

曾经在几种类型的小型试验装置上进行过几分钟短时间和 200 小时长时间连续发电试验, 发电功率由数千瓦至数百千瓦。某些主要技术指标已接近和赶上世界同类机组的水平。但就总体水平说, 还存在相当的差距。现在这一课题已列入国家重点科研项目。1978 年 9 月, 国家科委召开了全国磁流体发电会议, 对这项研究工作, 制定了规划。在完成预定计划后, 将开始进行中、大型规模的试验研究。

参 考 文 献

- [1] S. Chapman, T. G. Cowling, The mathematical theory of non-uniform gases, (1953), 319.
- [2] R. Rosa, 磁流体发电, 科学出版社, (1975), 11.
- [3] T. J. M. Boyd, J. J. Sanderson, 等离子体动力学, 科学出版社, (1977), 2, 111, 129.
- [4] T. G. Cowling, Magnetohydrodynamics, (1957), 6.

顺 磁 弛 豫

林 乔 源

(中国科学院武汉物理研究所)

顺磁弛豫研究与顺磁共振研究紧密相关, 它们在物理、化学、生物等方面得到了广泛的应用。它们可用于发现过渡族离子、半导体中的杂质与缺陷、离子精细结构、物质结构等; 以及了解金属与半导体中电子交换的性质、金属导电的性质等; 还可用于器件的研究, 如微波低噪声放大器(脉塞)以及光激光器(莱塞)。

本文将对顺磁弛豫的基本概念和主要机制作简单介绍。

一、弛豫概念与线形线宽

在物理学中, 一个物理系统由不平衡状态达到平衡状态的过程, 或者在某一条件下是平衡状态, 后随条件改变而又重新达到新的平衡状态的过程, 叫做弛豫过程。通常认为弛豫过程是按指数律($e^{-t/T}$)进行的, 指数函数中的特征时间 T 为弛豫时间。 T 是用来表征弛豫过程快慢的物理量。

任何共振吸收谱线的形状, 简称线形。以横坐标为磁场 H (或频率 ν , 二者是一样的, 因二者之间只差一个常数因子旋磁比 γ) 而以吸收强度为纵坐标, 这样得到吸收曲线 $f(H)$ 或 $f(\nu)$, 它的形状称之为线形, 如图 1 所示。吸收线两个斜率 $\frac{df(H)}{dH}$ 最大点之间的距离 δH , 有时称之为吸收线的宽度, 简称线宽。这是线宽的一种计算方法。另外一种方法, 是取吸收强度为最大吸收的一半的两点之间的距离 ΔH , 叫做线宽。这两种计算方法的结果, 是有差别的。对于 Lorentz 型线形, $\Delta H = 1.73\delta H$; 而对于 Gauss 型线形,

$$\Delta H = 1.26\delta H.$$

谱线的线宽 ΔH 或 $\Delta \nu$ 与弛豫时间 T 成倒数关

系:

$$\gamma \Delta H = \Delta \nu = \frac{1}{T},$$

线形与弛豫机制有关。

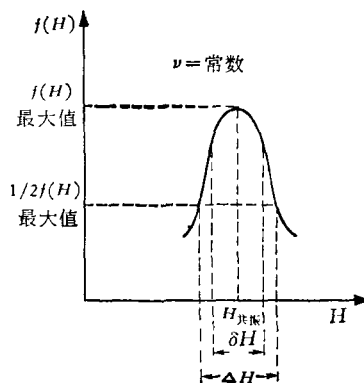


图 1 线形与线宽示意图

二、宏观理论(布洛赫方程)

1946 年, 布洛赫^[3]针对核磁弛豫, 给出了没有零场分裂的顺磁与核磁共振的经典的唯象方程。

在没有弛豫时, 磁矩运动方程为

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H}_0), \quad (1)$$

其中, \mathbf{M} 为宏观磁矩; \mathbf{H}_0 为直流磁场; γ 称旋磁比, 即磁矩 μ 和角动量 $S\hbar$ 的比值。

考虑到周围物质的相互作用, 布洛赫引进了相应的阻尼项, 上式化为

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma[\mathbf{M} \times \mathbf{H}_0]_x - \frac{M_x}{T_2}, \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma[\mathbf{M} \times \mathbf{H}_0]_y - \frac{M_y}{T_2}, \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma[\mathbf{M} \times \mathbf{H}_0]_z - \frac{M_z - M_0}{T_1}, \end{aligned} \quad (2)$$

(2)式称为布洛赫方程。其中 $M_0 = x_0 H_0$, x_0 为静磁化率。(2)式右端第一项描述 \mathbf{M} 绕 \mathbf{H}_0 进动,第二项描述 \mathbf{M} 经历弛豫过程。为了单独考虑弛豫作用,我们可以单独写出由于弛豫过程而引起的 \mathbf{M} 的变化规律,于是有

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= -\frac{M_x}{T_2}, \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\frac{M_y}{T_2}, \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\frac{M_z - M_0}{T_1}, \end{aligned} \quad (3)$$

式中 T_2 代表 x - y 面上的磁矩 M_x, y 以指数形式衰减到零的弛豫时间,称为横向弛豫时间; T_1 代表 M_z 以指数形式趋向平衡值的弛豫时间,称为纵向弛豫时间。 T_1 与吸收高频场能量的能力有关, T_2 则对吸收线的宽度有重要的影响。不考虑饱和效应时,吸收线的宽度主要由 T_2 决定。

三、顺磁弛豫的机制

自旋-晶格相互作用与自旋-自旋相互作用,都影响顺磁共振吸收线的宽度和吸收线的形状。我们分别用自旋-晶格弛豫时间 T_l 与自旋-自旋弛豫时间 T_s 来表征这两项作用。 T_l, T_s 与线宽的关系满足下式(对于一些比较复杂的情况,它是不严格的):

$$\begin{aligned} \gamma \Delta H &= \Delta \nu, \\ &= \frac{1}{T}, \\ &= \frac{1}{T_l} + \frac{1}{T_s}. \end{aligned} \quad (4)$$

于是有

$$\Delta \nu = \Delta \nu_l + \Delta \nu_s, \quad (5)$$

即

$$\Delta H = \Delta H_l + \Delta H_s, \quad (6)$$

或

$$\delta H = \delta H_l + \delta H_s. \quad (7)$$

线宽 ΔH 或 δH 单位为高斯。

早在 1932 年, Waller^[1] 使用矩的方法计算了自旋-自旋相互作用,同时还研究了自旋-晶格弛豫并提出了弛豫机构。接着 Gorter^[2] 提出了顺磁弛豫测量的低频方法, Casimir 和 Dupre 建立了弛豫过程的热力学描述, Bloch^[3] 针对核磁弛豫建立了弛豫的唯

象理论,这就为弛豫研究奠定了经典的理论基础。随着顺磁共振的研究与应用, Bloembergen^[4] 等人针对量子放大器中的弛豫过程进行了探讨,并提出了交叉弛豫的理论。到了七十年代, Levy^[5] 进一步研究了自旋-晶格弛豫的绝热量子理论, Sauerbmann^[6] 提出了纵向磁弛豫的量子统计理论。近几年来,与顺磁共振的研究一样,顺磁弛豫的研究没有多大的进展。但由于低温技术与激光技术的广泛应用,今后将会给顺磁弛豫研究带来新的前途。

下面对几种顺磁弛豫的机制分别作些介绍。

四、自旋-晶格弛豫

模仿玻尔兹曼分布,可写出粒子分布的方程

$$N_2 = N_1 e^{-h\nu_{12}/kT_s}, \quad (8)$$

其中 T_s 称自旋温度。

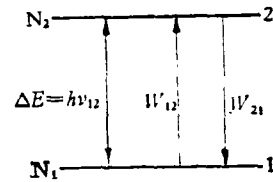


图2 粒子分布与跃迁示意图

当系统处于不平衡状态时,从高能级 2 跃迁至低能级 1 的跃迁几率 W_{21} 大于从低能级 1 跃迁至高能级 2 的跃迁几率 W_{12} , 即 $W_{21} > W_{12}$, 当系统到达平衡时, 仍有 $W_{21} > W_{12}$. 于是, 我们有可能用跃迁几率的倒数

$\frac{1}{W_{21}}$ 来描述粒子停留在能级 2 的时间, 写成 $\frac{1}{W_{21}} \propto$

粒子在能级 2 的寿命; 用 T_l 记其寿命, 有 $\frac{1}{W_{21}} \propto T_l$.

可见, 跃迁几率 W_{21} 大, 弛豫时间 T_l 便短; 跃迁几率 W_{21} 小, 弛豫时间 T_l 便长。这意味着, 在弛豫时间 T_l 短的物质中, 跃迁几率大, 自旋与晶格能量交换作用强, 速度快, 自旋系统的热失散大。而在 T_l 长的物质中, 自旋系统好像是绝热似的。

关于晶格对自旋的作用方式, Waller^[1] 指出:

(1) 直接过程(共振过程)

满足共振条件的声子 $h\nu = E_k - E_k$ 使自旋由 $E_k \rightarrow E_k$, 这过程称共振过程。

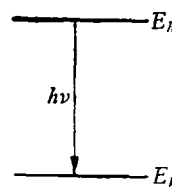


图3 直接过程示意图

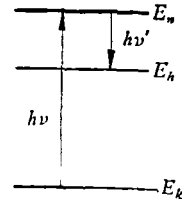


图4 间接过程示意图

(2) 间接过程(喇曼过程)

自旋系统吸收了一个晶格声子 $h\nu$, 而放出了另外一个声子 $h\nu'$, 满足 $h(\nu - \nu') = E_k - E_{k'}$.

我们把直接过程自旋-晶格弛豫时间记为 T'_i , 间接过程自旋-晶格弛豫时间记为 T''_i , 于是有

$$\frac{1}{T_i} = \frac{1}{T'_i} + \frac{1}{T''_i}. \quad (9)$$

T_i 与温度及物质结构有关, 且温度仍然是通过物质结构起作用.

关于自旋-晶格弛豫的可能机制, 简单介绍如下:

(1) 晶格振动可能是通过自旋-自旋相互起作用, 即晶格振动使一个自旋对另一个自旋的磁场起变化, 以致引起跃迁. 由于 Waller^[1] 提出的这一机制所预言的弛豫时间与实验不符, 一般已予否定.

(2) 晶格振动使晶格电场的分裂变化, 引起自旋跃迁.

(3) 晶格振动通过自旋-轨道耦合起作用, 使自旋跃迁.

上述 (2)、(3) Van-Vleck-Kronig^[7-8] 机制, 在高温(液态空气温度以上)是与实验符合的, 低温则不符, 后来出现了“瓶颈效应”^[9].

五、自旋-自旋弛豫

每一个自旋都会受到它的磁性邻居的影响, 起因于邻居影响的这个磁场称为局部磁场; 记第 i 个自旋所在处的局部磁场为 H_i . 在自旋系统处于无序状态时, $H_i = 0$. 在直流磁场 H_0 作用下, 则自旋的序化运动将导致 $H_i \neq 0$. 如图 5, 我们可把 H_i 看成两部份的合成, 即平行于 H_0 的 $H_{i\parallel}$ 与垂直于 H_0 的 $H_{i\perp}$. $H_{i\parallel}$ 与 $H_{i\perp}$ 是第 i 个自旋它所受到的局部磁场, 它们的大

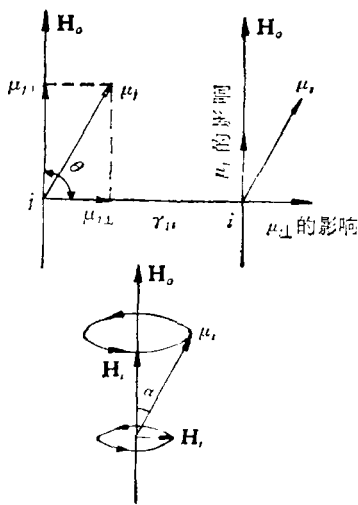


图 5 局部磁场示意图

小为

$$\begin{aligned} H_{i\parallel} &= \sum_j \mu_{j\parallel} \text{ 的影响} \\ &= \sum_j \frac{-\mu_{j\parallel}}{r_{ij}^3} (1 - 3\cos^2\theta), \\ H_{i\perp} &= \sum_j \mu_{j\perp} \text{ 的影响} \\ &= \sum_j \frac{\mu_{j\perp}}{r_{ij}^3} (1 - 3\sin^2\theta). \end{aligned} \quad (10)$$

它们对自旋 i 起着不同的作用. 平行分量 $H_{i\parallel}$ 使磁场由 H_0 变为 $H_0 + H_{i\parallel}$ ($H_{i\parallel}$ 对于不同的粒子是不同的), 因此造成进动频率的相差. $H_{i\perp}$ 则是一个旋转的高频分量, 当其频率与 i 粒子的进动频率相近时, $H_{i\perp}$ 的作用是使 μ_i 和 H_0 之间的夹角 α 变动; 因此 $H_{i\perp}$ 能引起跃迁.

$H_{i\parallel}$ 所造成的谱线加宽, 其量 $\Delta H \approx H_{i\parallel}$, 它相当于磁场不均匀, 而不属于弛豫作用. $H_{i\perp}$ 所引起的粒子跃迁, 则是自旋-自旋弛豫的主要机制. 它使自旋系统倾向于不同位相和频率, 缩短了自旋态的寿命. 所以自旋-自旋弛豫是横向弛豫, 而自旋-晶格弛豫是纵向弛豫.

实际上, 自旋-晶格弛豫时间 T_i , 是全部粒子的自旋-自旋与自旋-轨道的平行分量的合作用趋于平衡所需的时间. 因此有可能提出一个新的模型, 把自旋-晶格弛豫与自旋-自旋弛豫合并起来, 统一用“自旋状态”本身来表征物质的弛豫作用.

六、交叉弛豫

交叉弛豫是自旋-自旋弛豫的一种形式. 自旋系统能够存在一种能量重新分配而整个系统能量却基本不变的弛豫过程, 这就是交叉弛豫. 它首先由 Bloembergen^[4] 等人提出.

交叉弛豫可能有若干种方式:

(1) 在相近的两个吸收线(即 $h\nu_1$ 与 $h\nu_2$) 间, 有成对的跃迁; 一个吸收, 一个发射. 其方式如图 6 所示. 这些情况都有 $h\nu_1 \approx h\nu_2$.

(2) 相邻三个吸收线(即 $h\nu_A$, $h\nu_B$ 与 $h\nu_C$) 间, 发生跃迁的情况. 如图 7 所示. 这情况有

$$h\nu_A + h\nu_C = 2h\nu_B.$$

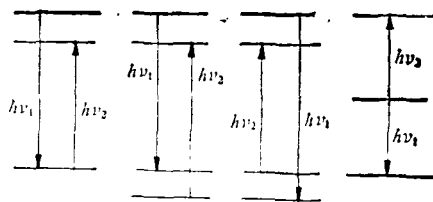


图 6 两个吸收线间交叉弛豫示意图

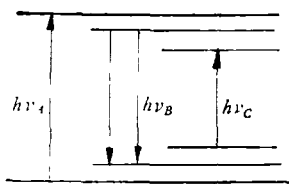


图7 三个吸收线间的交叉弛豫示意图

(3) 谐波交叉弛豫, 这情况相当于(1)的情况: 只是 $\nu_1 = n\nu_2$, 即 n 个低能量子与一个高 n 倍的量子等值交换式的同时跃迁。如图8所示。这情况有

$$h\nu_1 = nh\nu_2.$$

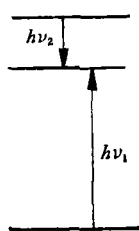


图8 谐波交叉弛豫示意图

由于交叉弛豫是自旋-自旋弛豫的一种形式, 因此交叉弛豫作用的大小与浓度有关。在高浓度时, 它的作用可能比晶格还大, 或者可相比拟。

当 $h\nu_1$ 与 $nh\nu_2$ 相差大但又未到达 n 倍时, 则交叉弛豫可以忽略。因此在实际工作中, 往往只要考虑少数一个或两个交叉弛豫作用就够了。当相差至 n 倍时, 只需考虑谐波交叉弛豫。已有不少实验证实交叉弛豫的存在, 如顺磁量子放大器中浓度 0.6% 的红宝石, 在液氮下不能看到负温度效应; 但在 77K 却能有效的放大与振荡。

~~~~~

(上接第 235 页)

域, 照片的下半部分是合成金刚石的区域, 两个区域有明显的分界, 镍区离子腐蚀图象呈小丘形, 金刚石区离子腐蚀图象呈沟壑形。图5是氟塑料的离子腐蚀的光学显微镜照片, 显示出塑料结构。图6是吉林陨石的透射电子显微镜照片, 显示陨石基体中包含有大小约 2000 埃的多边形颗粒夹杂物。图7是吉林陨石的透射电子显微镜照片, 照片中央的多角形斑是陨石基体中的夹杂物, 它的几个尖端都拖着一条尾巴, 照片左下方的一个圆形夹杂物也拖着一条尾巴。图8是高压合成金刚石的透射电子显微镜照片, 照片中的黑线是位错线, 黑点是夹杂物。图9是人的牙齿的透射电子显微镜照片, 显示了纤维结构。

综上所述, 由于目前的理论模型还是比较粗糙, 以及实验数值还不太精确和实验数据积累还不够充分; 因此, 要在现有的理论基础上进行修修补补的研究工作, 是不会有太大进展的。只有提出新的模型, 建立新的理论, 才有可能突破目前的研究现状, 把顺磁弛豫研究推向新的阶段。

低温顺磁弛豫与激光顺磁弛豫的研究, 可能还会出现较大的成效。

### 参 考 文 献

- [1] I. Waller, *Z. Physik*, **79**(1932), 370.
- [2] C. J. Gorter, *Physica*, **3**(1936), 995.
- [3] F. Bloch, *Phys. Rev.*, **70**(1946), 460.
- [4] N. Bloembergen, S. Shapiro, P. S. Pershan, J. O. Artman, *Phys. Rev.*, **114** (1959), 445.
- [5] J. Levy, *Phys. Rev. B(USA)*, **1**(1970), 4261.
- [6] G. Sauermaun, *Physica (Netherlands)*, **V. 66** (1973), 331.
- [7] R. de L. Krönig, *Physica*, **6**(1939), 33.
- [8] J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.*, **57**(1940), 426. 1052; **59**(1941), 724.
- [9] L. L. Buishvili, N. P. Goirgudze, *Theor. & Math. Phys. (USA)*, **12**(1972), 927; *Theor. & Mat. Fiz. (USSR)*, **12**(1972), 420.
- [10] J. Hervé, *Paramagnetic Resonance*, **2**(1963), 689.
- [11] S. Clément, *Rev. Phys. Appl. (France)*, **2**(1967), 97.
- [12] L. H. Hall, M. A. El-Sayed, *J. Chem. Phys. (USA)*, **54**(1971), 4958.
- [13] G. G. McDonald, J. S. Leigh, *J. Magn. Resonance (USA)*, **9**(1973), 358.
- [14] M. A. Brown, L. J. Challis, W. S. Moore, T. Yalcin, D. L. Waldorf, *J. Phys. C(GB)*, **6** (1973), 1063.

~~~~~

我们在工作中得到有色金属研究院、清华大学、中国科学院仪器厂、地质研究所、长春应用化学研究所、物理所工厂等单位的大力协助, 得到何寿安、孙帼显、何毅、曹传华等同志的热情帮助, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Max Paulus, *Microstructural Science*, **3**, Part A, New York, Elsevier, (1975), 453.
- [2] K. Hojou, et al., *Micron*, **8**(1977), 151.
- [3] A. H. Heuer, et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **42**(1971), 1177.
- [4] J. Franks, *Developments in Electron Microscopy and Analysis 1977*, The Institute of Physics, Bristol and London, 57.
- [5] A. M. Glaue, "Practical Methods in Electron Microscopy", Amsterdam, **1**, (1972).
- [6] D. W. Stevens, et al., *Microstructural Science*, **3**, Part A, New York, Elsevier, (1975), 319.