферромагнитном кристалле^{/13/}. Из результатов^{/13/} следует, что скорость такой релаксации приблизительно пропорциональна квадрату температуры, что гораздо слабее зависимости (8), поэтому этот механизм связи может быть эффективным при сверхнизких температурах.

Постороннюю релаксацию ядер в решетку при сверхнизких температурах можно объяснить подключением дополнительного канала релаксации - через двухуровневые системы (ДУС), характерные для стеклообразных веществ, каковыми являются замороженные двойные спирты. Этот канал релаксации подробно рассмотрен в^{/14/}, поэтому здесь приведем лишь исходные положения и основные результаты*. В основе модели ДУС в диэлектрических стеклах лежит предположение, что в них имеются атомы или группы атомов, которые могут находиться с почти одинаковой вероятностью в двух эквивалентных

*Отметим, что сосуществование магненов и ДУС в одном веществе возможно. В частности, это показано в работах^{/15,16/}.

положениях. Этот факт описывается введением псевдоспина l , с помощью которого константы СТВ $V_{i\alpha}$ можно записать в виде

$$V_{i\alpha} = \frac{\gamma_I \gamma_S}{(r_{i\alpha} + \delta l_i^Z)^3} f(\theta, \varphi),$$

где $r_{i\alpha}$ - расстояние между ядерным спином и парамагнитным ионом, δ - расстояние между двумя эквивалентными положениями туннелирующих атомов, $f(\theta, \varphi)$ - известные угловые функции. Поскольку переходы между уровнями ДУС модулируют константы СТВ, возникает новый канал ядерной релаксации через парамагнитные центры. При низких температурах (когда и правомерно описание туннельных уровней атомов введением ДУС) эффективными оказываются два механизма ядерной релаксации с участием ДУС: а) флуктуирующие «локальные поля» ДУС имеют фурье-компоненту на ядерной частоте и индуцируют ядерный переход; б) прямой процесс обмена энергией между ядерными спинами и ДУС. Суммирование по параметрам ДУС приводит к тому, что первый механизм дает пропорциональную температуре решетки скорость ядерной релаксации, а второй механизм не зависит от T :

$$T_{IL}^{-1} = \frac{9\delta^2}{8r_0^2} Z_0 \left(\frac{\gamma_I \gamma_S}{r_0^3} \right)^2 \frac{1}{|f^{+Z}(\theta, \varphi)|^2} \frac{N_S}{N_I} \frac{n(\epsilon)}{N_I} \left(\ln \frac{\epsilon_{\max} \tau_{\text{дус}}}{e\Delta_0(1 + \omega_I^2 \tau_{\text{дус}}^2)} + \frac{\pi}{4} \right), \quad (9)$$

где r_0 - среднее расстояние между ядром и парамагнитным ионом, Z_0 - число ядер, ближайших к иону, $\tau_{\text{дус}}$ - время корреляции z -компоненты псевдоспина, ϵ_{\max} - максимальная энергия ДУС. Плотность распределения концентрации ДУС ($N_{\text{д}}$) по энергии $n(\epsilon) = N_{\text{д}}/\epsilon_{\max}$ является постоянной величиной, поэтому при достаточной концентрации ДУС их число на ядерной частоте может быть гораздо больше соответствующего числа фононов. Так как, кроме того, выражение (9) не содержит множителя $(1 - p_I^2)$, то релаксация с участием ДУС может быть гораздо эффективнее релаксации с участием фононов. При $\omega_I^2 \tau_{\text{дус}}^2 \gg 1$ из (9) имеем, что скорость ядерной релаксации через ДУС имеет следующую температурную и полевую зависимость:

$$T_{IL}^{-1} \propto T/H_0^2 + (\text{член, не зависящий от } T \text{ и } H_0). \quad (10)$$

Допустим, что вышеописанную релаксацию ядер через низкотемпературные возбуждения можно представить в виде

$$\frac{dp_I}{dt} = -\frac{p_I - \tilde{p}_I}{T_{Id}} - \frac{p_I - p_{IL}}{T_{IL}},$$

$$\frac{d\tilde{p}_I}{dt} = -\frac{\tilde{p}_I - p_I}{T_{dI}} - \frac{\tilde{p}_I - p_L}{\tau_0}; \quad \frac{1}{T_{dI}} = \frac{C_I}{C_{LF}T_{Id}},$$

где T_{Id}^{-1} - скорость двухмагнитной релаксации ядер к РЛП, T_{IL}^{-1} - скорость релаксации ядер к решетке через ДУС. Для получения качественных результатов релаксация РЛП к решетке представлена в линеаризованном виде. Предположим, что при релаксации p_I через \tilde{p}_I к p_{IL} ни на одном из двух релаксационных участков нет узкого горла. Тогда релаксация описывается двумя экспонентами $\exp(\lambda_+ t)$ и $\exp(\lambda_- t)$, где λ_{\pm} определяются выражением

$$\lambda_{\pm} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{T_d} + \frac{1}{T_I} \right) \pm \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{1}{T_d} - \frac{1}{T_I} \right)^2 + \frac{4}{T_{Id}T_{dI}} \right\}^{1/2},$$

где $1/T_d = 1/T_{dI} + 1/\tau_0$; $1/T_I = 1/T_{Id} + 1/T_{IL}$.

Попытаемся сначала понять качественный факт, заключающийся в том, что время спада положительной усиленной поляризации T_1^+ больше времени спада отрицательной поляризации T_1^- . Для этого вычислим измеряемую по двум точкам спада намагниченности скорость релаксации

$$T_1^{-1} = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{(p_I)_{t_1} - p_{IL}}{(p_I)_{t_2} - p_{IL}}, \quad (11)$$

где $(p_I)_{1,2}$ - значения p_I в моменты времени $t_{1,2}$. Подставляя их явные значения, имеем

$$T_1^{-1} = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{(p_I(0)a + b)e^{-\lambda+t_1} - (p_I(0)c + d)e^{-\lambda-t_1}}{(p_I(0)a + b)e^{-\lambda+t_2} - (p_I(0)c + d)e^{-\lambda-t_2}}, \quad (12)$$

где

$$a = \lambda_- - \frac{1}{T_I}; \quad b = \frac{\tilde{p}_I(0)}{T_{Id}} + p_{IL} \left(\frac{1}{T_{IL}} - \lambda_- \right);$$

$$c = \lambda_+ - \frac{1}{T_I}; \quad d = \frac{\tilde{p}_I(0)}{T_{Id}} + p_{IL} \left(\frac{1}{T_{IL}} - \lambda_+ \right).$$

Сравнивая значения (12) в двух случаях начальных условий:

$$1) \tilde{p}_I(0) = \tilde{p}_I^+ > p_{IL}; \quad p_I(0) = p_I^+ > p_{IL} \quad \text{и} \quad 2) \tilde{p}_I(0) = -\tilde{p}_I^+; \quad p_I(0) = -p_I^+,$$

получаем, что для выполнения неравенства $(T_1^-)^{-1} > (T_1^+)^{-1}$ достаточно, чтобы выполнялось соотношение $\tilde{p}_I^+ > p_I^+$, которое автоматически следует из (4), (5). Таким образом, отрицательная поляризация релаксирует быстрее положительной в случае, когда выравнивание величин p_I и \tilde{p}_I в процессе ДО не прошло до конца. Так как при наличии ДУГ, когда $\lambda_+ \gg \lambda_-$, эффект зависимости времени релаксации, измеряемого по двум точкам спада намагниченности, от начальных условий не должен наблюдаться, то для оценки величин T_1^+ и T_1^- примем, что $\alpha = (\lambda_+ - \lambda_-)t_{1,2} \ll 1$. Тогда, разлагая (12) в ряд по α с точностью до первого порядка (при этом необходимо положить $p_I(0) - p_{IL} \neq 0$), получаем

$$T_1^{-1} \cong \frac{1}{T_{IL}} - \frac{\tilde{p}_I(0) - p_I(0)}{p_I(0) - p_{IL}} \frac{1}{T_{Id}}. \quad (13)$$

Эта формула применима, когда выполняется условие

$$\frac{\tilde{p}_I(0) - p_I(0)}{p_I(0) - p_{IL}} < \frac{T_{Id}}{T_{IL}},$$

которое следует из (4), (5) автоматически и описывает отмеченную выше асимметрию скоростей релаксации* T_1^+ и T_1^- .

* Аналогичное поведение должно быть свойственно любой многоэкспоненциальной релаксации ядер с участием РЛП (или ЭДДР) после ДО. Так как мы не располагаем экспериментальным свидетельством двухэкспоненциальности релаксации протонов при сверхнизких температурах, то можем однозначно заключить, что эта релаксация является неоднородноэкспоненциальной, а вышеприведенные вычисления рассматривать как модельные.

При высокой степени поляризации ядер ($|p_I(0)| \gg p_{IL}$), очевидно, доминирующую роль играет первый член (13), в качестве которого выступает скорость релаксации (10). В экспериментах при сверхнизких температурах наблюдалось

$$T_1^{-1} \propto T^{2,5}$$

(более пологие участки графиков рис.1), т.е. температурная зависимость сильнее, чем даваемая (10). Возможно, это объясняется вкладом второго члена (13), пропорционального квадрату температуры. Зависимость от H_0 неплохо передает ход экспериментальных точек, если постоянный член в (10) будет примерно равен 2000 часам. Отметим, что связь ядер с ДУС в принципе не может обеспечить усиления поляризации ядер.

Заключение

Таким образом, проведенное в данной и предыдущих работах исследование ДО и протонной релаксации в пропандиоле с примесью Cr^V позволяет сделать следующие выводы.

1) Процесс ДО обусловлен взаимодействием ядерных спинов с РЛП через их связь с ЭДДР.

Различная скорость создания положительной и отрицательной усиленной ядерной поляризации методом ДО объясняется тем, что вследствие асимметричности неоднородно уширенной линии ЭПР ионов Cr^V теплоемкость РЛП зависит от знака его температуры.

2) Различие в скоростях релаксации положительной и отрицательной ядерных поляризаций при сверхнизких температурах может быть объяснено двухэкспоненциальным характером ядерной релаксации с мало отличающимися скоростями и влиянием начальных условий на измеряемое время релаксации.

3) Более крутая часть экспериментальной температурной зависимости времени ядерной релаксации может быть объяснена непосредственной релаксацией с участием фононов, а более пологая - совместным действием Id -связи через электронные спин-волновые возбуждения и посторонней релаксацией с участием ДУС.

4) Обобщая все выше приведенные рассуждения, можно записать теоретический ход температурной и полевой зависимости ядерной релаксации в пропандиоле с примесью Cr^V в виде

$$T_1^{-1} = A \frac{1 - p_L^2}{p_L} H_0^3 + B \frac{T}{H^2} - C \frac{\tilde{p}_I(0) - p_I(0)}{p_I - p_{IL}} T^2 + D,$$

где A, B, C, D - постоянные коэффициенты. Указанная зависимость неплохо согласуется с экспериментом.

Литература

1. Борисов Н.С. и др. - ПТЭ, 1978, вып.2, с.32.
2. de Boer W., Niinikoski T.O. - Nucl. Instrum. and Methods, 1974, 114, p. 495.
3. de Boer W. - Dynamic Orientation of Nuclei at Low Temperatures, CERN, 74-11, Geneva, 1974.
4. Абрагам А., Гольдман М. - Ядерный магнетизм: порядок и беспорядок. М.: Мир, 1984.
5. Kuhns P.L. et al. - Phys. Rev. B, 1987, 35, p. 4591.
6. Waugh J.C. et al. - Bull. Magn. Res., 1989, 11, p. 97.
7. Володин А.В. и др. - IX летн. Школа АМПЕР (Новосибирск, 1987): Тез. докл., с. 165.
8. Wenckebach W.Th. et al. - Phys. Rep. C, 1974, 14, p. 182.
9. Ацаркин В.А. - Динамическая поляризация ядер в твердых диэлектриках. М.: Наука, 1980.
10. Clough S., Scott C.A. - Proc. Phys. Soc. Ser. 2, 1968, 1, p.919.
11. Зубарев Д.Н. - Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971.
12. Bacon F. et al. - Phys. Rev. B, 1972, 5, p. 2397.
13. Mitchell A.H. - J. Chem. Phys., 1957, 27, p. 17.
14. Buishvili L.L. et al. - Physica, 1991, 168 B, p. 205.
15. Continentino Mucio A. - Journal of Physics C (solid state physics), 1981, 14, p. 3527.
16. Малеев С.В., Скрыбин Ю.Н. - ЖЭТФ, 1982, 83, 1(7), с. 380.

Рукопись поступила 11 ноября 1991 года.